

Tvrdoća i lomna žilavost nanostrukturiranog tvrdog metala

Renić, Božo

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:342622>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Božo Renić

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Student:

Božo Renić

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru prof.dr.sc. Danku Ćoriću, asistentu Matiji Sakomanu te tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pomoći i vremenu koje su mi posvetili prilikom izrade ovog rada.

Božo Renić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **BOŽO RENIĆ** Mat. br.: 0035200484

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **TVRDOĆA I LOMNA ŽILAVOST NANOSTRUKTURIRANOG TVRDOG METALA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF NANOSTRUCTURED CEMENTED CARBIDES**

Opis zadatka:

Tvrđi metali, komercijalnog naziva "Widia", najrasprostranjeniji su predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Razvoj tvrdih metala teži primjeni nano čestica praha i naprednih postupka metalurgije praha kojima se postiže znatno poboljšanje svojstava tvrdometalnih alata. Istraživanja su pokazala da se razvojem nano veličine zrna kod tvrdih metala uz visoke iznose tvrdoće, postižu i relativno visoki iznosi savojne čvrstoće te lomne žilavosti kao mjere otpornosti materijala širenju pukotine.

U radu je potrebno sljedeće:

1. dati pregled karakterističnih svojstava i područja primjene tvrdih metala;
2. istaknuti najvažnije zahtjeve koji se postavljaju na ove materijale;
3. navesti primjere primjene tvrdih metala u obradi odvajanjem čestica;
4. na raspoloživim uzorcima ispitati tvrdoću Vickersovom metodom;
5. izmjeriti duljinu pukotina nastalih utiskivanjem indentora;
6. odrediti lomnu žilavost materijala;
7. statistički obraditi dobivene rezultate;
8. analizirati rezultate mjerenja i donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:
30. studenog 2017.

Rok predaje rada:
1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Danko Čorić

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1 UVOD	1
2 TVRDI METALI	2
2.1 Mikrostruktura tvrdih metala	3
2.2 Mehanička svojstva tvrdog metala	4
2.2.1 Tvrdoća i žilavost	4
2.2.2 Ostala mehanička svojstva	6
2.3 Podjela i primjena tvrdih metala	7
3 PROIZVODNJA TVRDIH METALA	13
3.1 Postupak metalurgije praha	13
3.1.1 Proizvodnja praha	15
3.1.2 Miješanje/mljevenje praha	17
3.1.3 Oblikovanje praha	19
3.1.4 Sinteriranje	20
4 METODE ISPITIVANJA TVRDOĆE I LOMNE ŽILAVOSTI TVRDIH METALA	24
4.1 Metode ispitivanja tvrdoće	24
4.1.1 Metoda po Vickersu	24
4.1.2 Metoda po Rockwellu	25
4.2 Metode ispitivanja lomne žilavosti	26
4.2.1 Palmqvistova metoda	27
5 EKSPERIMENTALNI DIO	28
5.1 Priprema uzoraka	29
5.2 Ispitivanje tvrdoće	30
5.2.1 Rezultati mjerenja tvrdoće	32
5.3 Određivanje lomne žilavosti	35
5.3.1 Rezultati mjerenja lomne žilavosti	37
6 ZAKLJUČAK	42
LITERATURA	43
PRILOZI	45

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala	3
Slika 2.2. Ovisnost tvrdoće o sadržaju kobaltu za različite veličine zrna	4
Slika 2.3. Ovisnost lomne žilavosti o sadržaju kobaltu za različite veličine zrna	5
Slika 2.4. Tvrdoća i lomna žilavost tvrdih metala u usporedbi s drugim materijalima	6
Slika 2.5. Mehanička svojstva kao funkcija udjela kobalta	7
Slika 2.6. Podjela tvrdih metala prema veličini zrna	8
Slika 2.7. Mikroalati	9
Slika 2.8. Svrđlo za obradu kamena	10
Slika 2.9. Svrđlo za bušenje nafte	10
Slika 2.10. Alat za glodanje	11
Slika 2.11. Rezne pločice noževa za tokarenje	11
Slika 2.12. Pločice noževa za rezanje	12
Slika 2.13. Nož za rezanje stakla	12
Slika 3.1. Tijek proizvodnje	13
Slika 3.2. Tijek konvencionalnog postupka metalurgije praha	14
Slika 3.3. Različiti oblici čestice praha i pripadajuće metode dobivanja	16
Slika 3.4. Postupci atomizacije	17
Slika 3.5. Miješalo za metalne prahove	18
Slika 3.6. Kuglični mlin	18
Slika 3.7. Jednoosno kompaktiranje u kalupu	19
Slika 3.8. Postupak vrućeg izostatičkog prešanja	20
Slika 3.9. Stadiji sinteriranja u čvrstom stanju	21
Slika 3.10. Stadiji sinteriranja u rastaljenoj fazi	21
Slika 3.11. Zgušnjavanje WC-10Co tvrdog metala različitih veličina čestica praha	22
Slika 3.12. Dijagram sinter/HIP-a na primjeru WC-Co tvrdih metala	23
Slika 4.1. Indentor u obliku piramide i otisak dobiven Vickersovom metodom	25
Slika 4.2. Ispitivanje tvrdoće metodom po Rockwellu	26
Slika 4.3. Pukotine koje se šire iz vrhova otiska	27
Slika 5.1. Uzorci nanostrukturiranih tvrdih metala	28
Slika 5.2. Tvrdomjer Indentec	29

