



Carburi di tipo MC in matrici a base di ferro: esplorare un percorso sostenibile per ridurre la dipendenza dal tungsteno

di T. Maurizi Enrici¹, O. Dedry², F. Scappin¹, A. Mertens², J.T. Tchuindjang²

¹Abra Iride Spa, Riese Pio X (TV)

²Metallic Materials Science (MMS), University of Liège, Liège, Belgio

ABSTRACT

Questo studio analizza il comportamento all'usura di nuovi compositi a base ferro rinforzati con carburi di tipo MC, sviluppati nell'ambito di una strategia di sostituzione del WC.

Quattro campioni sinterizzati sono stati testati tramite test pin-on-disc contro un controcorpo in Al_2O_3 in condizioni a secco. I risultati mostrano che i rinforzi in WC-Co portano al volume di usura più basso e al comportamento d'attrito più stabile, grazie all'efficace formazione di un tribostrato protettivo.

Al contrario, il campione rinforzato con MC ha mostrato una certa attività tribochimica e un buon legame tra i rinforzi e la matrice, ma ha sofferto di una microstruttura fragile e di un più elevato tasso di usura. L'ottimizzazione in corso delle materie prime e dei processi mira a migliorare le prestazioni dei sistemi a base di MC, mantenendone al contempo gli effetti di rinforzo benefici.

Parole chiave: carburi, utensili diamantati, sinterizzazione.

1. INTRODUZIONE

Il carburo di tungsteno (WC) è un materiale chiave, ampiamente utilizzato nella produzione di utensili diamantati e in molte altre applicazioni in cui è richiesta un'elevata resistenza, grazie alla sua eccezionale durezza, resistenza all'usura e robustezza meccanica [1, 2].

Negli utensili diamantati, queste proprietà rendono il WC un rinforzo ideale nei segmenti in cui sono incorporati i diamanti sintetici. Tipicamente, il WC è associato e utilizzato in combinazione con un legante a base cobalto (WC-Co), grazie all'eccellente bagnabilità del Co nei confronti delle particelle di WC durante la sinterizzazione e alla loro reciproca buona affinità chimica. Inoltre, la limitata solubilità di tungsteno e carbonio nel cobalto alle alte temperature favorisce la formazione di un legame metallurgico all'interfaccia tra i grani di WC e la matrice metallica di Co [2].

Durante l'applicazione, le particelle di WC svolgono un ruolo

MC carbides in Fe-based matrices: exploring a viable pathway for reducing tungsten dependence

by T. Maurizi Enrici¹, O. Dedry², F. Scappin¹, A. Mertens², J.T. Tchuindjang²

¹Abra Iride Spa, Riese Pio X (TV), Italy

²Metallic Materials Science (MMS), University of Liège, Liège, Belgium

ABSTRACT

This study investigates the wear behaviour of novel Fe-based composites reinforced with MC carbides, developed as part of a WC substitution strategy.

Four sintered samples were tested using pin-on-disc tribometry against Al_2O_3 counterbody under dry conditions.

Results show that WC-Co reinforcements provide the lowest worn volume and the most stable friction behaviour, due to effective tribolayer formation. In contrast, the MC-reinforced sample exhibited some tribochemical activity and a good bond between the reinforcements and the matrix, but suffered from a brittle microstructure and a higher wear rate.

Ongoing optimisation of raw materials and processing aims to

improve the performance of MC-based systems while maintaining their beneficial reinforcement effects.

Keywords: carbides, diamond tools, sintering.

1. INTRODUCTION

Tungsten carbide (WC) is a key material widely used in the manufacturing of diamond tools and many other applications where wear resistance is needed due to its exceptional hardness, wear resistance, and mechanical strength [1, 2].

In diamond tools, these properties make WC an ideal reinforcement in segments where synthetic diamond particles are embedded. Indeed, typically, WC is most commonly associated and

cruciale mantenendo l'integrità della matrice metallica in condizioni di alta pressione e temperatura. Come rinforzo secondario, infatti, contribuisce a distribuire il carico meccanico durante le operazioni di taglio, migliorando sia le prestazioni che la durata dell'utensile. Questo fenomeno, favorito dalle proprietà del WC, protegge i diamanti da un pull-out precoce e assicura un'usura stabile del legante, permettendo così un'esposizione continua del diamante [3].

Tuttavia, negli ultimi anni, la ricerca e lo sviluppo si sono concentrati sull'identificazione di alternative al WC. Infatti, la sua catena di approvvigionamento è esposta a rischi significativi che potrebbero influenzarne la disponibilità, il prezzo e la sostenibilità a lungo termine [4, 5].

La principale criticità risiede nella concentrazione geopolitica delle risorse di tungsteno, materia prima chiave per la produzione di WC. Oltre l'80% della fornitura globale di tungsteno proviene dalla Cina, che non solo domina l'estrazione mineraria, ma controlla anche gran parte della lavorazione a valle. Questa forte dipendenza da un'unica fonte introduce vulnerabilità, in particolare di fronte a restrizioni commerciali, quote di esportazione e dinamiche geopolitiche mutevoli [6, 7].

Inoltre, il tungsteno è classificato come materia prima critica dall'Unione Europea, dagli Stati Uniti e dal Giappone, a causa della sua elevata importanza economica e del rischio di interruzione della fornitura [8].

Queste preoccupazioni sono aggravate dalla crescente domanda globale, trainata da settori come aerospaziale, difesa, energie rinnovabili e manifattura avanzata. Le sfide ambientali e normative ostacolano ulteriormente lo sviluppo di fonti alternative al di fuori della Cina. L'estrazione e la raffinazione del tungsteno richiedono grandi investimenti e sono soggette a regolamentazioni ambientali rigorose, rendendo economicamente complessi nuovi progetti. Sebbene il riciclo del carburo di tungsteno sia una pratica in crescita, non è ancora in grado di compensare completamente il fabbisogno di materia prima vergine [5, 9].