Slika 5.3. Optički mikroskop i računalo	30
Slika 5.4. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta	31
Slika 5.5. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta	31
Slika 5.6. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta	32
Slika 5.7. Ovisnost tvrdoće o udjelu kobalta	35
Slika 5.8. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta	36
Slika 5.9. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta	36
Slika 5.10. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta	37
Slika 5.11. Ovisnost srednje vrijednosti lomne žilavosti o udjelu kobalta	40

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Područje primjene tvrdih metala za različite veličine zrna	9
Tablica 3.1. Prednosti i nedostaci metalurgije praha	15
Tablica 5.1. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta	33
Tablica 5.2. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta	33
Tablica 5.3. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta	34
Tablica 5.4. Srednje vrijednosti tvrdoće, mjerna nesigurnost i standardno odstupanje tvrd.	34
Tablica 5.5. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta	38
Tablica 5.6. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta	39
Tablica 5.7. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta	39
Tablica 5.8. Srednje vrijednosti lomne žilavosti, mjerna nesigurnost i standardno odstupanje lomne žilavosti	40

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A		Konstanta vrijednosti 0,0028
d	mm	Duljina dijagonale otiska
d_{sr}	mm	Srednja vrijednost dijagonala
E	GPa	Youngov modul elastičnosti
F	N	Ispitna sila
F_o	N	Sila predopterećenja
F_1	N	Sila glavnog predopterećenja
G	GPa	Modul smičnosti
h	mm	Dubina utiskivanja
h_o	mm	Dubina utiskivanja kod predopt.
HR	-	Tvrdoća po Rockwellu
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
K_{IC}	MPa $\cdot\sqrt{m}$	Lomna žilavost
l	mm	Duljina pukotine
ν	-	Poissonov faktor
R_d	N/mm ²	Dinamička izdržljivost
R_{ms}	N/mm ²	Savojna čvrstoća
R_{mt}	N/mm ²	Tlačna čvrstoća
T	mm	Ukupna duljina pukotina
W_K	MPa $\cdot\sqrt{m}$	Lomna žilavost po Palmqvistu
W_G	N/mm	Omjer sile i duljine pukotine

SAŽETAK

U ovom radu opisani su tvrdi metali uz naglasak na njihova mehanička svojstva, mikrostrukturu, primjenu i način proizvodnje.

U eksperimentalnom dijelu ispitivane su i analizirane vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti nanostrukturiranih tvrdih metala. Eksperimentalni dio uključivao je provođenje ispitivanja na tri uzorka: s 5% kobalta (WC-5Co), 10% kobalta (WC-10Co) odnosno 15% kobalta (WC-15Co).

Tvrdoća je ispitana metodom po Vickersu (HV30) sukladno normi HR EN ISO 6507-1:2005, a lomna žilavost određena je Palmqvistovom metodom sukladno normi ISO 28079:2009. Kod Palmqvistove metode mjerene su duljine pukotina koje propagiraju iz vrhova otiska. Rezultati pokazuju da se s povećanjem udjela kobalta u tvrdom metalu smanjuje tvrdoća, a lomna žilavost povećava. Također ukazuju da se primjenom nanostrukturiranih tvrdih metala, nano veličine zrna, povećava tvrdoća uz neznatnu promjenu lomne žilavosti.

SUMMARY

In this paper hard metals are described with an emphasis on their mechanical properties, microstructure, application and production method.

In the experimental part, the hardness and fracture toughness of nanostructured hard metals were tested and analyzed. The experimental part included tests on three samples: with 5% cobalt (WC-5Co), 10% cobalt (WC-10Co) and 15% cobalt (WC-15Co).

The hardness was tested by Vickers method (HV30) according to HR EN ISO 6507-1:2005. and the fracture toughness was determined by the Palmqvist method according to ISO 28079: 2009. Palmqvist's method measures the length of cracks that propagate from the corners of the impression. The results show that with the increase of the cobalt share in the hard metal hardness decreases and the fracture toughness increases. They also indicate that using nano-structured hard metal, nano-sized grains, increases the hardness with a slight change of fracture toughness.

1 UVOD

Već tisućama godina ljudi se koriste raznim alatima koji im olakšavaju i omogućuju kvalitetniji rad. Napredak civilizacije usko je vezan uz razvoj i primjenu alata, a u zadnja dva stoljeća industrija obrade odvajanjem čestica raste velikom brzinom. Unaprjeđuju se tehnologije koje zahtijevaju visokokvalitetne alate kako bi se omogućila jeftinija i brža proizvodnja. Za obradu materijala i oblikovanje proizvoda koriste se rezni alati, a najčešći materijali koji se koriste za izradu tih alata su tvrdi metali, alatni čelici i brzorezni čelici. Kod reznih alata se primjenjuje velika brzina rezanja i zahtijeva se dobivanje visokokvalitetne obrađene površine pa je važno da imaju visoku otpornost na trošenje. Tu su svoju ulogu pronašli i tvrdi metali koji se sve više primjenjuju jer imaju bolja mehanička i tribološka svojstva od alata izrađenih od brzoreznog čelika. Zbog svoje visoke cijene tvrdi metali se najviše koriste u obliku reznih pločica. Tvrdi metali sastoje se od volframovih karbida i manjeg udjela kobalta čiji sadržaj značajno utječe na mehanička svojstva kao što su tvrdoća i lomna žilavost. Ta dva svojstva su veoma važna za primjenu alata, stoga će se u ovom radu razmatrati kako ova svojstva variraju s obzirom na udjel kobalta. Još jedna bitna stavka koja će se u ovom radu analizirati jest utjecaj veličine zrna tvrdog metala na mehanička svojstva.

2 TVRDI METALI

Tvrđi metali su metalni kompoziti koji predstavljaju najrašireniji i najpoznatiji materijal dobiven metalurgijom praha. Mikrostruktura tvrdih metala sastoji se od većeg udjela karbida volframa i manjeg udjela karbida tantala i titana međusobno povezanih kobaltom koji predstavlja vezivo. Kobalt kao vezivo osigurava žilavost, a karbidi predstavljaju nositelje tvrdoće i otpornosti na trošenje. Njihova svojstva su: visoka tvrdoća, visoka otpornost na trošenje, visoka tlačna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, visoko talište, visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama, dobra otpornost na toplinske šokove, dobra otpornost na koroziju, visoka toplinska i električna vodljivost. Najčešća upotreba tvrdih metala je za izradu reznih alata visoke kvalitete kod kojih je prisutna visoka brzina rezanja i pomoću kojih se dobiva visoka kvaliteta obrađene površine. Rezni alati napravljeni od tvrdih metala imaju bolja svojstva rezanja pri povišenim temperaturama nego alati izrađeni od brzoreznog čelika. Razlog tome je njihova tvrdoća, otpornost na trošenje i stabilnost pri povišenim temperaturama [1].

“WIDIA” je prvi komercijalni naziv za tvrde metale napravljen u njemačkoj tvornici Krupp, koja je u to vrijeme bila vodeća u proizvodnji metalnih materijala u Europi, a označava mješavinu volframovih karbida sa 6% matricom kobalta. Trenutno 90% proizvodnje tvrdih metala u svijetu otpada na sustav WC-Co koji sadrži između 3 i 30% kobalta. Kobalt ima odličnu oblikovljivost tijekom miješanja i mljevenja te je topivost volframovih karbida u njemu, pri temperaturi sinteriranja, velika. Napredak tehnoloških postupaka i proizvodnje prahova proširio je područja primjene materijala načinjenih metalurgijom praha u gotovo svim granama industrije. U posljednjih 20 godina primjenjuju se prahovi sve manje veličine zrna što je dovelo do razvoja tvrdih metala kod kojih se koriste ultrafini (0,2 - 0,5 μm) i nanočestični prahovi (< 0,2 μm). Uporabom prahova s veličinom zrna u nanopodručju postiže se homogena mikrostruktura povišene čvrstoće, otpornosti na trošenje i tvrdoće. Takva mikrostruktura omogućuje duži vijek trajanja reznog alata, njegovu primjenu pri većim brzinama rezanja i manje tolerancije. Glavni problem ultra finih i nanoprahova je njihova sklonost rastu tijekom sinteriranja kada dolazi do sraščivanja čestica, fomiranja granica zrna i intezivnog rasta zrna. Radi toga se takvim polaznim prahovima dodaju krom karbid, vanadij karbid, tantal karbid i titan karbid koji usporavaju rast zrna, ali i pozitivno utječu na mehanička svojstva kao što su tvrdoća, žilavost i otpornost puzanju pri višim temperaturama [2].