Per mitigare questi rischi, industrie e governi stanno adottando strategie come la diversificazione delle fonti di approvvigionamento, l'aumento del riciclo, la sostituzione dei materiali, lo sviluppo di leganti alternativi (es. leghe a base ferro, nichel o rame) e rinforzi ceramici duri (es. VC, TaC, NbC, TiC), per sostituire o ridurre l'uso dei sistemi WC-Co [10-12].

Questo lavoro presenta i primi risultati di test d'usura su un sistema MC-Fe, dove X rappresenta un elemento fortemente carburigeno. Questo sistema è stato sviluppato congiuntamente da metallurgisti di Abra Iride e un fornitore di polveri. Per valutare il comportamento all'usura delle leghe testate e la qualità del legame metallurgico tra il carburo MC e la matrice metallica circostante, sono stati eseguiti test pin-on-disc e misurazioni con profilometro sui sistemi rinforzati e sulle matrici

used in combination with a cobalt binder (WC-Co) due to Co excellent wetting behaviour towards tungsten carbide particles during sintering, and their mutual good chemical affinity. Moreover, the limited solubility of tungsten and carbon in cobalt at elevated temperatures helps form a metallurgical bond at the interface between WC grains and the Co metal matrix [2]. WC plays a crucial role during application in maintaining the metal matrix integrity under high-pressure and high-temperature conditions. Indeed, as secondary reinforcement, it helps distribute the mechanical load during cutting operations, enhancing both tool performance and lifespan.

This phenomenon, enhanced by WC properties, protects the diamonds from premature pull-out while ensuring controlled wear of the bond material, which allows continuous diamond exposure [3]. Nonetheless, in recent years, research and development efforts have focused on finding alternatives to WC.

Indeed, its supply chain is exposed to significant risks that could impact availability, pricing, and long-term sustainability [4, 5].

The primary concern lies in the geopolitical concentration of tungsten resources, the key raw material in WC production.

Over 80% of global tungsten supply originates from China, which not only dominates mining but also controls much of the downstream processing. This heavy reliance on a single source introduces vulnerabilities, particularly in the face of trade restrictions, export quotas, and shifting geopolitical dynamics [6, 7].

In addition, tungsten is classified as a critical raw material by the European Union, the United States and Japan, due to its high economic importance and the potential for supply disruption [8]. These concerns are heightened by increasing global demand,

driven by sectors such as aerospace, defence, renewable energy, and advanced manufacturing.

Environmental and regulatory challenges further constrain the development of alternative sources outside China. Mining and refining tungsten is capital-intensive and subject to stringent environmental regulations, making new projects economically challenging. While recycling of tungsten carbide is a growing practice, it cannot yet fully offset the need for virgin raw materials [5, 9]. To mitigate these risks, industries and governments are pursuing strategies such as supply diversification, increased recycling, material substitution, and the development of alternative binders (e.g., iron, nickel, or copper-based alloys) and hard ceramic reinforcements (e.g., VC, TaC, NbC, TiC) to replace or reduce reliance on WC-Co systems partially [10-12].

This work presents the first wear test results of an MC-Fe system, where X corresponds to a strong carbide-forming element.

This system was jointly developed by metallurgists from Abra Iride and a powder supplier. To assess the wear behaviour of the tested alloys and the quality of the metallurgical bond between the MC and the surrounding matrix, pin-on-disc tests and profilometer measurements were performed on the reinforced systems and the parent metal matrices. Furthermore, scanning electron microscope (SEM) analyses were conducted on the samples reinforced by WC and MC.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Fabrication

This work considers four 30x20x7 mm sintered samples manufactured in a hot press at 800 °C with an isotherm of 240 s and



metalliche di base. Inoltre, sono state condotte analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) sui campioni rinforzati sia con WC che con MC.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Produzione dei campioni

Il presente lavoro prende in considerazione quattro campioni di dimensioni 30x20x7 mm, sinterizzati a caldo a 800 °C, con un'isoterma di 240 secondi e una pressione massima di 300 kg/cm². La Tab.1 riporta la denominazione dei quattro campioni, il sistema e la durezza delle leghe dopo la sinterizzazione. Sono state effettuate cinque misurazioni di durezza per ogni campione.

2.2 Test pin-on-disc

Gli esperimenti tribologici sono stati condotti a temperatura ambiente (RT) in condizioni a secco utilizzando un tribometro pin-on-disc ad alta temperatura CSM. Il materiale composito è stato impiegato come disco, mentre una sfera di allumina (Al₂O₃) di 6 mm di diametro è stata utilizzata come pin. L'allumina è stata scelta come materiale di controparte per la sua elevata durezza (1800 HV) e per evitare interazioni dirette con i rinforzi a base di WC presenti nel composito S2. L'intera campagna di prove è stata eseguita applicando un carico costante di 10 N e una velocità di scorrimento di 10 cm/s,

considerando un raggio di 8 mm per la traccia d'usura circolare. Il coefficiente di attrito (CoF o μ) e la profondità di penetrazione (PDe) sono stati misurati rispettivamente tramite la deviazione tangenziale o verticale dei sensori del braccio del tribometro. Tutti i test sono stati condotti fino a una lunghezza di 1400 m.