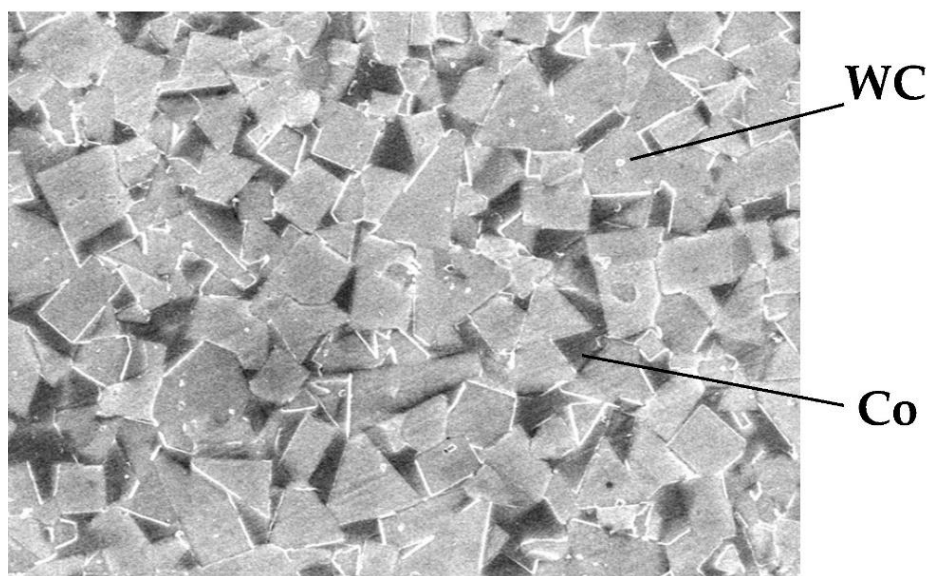
2.1 Mikrostruktura tvrdih metala

Mikrostruktura tvrdog metala je važna jer određuje mehanička svojstva materijala. U postupku izrade različiti parametri procesa imaju izravan utjecaj na mikrostrukturu. Ovisno o veličini čestica praha i njegovoj raspodjeli te postupku sinteriranja, veličina zrna i morfologija zrna sinteriranog materijala mogu značajno varirati.

Faze od kojih se sastoji mikrostruktura tvrdih metala jesu sljedeće [2]:

- α faza: WC;
- β faza: Co, rjeđe Ni ili Fe;
- γ faza: TiC ili TaC – karbidi s kubnom kristalnom rešetkom.

Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala (slika 2.1.) određena je veličinom zrna karbidne faze koja je uglavnom homogena (uključci C ili Co unutar zrna), sastavom matrice kobalta (legura Co-W-C) i volumnim udjelom Co matrice. U mikrostrukturi se vrlo često javljaju defekti u obliku eta karbida i slobodnog ugljika ili grafita. Ti uključci su nepoželjni jer narušavaju mehanička svojstva [2].

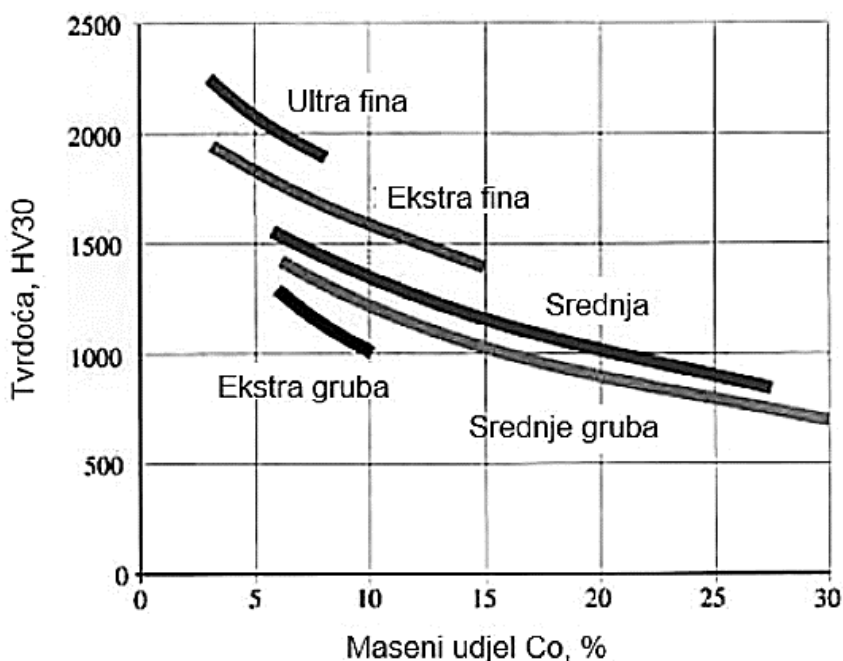


Slika 2.1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [3]

2.2 Mehanička svojstva tvrdog metala

2.2.1 Tvrdća i žilavost

Dva najvažnija svojstva tvrdih metala su visoka tvrdoća i dobra žilavost. Tvrdoća tvrdih metala vrlo je značajna za rezne alate. Smanjenjem veličine zrna i sadržaja veziva (kobalta) povećava se tvrdoća (slika 2.2.). Kod tvrdih metala raspon tvrdoće je od 700 HV30 do 2200 HV30. Porastom temperature smanjuje se tvrdoća zbog povećane plastičnosti. Tvrdoća se obično ispituje Vickers metodom, ali ponekad se koristi i Rockwell A metoda [4].

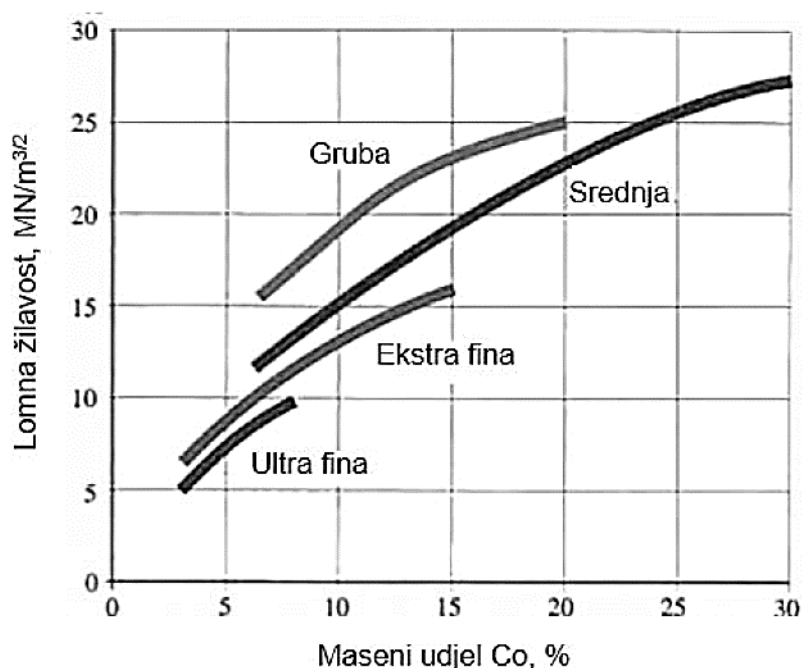


Slika 2.2. Ovisnost tvrdoće o sadržaju kobaltu za različite veličine zrna [1]

Na tvrdoću značajno utječu parametri sinteriranja kao što su temperatura i vrijeme. Porastom temperature sinteriranja i duljim držanjem na toj temperaturi smanjuje se tvrdoća zbog rasta zrna. Neki tvrdi metali mogu sadržavati karbide (TiC, TaC, NbC) koji povećavaju tvrdoću, otpornost deformiranju. Kod nano i ultrastrukturiranih tvrdih metala tvrdoću povećavaju gotovo uvijek prisutni inhibitori rasta zrna. Tvrdi metali imaju tvrdoću iznad 9 na Mohsovoj skali, skoro kao dijamant koji na toj skali ima najveću tvrdoću 10 [2].