2.3 Metodi di caratterizzazione

Dopo il test tribologico, il volume d'usura [mm³] è stato stimato tramite profilometro ottico Alicona Infinite Focus G5 con l'opzione di illuminazione ad anello (ring-light). Inoltre, le superfici usurate dei campioni S2 e S4 sono state osservate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) Tescan Clara, utilizzando sia il rivelatore di elettroni retrodiffusi (BSE) che quello di elettroni secondari (SE).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Test pin-on-disc

I campioni S1 e S2 mostrano un iniziale brusco aumento del coefficiente d'attrito (CoF), seguito da una fase di stabilizzazione, attestandosi rispettivamente intorno a 0,8 e 0,7. Dopo circa 500 m di scorrimento, entrambi i campioni evidenziano una diminuzione del CoF, fino a 0,7 per S1 e 0,55 per S2, indicando l'inizio di un possibile regime di usura ciclica [13]. La corrispondente profondità di penetrazione (PDe), che rap-

Tab.1 Caratteristiche dei campioni sinterizzati / Characteristics of the sintered samples

Denominazione del campione Sample designation	Sistema System	Durezza dopo la sinterizzazione [HRB] Hardness after sintering [HRB]
S1	Fe-P-Ni	110 ± 2
S2	Fe-P-Ni+20%WC vol.	107 ± 4
S3	Fe-P	103 ± 2
S4	Fe-P+20%MC vol.	90 ± 3

a maximum pressure of 300 kg/cm².

Tab.1 reports the designation of the four samples, the system and the hardness of the alloys after sintering. Five hardness measurements were carried out.

2.2 Pin-on-disc test

Tribological experiments were performed at room temperature (RT) in dry conditions on a CSM high-temperature pin-on-disc tribometer. The composite material was used as disc and an alumina ball (Al₂O₃) of 6 mm diameter was used as pin. Alumina was chosen as counter-material due to its high hardness of 1800 HV and to avoid direct interactions with similar WC reinforcements present within composite S2. The whole test campaign was performed under a constant load of 10 N and sliding speed of 10 cm/s, while considering a radius of 8 mm for the circular wear track. Coefficient of friction (CoF or μ) and

penetration depth (PDe) were measured by the tangential or vertical deviation of the pin-on-disc arm sensors, respectively. All tests were performed up to 1400 m in length.

2.3 Characterisation methods

After the tribological test, the worn volume [mm³] was estimated via Alicona Infinite Focus G5 optical profilometer with the ring-light option. Furthermore, top views of the S2 and S4 worn surfaces were observed by a Tescan Clara Scanning Electron Microscopy (SEM) using both backscattered electron (BSE) and secondary electron (SE) detectors.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Pin-on disc test

Samples S1 and S2 exhibit an initial sharp increase in CoF, followed by a stabilisation phase at approximately 0.8 and 0.7,



presenta la perdita combinata di altezza del provino e del pin, rimane relativamente costante durante la fase iniziale di rodaggio (fino a ~100 m), per poi aumentare in modo costante nel caso di S1 [14]. Al contrario, il campione S2 (S1 con aggiunta di WC-Co) mostra oscillazioni significative della PDe intorno ai 100 m, seguite da fasi alterne di stabilità e aumento, indicando dinamiche d'usura più complesse.

Il regime stazionario per i campioni S3 e S4, entrambi basati su matrice Fe-P, viene raggiunto molto presto, intorno ai 100 m.

Dopo un netto aumento iniziale del CoF (indicativo della fase di rodaggio), entrambi i campioni si stabilizzano su valori più bassi (0,62 per S3 e 0,68 per S4) rispetto a S1 e S2.

L'introduzione dei carburi MC nel campione S4 sembra influenzare la PDe più del CoF rispetto a S3. Per il campione S3, la profondità di penetrazione (PDe) rimane stabile nelle fasi iniziali, seguita da un aumento graduale segnato da diverse fluttuazioni. Al contrario, il campione S4 mostra un incremento più marcato della PDe durante la fase di stabilizzazione, in