Dobra žilavost tvrdih metala posljedica je žilave i meke matrice te omogućava izradu brojnih reznih alata i široko područje primjene. Porastom tvrdoće žilavost pada i obrnuto. Lomna

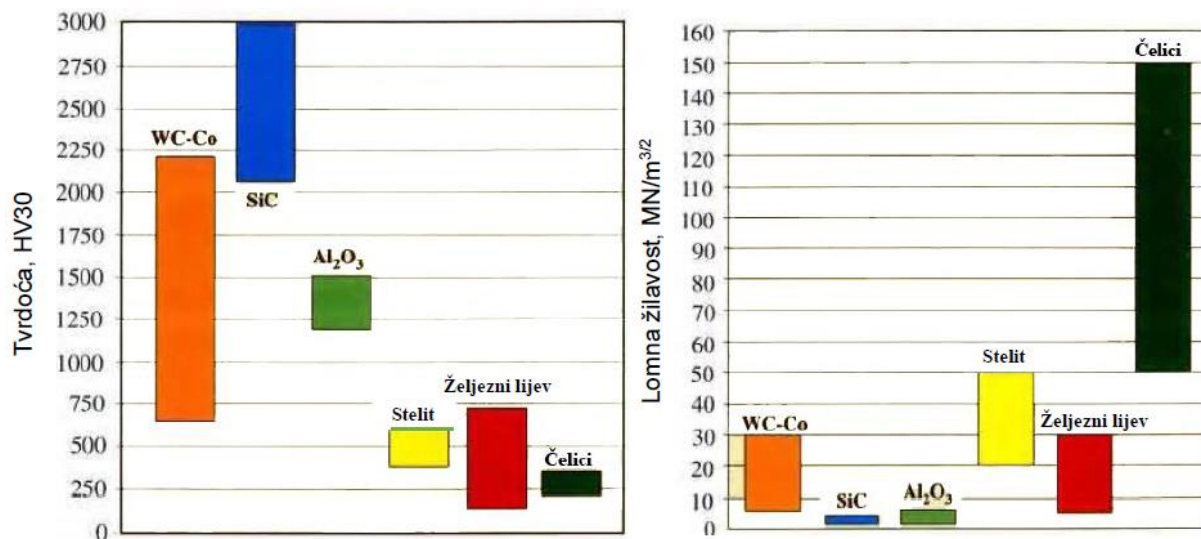
žilavost (K_{IC}) je mjera otpornosti materijala širenju pukotine i jedan je od najvažnijih parametara za izračun dugotrajnosti i kontrolu kvalitete tvrdih metala. Kod WC-Co tvrdih metala nema bitne promjene lomne žilavosti do 600°C. Lomna žilavost tvrdih metala koji imaju male količine karbida (TiC, TaC, NbC) značajno se povećava iznad 700°C. Ovakva pojava ne vrijedi za sve tvrde metale jer kod nekih s porastom temperature dolazi do smanjenja lomne žilavosti, dok kod nekih ona ostaje ista. WC-Co tvrdi metali imaju puno bolju lomnu žilavost nego oni s Ni i Fe matricom. Za određivanje lomne žilavosti najčešće se koristi metoda Palmqvistu. Lomna žilavost tvrdih metala u ovisnosti o udjelu kobalta za različite veličine zrna prikazana je na slici 2.3. [2].



Slika 2.3. Ovisnost lomne žilavosti o sadržaju kobaltu za različite veličine zrna [1]

Novija istraživanja tvrdih metala nano i ultra fine strukture pokazala su da se smanjenjem veličine zrna ne smanjuje lomna žilavost kako se mislilo prijašnjih godina. Homogena sitnozrnata mikrostruktura i homogeni raspored kobalta između karbida uzrokovali su veću žilavost kod nanostrukturiranih tvrdih metala. Može se zaključiti da žilavost i tvrdoća ovise o parametrima sinteriranja, kemijskom sastavu, veličini čestica praha, karakteristikama mikrostrukture i veličini zrna karbida [2]. WC-Co tvrdi metal u usporedbi sa čelicima imaju puno manju lomnu žilavost. Ona je približno jednaka lomnoj žilavosti željeznih ljevova, ali veća od lomne žilavosti keramika poput silicijevog karbida i aluminijevog oksida. Tvrdoća

WC-Co tvrdog metala je znatno veća od tvrdoće čelika i željeznog lijeva, a manja od silicijevog karbida. Usporedbu lomne žilavosti i tvrdoće sa čelikom i drugim materijalima prikazuje slika 2.4.



Slika 2.4. Tvrdoća i lomna žilavost tvrdih metala u usporedbi s drugim materijalima [1]

2.2.2 Ostala mehanička svojstva

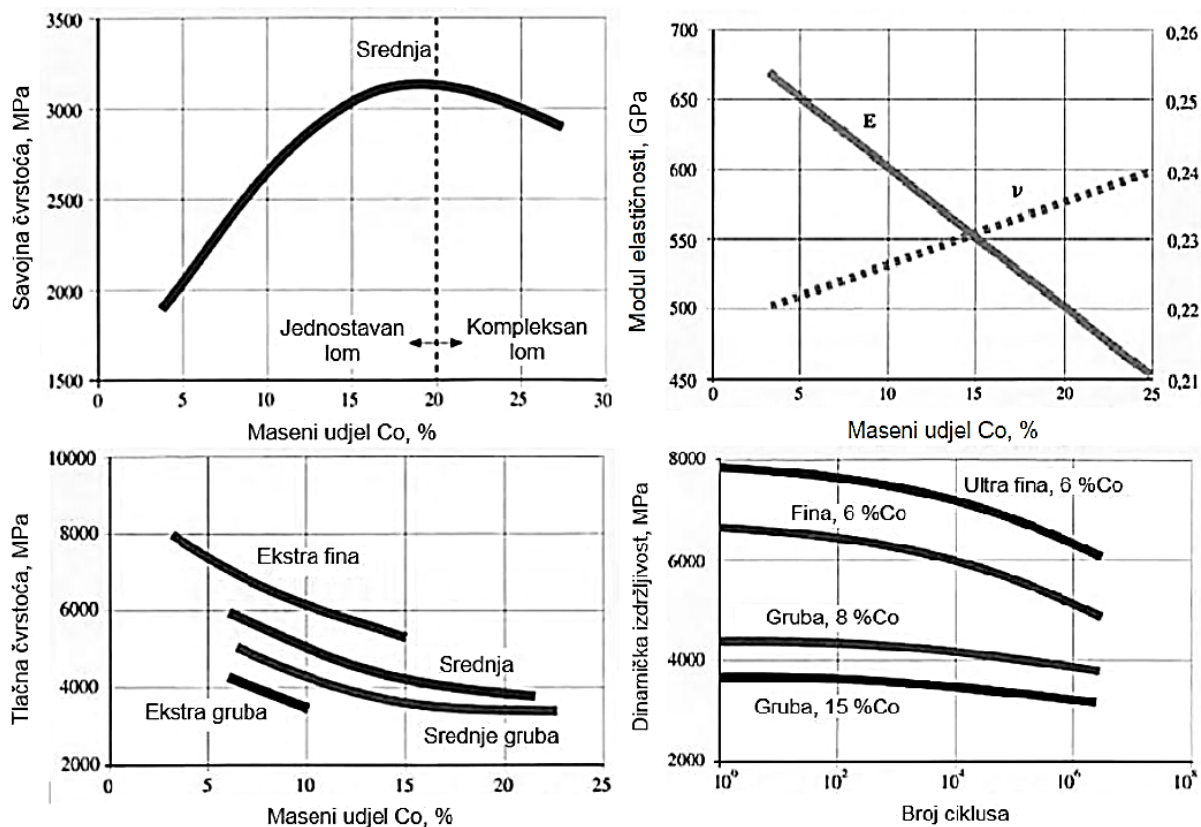
Savojna čvrstoća (R_{ms}) je jako bitna za tvrde metale. Tvrdi metali srednjeg i grubog zrna s oko 15 % kobalta imaju najveću savojnu čvrstoću, a porastom temperature ona pada [4].

Jedno od važnih svojstava tvrdih metala je i njihova izuzetno velika tlačna čvrstoća (R_{mt}) u uvjetima jednoosnog opterećenja. Tlačna čvrstoća povećava se smanjenjem veličine zrna i smanjenjem udjela veziva. S malom veličinom WC zrna i niskim udjelom veziva tlačna čvrstoća doseže 7000 N/mm² [4].

Rezni alati prilikom upotrebe se često nalaze pod utjecajem dinamičkog naprezanja. U uvjetima pulsirajućeg tlačnog opterećenja dinamička izdržljivost (R_d) tvrdih metala je 65 do 85% vrijednosti tlačne čvrstoće kod $2 \cdot 10^6$ ciklusa. Kod tvrdih metala nema jasno iskazane granice dinamičke izdržljivosti kao u slučaju čelika i nekih drugih metala. Dinamička izdržljivost raste smanjenjem WC zrna i smanjenjem udjela kobalta [4].

Tvrđi metal je vrlo krut materijal. Njegov modul elastičnosti (E) je 2 do 3 puta veći od modula elastičnosti čelika i povećava se smanjenjem udjela veziva. Može varirati od 450 do 670 GPa dok je iznos modula smičnosti (G) između 180 i 270 GPa. Uz poznate vrijednosti modula

elastičnosti i smičnosti lako se može izračunati Poissonov faktor (ν). Utjecaj udjela kobalta na ova mehanička svojstva prikazan je na slici 2.5. [4].