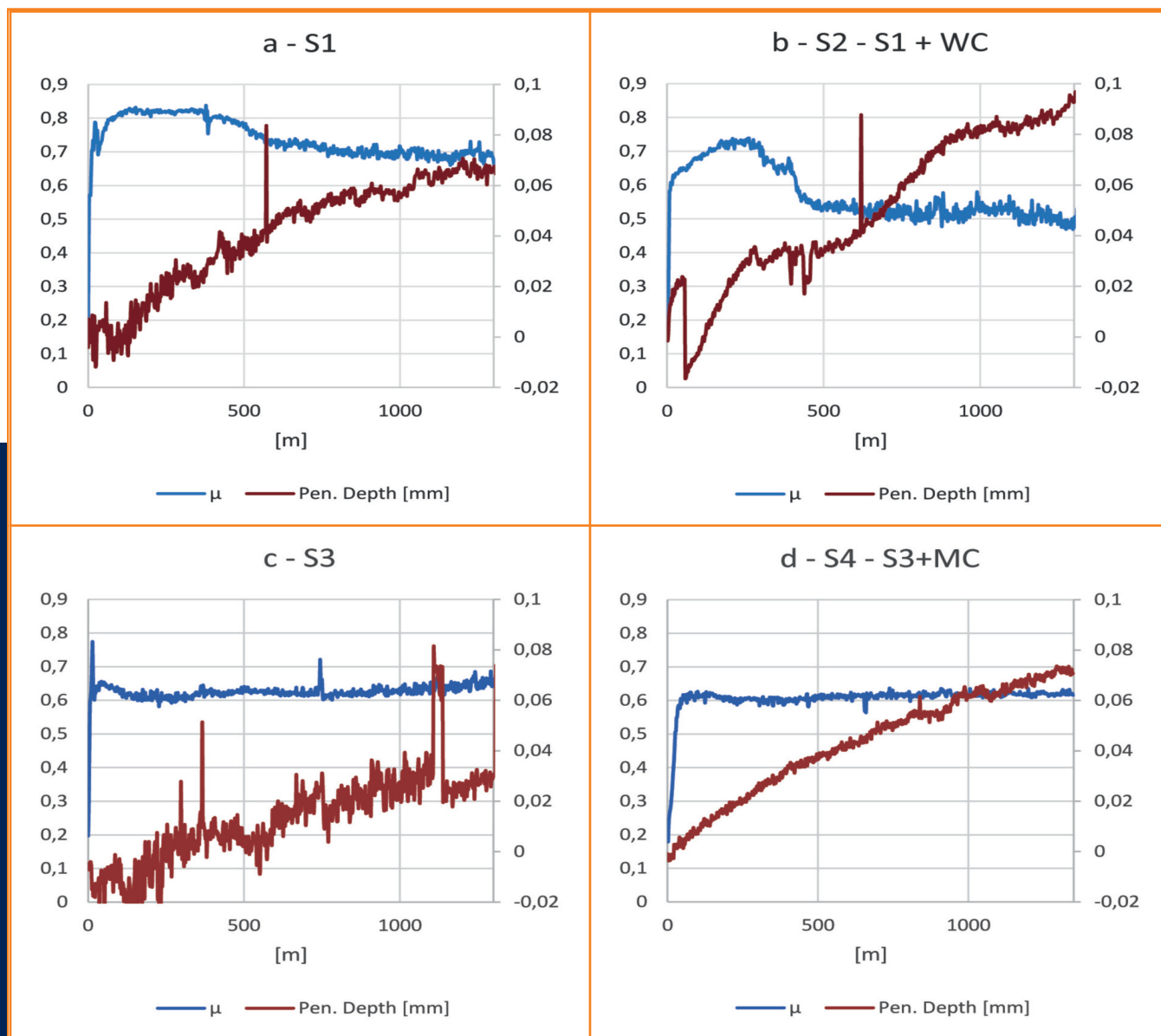


Fig.1 Evoluzione del Coefficiente di Attrito (CoF o μ) e della Profondità di Penetrazione (PDe) dei campioni contro Al_2O_3 registrata durante i test pin-on-disc
Evolution of the Coefficient of Friction (CoF or μ) and Penetration Depth (PDe) of the samples against Al_2O_3 recorded pin-on-disc tests

respectively. After approximately 500 m of sliding, both samples exhibit a decrease in CoF, down to 0.7 for S1 and 0.55 for S2, indicating the onset of a possible cyclic wear regime [13]. The corresponding PDe, which accounts for the combined height loss of the specimen and counter-body, remains relatively constant during the run-in phase (up to ~100 m) and then increases

steadily for S1 [14]. In contrast, sample S2 (S1 with added WC-Co) exhibits significant PDe oscillations near 100 m, followed by alternating steady states and rises, indicating more complex wear dynamics.

The steady state regime for both samples S3 and S4, which are based on an Fe-P matrix, is achieved very early, around 100 m.



particolare fino a circa 200 m, dopo di che l'aumento prosegue più lentamente. Complessivamente, il valore finale di PDe raggiunto da S3 risulta significativamente inferiore rispetto a quello di S4 (Fig.1).

3.2 Osservazioni post-mortem

3.2.1 Misure al profilometro

La Tab.2 mostra il volume usurato dei quattro materiali testati in condizioni identiche. Il campione S2 presenta il volume usurato più basso, attribuito alla presenza di grandi carburi di tungsteno (WC) (Fig.2a), che rafforzano la matrice e favoriscono la formazione di uno strato tribologico protettivo [15, 16].

Lo sviluppo di questo strato è associato a una riduzione del tasso di usura e correla con il comportamento in regime stazionario del PDe osservato in Fig.1 [15].

Al contrario, il campione S1 mostra il volume usurato più elevato tra tutti i materiali testati. Rispetto a S1, i campioni S3 e S4 mostrano una riduzione del volume usurato.

Tuttavia, i risultati suggeriscono che la presenza di carburi MC nella matrice di S3 possa avere un effetto limitato o persino negativo, poiché S3 presenta un volume di usura maggiore rispetto al campione privo di rinforzi. Nonostante ciò, si osservano ancora particelle di MC sporgenti dalla pista di usura e non è stata rilevata alcuna evidenza di distacco dei carburi [17].

Tab.2 Volume usurato dei quattro sistemi dopo il test pin-on-disc / Worn volume of the four systems after pin-on-disc test

Campione Sample	Sistema System	Volume usurato [mm ³] Worn volume [mm ³]
S1	Fe-P-Ni	0,262
S2	Fe-P-Ni+20%WC vol.	0,110
S3	Fe-P	0,171
S4	Fe-P+20%MC vol.	0,216

After a sharp initial rise in CoF - indicative of the run-in period - both samples stabilise at lower values (0.62 for S3 and 0.68 for S4) compared to both S1 and S2.

The introduction of MC carbides in sample S4 seems to influence the PDe more than the CoF compared to S3.

For sample S3, the penetration depth (PDe) remains stable during the initial stages, followed by a steady increase marked by several fluctuations. In contrast, sample S4 exhibits a sharper rise in PDe during its stabilisation phase, particularly up to 200 m, after which the increase continues at a slower rate.

Overall, the final PDe value reached by S3 is significantly lower than that of S4 (Fig.1).

3.2 Post-mortem observations

3.2.1 Profilometer measurements

Tab.2 presents the worn volume of the four materials tested under identical conditions. Sample S2 exhibits the lowest worn volume, attributed to the presence of large WC carbides (Fig.2a), which reinforce the matrix and promote the formation of a protective tribolayer [15, 16].

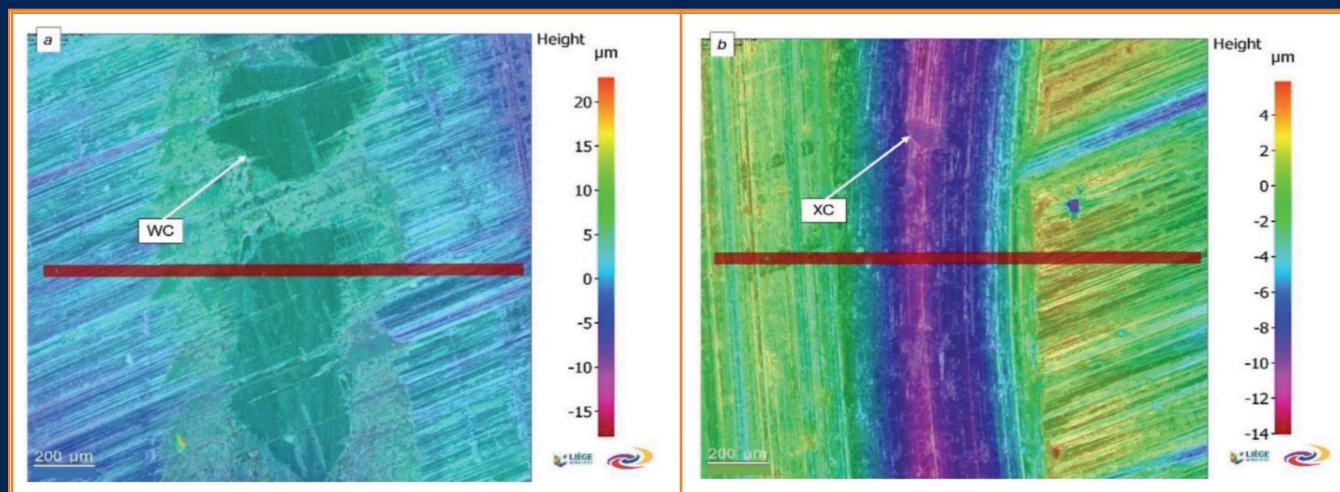


Fig.2 Topografia delle piste di usura di a) S2 e b) S4 dopo 1400 m di test pin-on-disc
Topography of a) S2 and b) S4 wear tracks after 1400 m pin-on disc test.



3.2.2 Campione S2

La Fig.3a mostra una panoramica della pista di usura nel campione S2, dove i rinforzi chiari WC-Co sono distinguibili all'interno della matrice metallica più scura. Come dettagliato nella Fig.3c, il WC-Co è costituito da agglomerati di carburi fini di WC inglobati in un legante di cobalto [1].

Questi grandi agglomerati contribuiscono a rinforzare la matrice circostante (come confermato anche dai dati sul volume usurato riportati nella Tab.2) e, in linea con i risultati di [15, 16], favoriscono la formazione di uno strato tribologico pro-

tettivo. In accordo con la direzione di rotazione del test di usura, si osserva un accumulo di ossidi appena davanti ai rinforzi (Fig.3c), indicando un'interazione tribochimica localizzata probabilmente associata allo sviluppo dello strato tribologico [18].

3.2.3 Campione S4

La Fig.4a presenta una panoramica della pista di usura del campione S4, dove i rinforzi MC chiari sono incorporati in una matrice metallica grigia. Come mostrato nella Fig.4c, le particelle MC più grandi sono costituite da agglomerati di fini car-

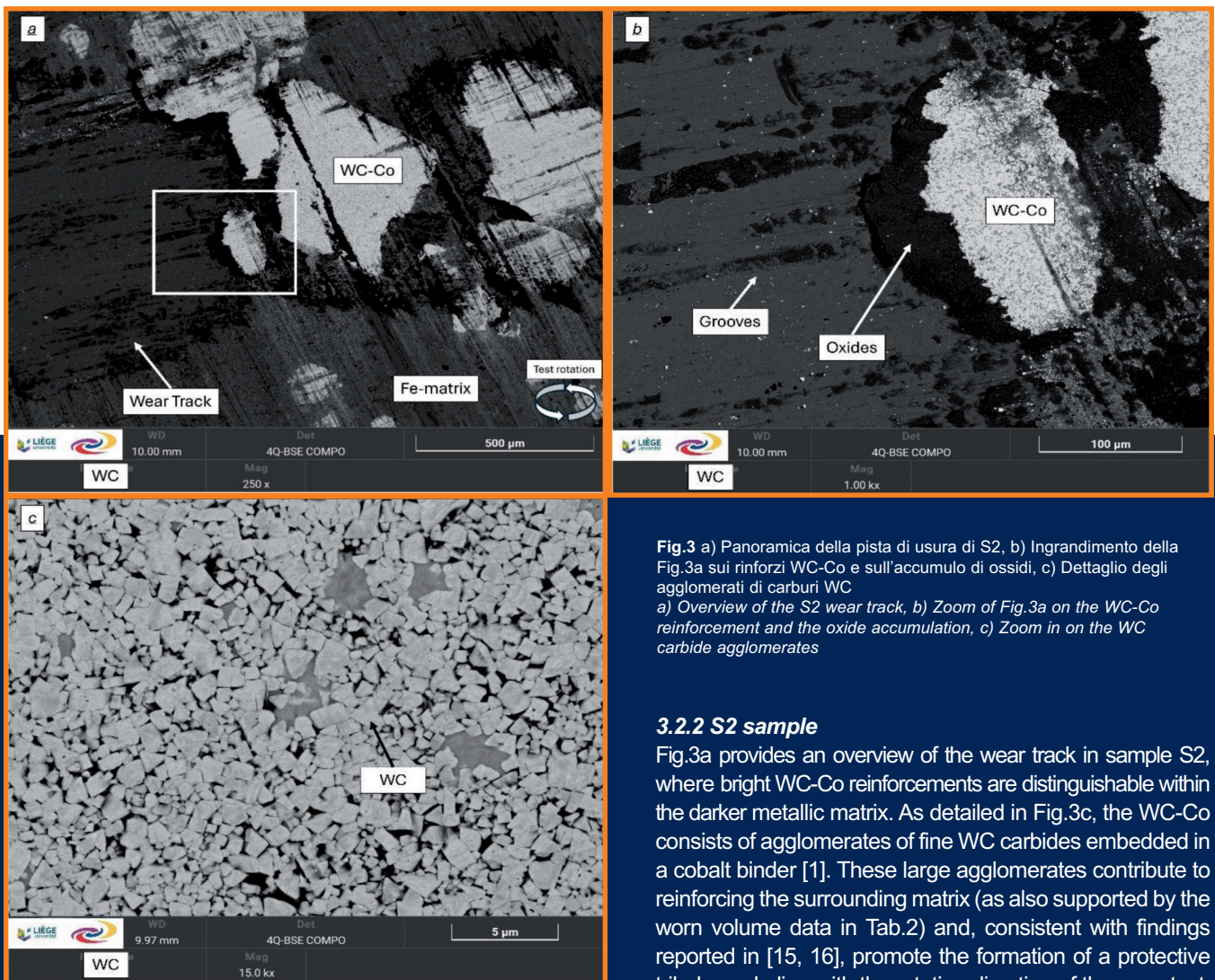


Fig.3 a) Panoramica della pista di usura di S2, b) Ingrandimento della Fig.3a sui rinforzi WC-Co e sull'accumulo di ossidi, c) Dettaglio degli agglomerati di carburi WC

a) Overview of the S2 wear track, b) Zoom of Fig.3a on the WC-Co reinforcement and the oxide accumulation, c) Zoom in on the WC carbide agglomerates

3.2.2 S2 sample

Fig.3a provides an overview of the wear track in sample S2, where bright WC-Co reinforcements are distinguishable within the darker metallic matrix. As detailed in Fig.3c, the WC-Co consists of agglomerates of fine WC carbides embedded in a cobalt binder [1]. These large agglomerates contribute to reinforcing the surrounding matrix (as also supported by the worn volume data in Tab.2) and, consistent with findings reported in [15, 16], promote the formation of a protective tribolayer. In line with the rotation direction of the wear test, oxide accumulation is observed just ahead of the reinforcements (Fig.3c), indicating a localised tribochemical interaction likely associated with the tribolayer development [18].

3.2.3 S4 sample

Fig.4a presents an overview of the S4 wear track, where bright MC reinforcements are embedded in a grey metallic matrix. As shown in Fig.4c, the larger MC particles consist of agglomerates of fine MC carbides, which appear to be well-bonded to the surrounding matrix. In addition, Fig.4b reveals the presence of a carbide network composed of fine MC particles within a darker matrix, interspersed with carbide-free regions, or "cells" [15].

The development of this tribolayer is associated with a reduction in wear rate and correlates with the steady-state behaviour of PDe observed in Fig.1 [15].

In contrast, sample S1 exhibits the highest worn volume among all tested materials. When compared to S1, samples S3 and S4 show reduced worn volumes. However, the results suggest that the presence of MC carbides in the S3 matrix may have a limited or even negative effect, as S3 displays a higher wear volume than the sample without reinforcements. Despite this, MC particles are still observed protruding from the wear track, and no evidence of carbide pull-out was detected [17].



huri MC, che appaiono ben legati alla matrice circostante. Inoltre, la Fig.4b rivela la presenza di un network di carburi composta da particelle MC fini all'interno di una matrice più scura, intervallata da regioni prive di carburi, o "celle" [15]. Analogamente ai fenomeni riportati in [15, 16] e osservati precedentemente nel campione S2, sia i grandi agglomerati che

i carburi MC più fini in S4 potrebbero favorire lo sviluppo di uno strato tribologico protettivo (Fig.4d).

Infatti, in linea con la direzione dello scorrimento, si osserva un accumulo di ossidi davanti ai rinforzi, e ossidi sono presenti anche a riempire micro-cavità lungo la pista di usura [14, 19]. Tuttavia, considerando i risultati della Tab.2, non si è formato

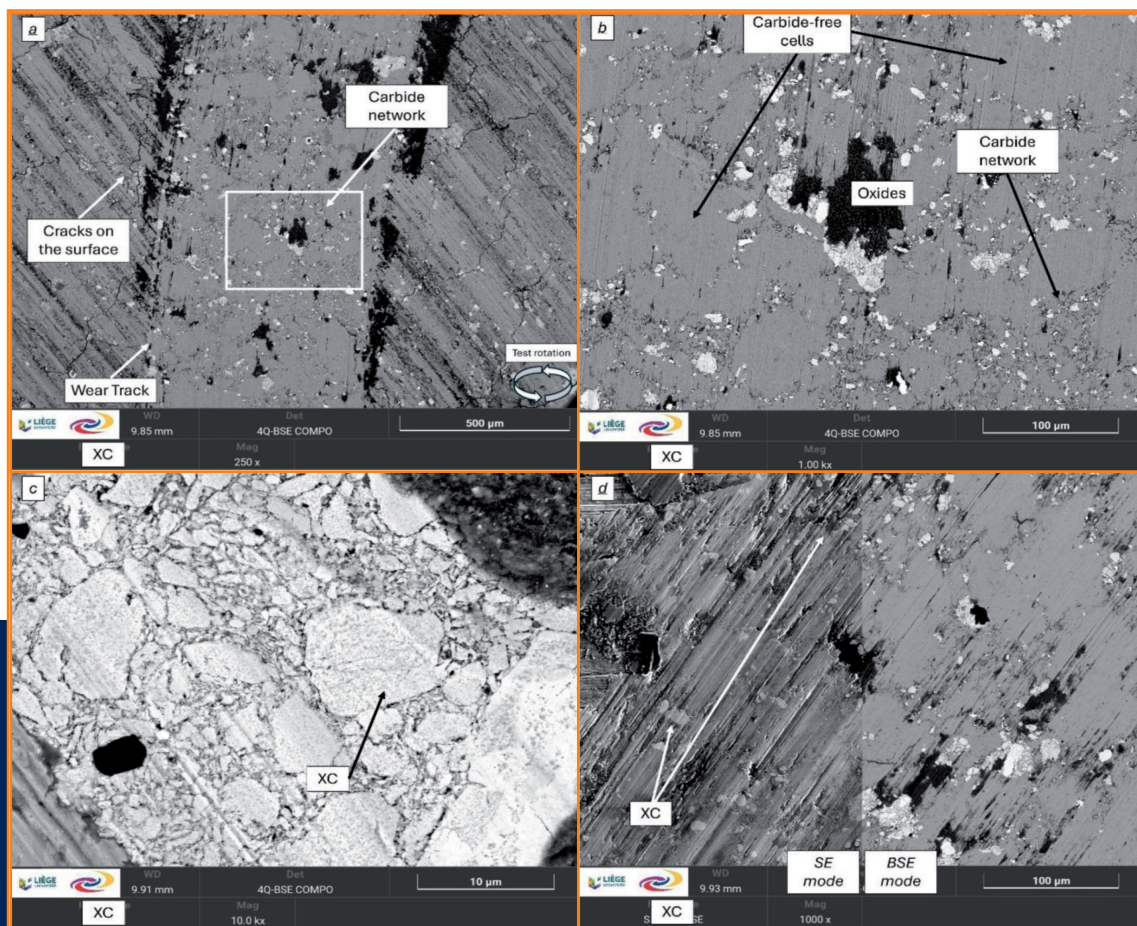


Fig.4 a) Panoramica della pista di usura di S4, b) Ingrandimento della Fig.4a sulle celle prive di carburi e sul network di carburi, c) Dettaglio dell'agglomerato di MC, d) Pista di usura in modalità SE e BSE con la microstruttura di S4 visibile
a) Overview of the S4 wear track, b) Zoom of Fig.4a on the carbide-free cells and the carbide network, c) Zoom in on the MC agglomerate, d) Wear track in both SE and BSE modes of the S4 microstructure in the wear track

Similar to the phenomena reported in [15, 16] and previously observed in sample S2, both the large agglomerates and finer MC carbides in S4 may promote the development of a protective tribolayer (Fig.4d). Indeed, in line with the direction of sliding, oxide accumulation is seen ahead of the reinforcements, and oxides are also found filling micro-cavities along the wear track [14, 19]. However, considering the results in Tab.2, a stable (and protective) tribolayer could not be formed since the S4 worn volume is higher than both S2 and S3 ones. Indeed, the PDe of S4 sample (Fig.1d) rises during the wear test, corresponding to a continuous abrasive wear mechanism. However, surface cracks, particularly those outside the wear track, are also observed and correlate with the underlying carbide network. These cracks are probably due to poor sintering and likely exacerbated by sample preparation and wear testing, revealing the fragile nature of the carbide network. This structural weakness may result in delamination and third-body

abrasion during sliding [20]. While the individual MC reinforcements contribute positively, due to a good metallurgical bond and the possible formation of protective oxides, the overall microstructure, characterised by a brittle carbide network and carbide-free regions, compromises the mechanical integrity and reduces the wear resistance of the composite [14, 17].

4. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

- Sample S1 (unreinforced Fe-P-Ni) showed the highest wear, with a possible tribolayer formation and a continuous increase in wear depth. Sample S3 (unreinforced Fe-P) exhibits better performance compared to the matrix S1 (lower CoF and lower worn volume).
- Sample S2 (WC-Co reinforced) exhibited the lowest worn volume and most stable wear behaviour, due to the formation of a protective tribolayer and oxide accumulation around well-bonded WC-Co agglomerates.





uno strato tribologico stabile (e protettivo), poiché il volume usurato di S4 è superiore a quello di S2 e S3.

Infatti, la profondità di penetrazione (PDe) del campione S4 (Fig.1d) aumenta durante il test di usura, indicando un meccanismo di usura abrasiva continua.

Inoltre, si osservano anche crepe superficiali, in particolare al di fuori della pista di usura, che sono correlate con il network di carburi sottostante. Queste crepe sono probabilmente dovute a una scarsa sinterizzazione e verosimilmente aggravate dalla preparazione del campione e dal test di usura, rivelando la natura fragile del network di carburi. Questa debolezza strutturale può causare delaminazione e abrasione da terzo corpo durante lo scorrimento [20].

Sebbene i singoli rinforzi MC contribuiscano positivamente, grazie a un buon legame metallurgico e alla possibile formazione di ossidi protettivi, la microstruttura complessiva, caratterizzata da un network di carburi fragile e da zone prive di carburi, compromette l'integrità meccanica e riduce la resistenza all'usura del composito [14, 17].

4. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Il campione S1 (Fe-P-Ni non rinforzato) ha mostrato l'usura più elevata, con una possibile formazione di tribostrato e un aumento continuo della profondità di usura. Il campione S3 (Fe-P non rinforzato) presenta prestazioni migliori rispetto alla

matrice S1 (coefficiente di attrito e volume di usura inferiori).

Il campione S2 (rinforzato con WC-Co) ha evidenziato il volume di usura più basso e il comportamento di usura più stabile, grazie alla formazione di un tribostrato protettivo e all'accumulo di ossidi attorno agli agglomerati di WC-Co ben legati.

Sebbene S4 (rinforzato con MC) abbia mostrato una certa attività tribochimica (formazione di ossidi) e buona ritenzione dei carburi, le sue prestazioni complessive sono risultate inferiori rispetto a S2 e S3 a causa della presenza di un network fragile di carburi, crepe superficiali e perdita continua di materiale.

La microstruttura fragile di S4, con zone prive di carburi e un network soggetto a crepe, ha causato delaminazione e abrasione da terzo corpo, riducendo la resistenza all'usura nonostante un buon legame all'interfaccia rinforzo/matrice.

Sulla base di queste osservazioni e risultati, i metallurgisti di Abra Iride e dei suoi fornitori stanno attualmente rivedendo sia la selezione delle materie prime sia il processo produttivo per migliorare la resistenza all'usura della microstruttura, mantenendo al contempo gli effetti benefici dei rinforzi MC.

5. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato supportato da una sovvenzione "Crédit classique" dell'Università di Liegi. Gli autori ringraziano il CAREM dell'ULiège per aver messo a disposizione le strutture SEM/EDS.

Although S4 (MC reinforced) showed some tribochemical activity (oxide formation) and good carbide retention, its overall performance was worse than S2 and S3 due to a brittle carbide network, surface cracking, and continuous material loss.

The fragile microstructure of S4, with carbide-free zones and crack-prone networks, resulted in delamination and third-body abrasion, reducing wear resistance despite good bonding at the reinforcement/matrix interface.

Based on these observations and results, Abra Iride and its suppliers' metallurgists are currently revising both the raw material selection and the production process to enhance microstructural wear resistance, while preserving the beneficial effects of the MC reinforcements.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by a subvention "Crédit classique" of the University of Liège. The authors acknowledge the CAREM of the ULiège for providing SEM/EDS facilities.

6. REFERENCES / BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Dewangan, S. Chattopadhyaya, Critical Analysis of Wear Mechanisms in Cemented Carbide, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 2628-2636. doi:10.1007/s11665-015-1546-6.
- [2] H.E. Exner, Physical and chemical nature of cemented carbides, *Int. Met. Rev.* 24 (1979) 149-170. doi:10.1179/imr.1979.24.1.149.
- [3] M.M. Basha, S.M. Basha, M.R. Sankar, State of Art on Development of Diamond Reinforced Tungsten Carbide based Cutting Tool by Powder Metallurgy Routes, *Adv. Mater. Process. Technol.* 8 (2022) 37-48. doi:10.1080/2374068X.2020.1860595.
- [4] Mackenzie, Tungsten: Global Industry, Markets & Outlook (2023 Edition), Roskill/Wood Mackenzie. 2014 (2017) 1-23.
- [5] U.S.G.S. (USGS), Mineral Commodity Summaries: Tungsten - 2024, U.S. Dep. Inter. U.S. Geol. Surv. (2024). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-tungsten.pdf>.
- [6] BGS, World Mineral Production, 2020.
- [7] International Tungsten Industry Association (ITIA), Tungsten: Global Industry Overview and Market Outlook, ITIA (Latest Report, 2023) (2023).

- [8] British Geological Survey (BGS), Risk List 2022, Br. Geol. Surv. 2022 (2022).
- [9] European Commission - Critical Raw Materials List (2023), Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023, Eur. Comm. (2023).
- [10] M. Labonne, J.M. Missiaen, S. Lay, N. García, O. Lavigne, L.F. García, E. Tarrés, Sintering behavior and microstructural evolution of NbC-Ni cemented carbides with Mo₂C additions, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 92 (2020) 105295. doi:10.1016/j.jrmhm.2020.105295.
- [11] A. Vázquez-Pelayo, I.G. Becerril-Juarez, L.K. Mireles, H. Flores-Zúñiga, M. Avalos-Borja, TaC-WC synthesis by a new approach of mechanical milling and low-temperature spark plasma sintering, *Mater. Today Commun.* 38 (2024). doi:10.1016/j.mtcomm.2024.108433.
- [12] S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi, Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 521-527. doi:10.1016/j.jrmhm.2008.10.006.
- [13] C. Vergne, C. Boher, R. Gras, C. Levallant, Influence of oxides on friction in hot rolling: Experimental investigations and tribological modelling, *Wear*. 260 (2006) 957-975. doi:10.1016/j.wear.2005.06.005.
- [14] X. Liang, Z. Liu, B. Wang, Physic-chemical analysis for high-temperature tribology of WC-6Co against Ti-6Al-4V by pin-on-disc method, *Tribol. Int.* 146 (2020) 106242. doi:10.1016/j.triboint.2020.106242.
- [15] T. Maurizi Enrici, D. Mario, O. Dedry, S. Castagne, A. Mertens, J.T. Tchuindjang, Unveiling the complex wear sequence of a directed energy deposited 316L+WC hierarchical composite against alumina, *J. Mater. Res. Technol.* 26 (2023) 621-638. doi:10.1016/j.jmrt.2023.07.172.
- [16] E. Saggionetto, T. Maurizi Enrici, O. Dedry, J.T. Boschini, Frédéric; Tchuindjang, A. Mertens, On the role of the hierarchical structures in the friction-induced phenomena of directed energy deposited 316L+WC sliding against different counterbodies, *Tribol. Int.* 212 (2024). doi:10.1016/j.triboint.2025.110973.
- [17] D. Janicki, The friction and wear behaviour of in-situ titanium carbide reinforced composite layers manufactured on ductile cast iron by laser surface alloying, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126634. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126634.
- [18] V. Brizmer, C. Matla, I. Nedelcu, G.E. Morales-Espejel, The Influence of Tribolayer Formation on Tribological Performance of Rolling/Sliding Contacts, *Tribol. Lett.* 65 (2017). doi:10.1007/s11249-017-0839-3.
- [19] A.C.P. Rodrigues, T. Yonamine, A. Sinatora, C.R.F. Azevedo, Pin-on-disc tribotests with the addition of Cu particles as an interfacial media: Characterization of disc tribosurfaces using SEM-FIB techniques, *Tribol. Int.* 100 (2016) 351-359. doi:10.1016/j.triboint.2016.03.034.
- [20] C.X. Li, J. Xia, H. Dong, Sliding wear of TiAl intermetallics against steel and ceramics of Al₂O₃, Si₃N₄ and WC/Co, *Wear*. 261 (2006) 693-701. doi:10.1016/j.wear.2006.01.044.