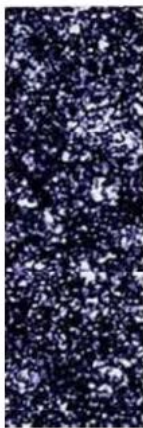
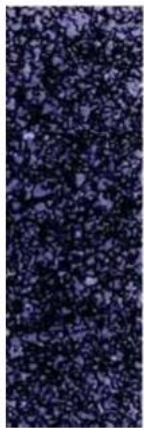

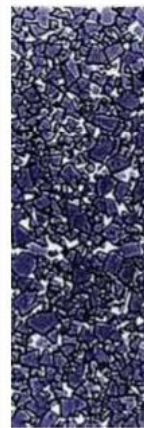



Slika 2.5. Mehanička svojstva kao funkcija udjela kobalta [1]

2.3 Podjela i primjena tvrdih metala

Podjela tvrdih metala kao reznih alata s obzirom na obrađivani materijal je sljedeća [1]:

- P – prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom,
- M – prikladni za obradu korozijski postojanih čelika,
- K – prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput ljevova na bazi željeza, porculana, kamena, drva i polimernih materijala,
- N – prikladni za obradu keramike i legura aluminija i magnezija,
- S – prikladni za obradu superlegura, titana i njegovih legura,
- H – prikladni za obradu tvrdih materijala.

Tvrde metale možemo podijeliti i prema veličini zrna karbida što je prikazano na slici 2.6.

Vrsta i veličina zrna karbidne faze, μm						
Nano	Ultra fina	Submikron	Fina	Srednja	Gruba	Ekstra gruba
< 0,2	0,2 - 0,5	0,5 - 0,8	0,8 - 1,3	1,3 - 2,5	2,5 - 6,0	> 6
						

Slika 2.6. Podjela tvrdih metala prema veličini zrna [1]

Najveći udio tvrdih metala u svijetu, oko 70%, primjenjuje se za alate za obradu metala, a u manjoj mjeri i za alate za bušenje nafte i plina, rudarstvo, građevinarstvo, obradu drva i kamena, te izradu konstrukcijskih elemenata otpornih trošenju. Područje primjene tvrdih metala stalno raste zbog njihovih izrazito povoljnih svojstava kao što su visoka tvrdoća, visoka savojna i tlačna čvrstoća, otpornost na trošenje, visok modul elastičnosti, otpornost na koroziju i otpornost pri višim temperaturama. Kako se razvija tehnologija i koriste prahovi sve manje veličine zrna širi se i područje primjene. Tako se nano i ultra fini prahovi primjenjuju u proizvodnji mikroalata (slika 2.7.) kao što su mikrosvrkla za mini matične ploče u mobitelima itd. Područje primjene prema veličini zrna prikazano je tablicom 2.1. [2].



Slika 2.7. Mikroalati [5]

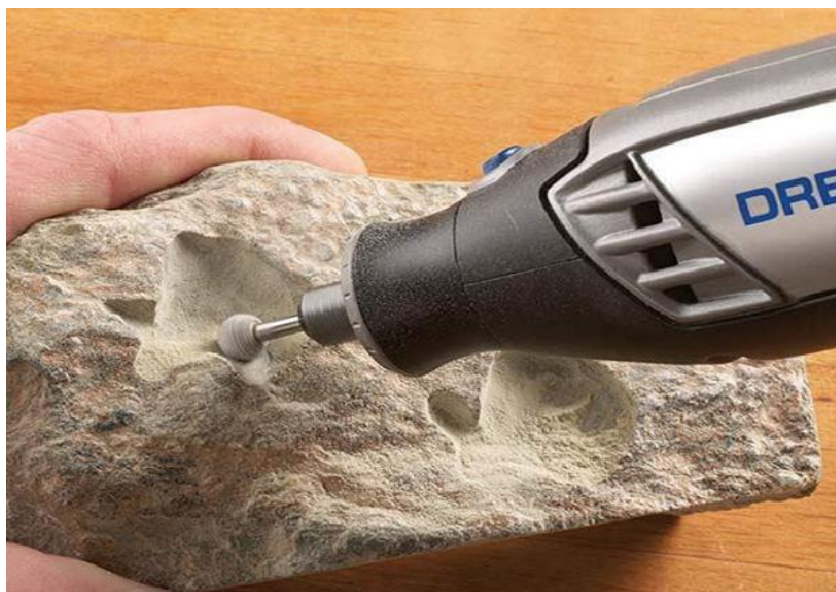
Tablica 2.1. Područje primjene tvrdih metala za različite veličine zrna [2]

Vrsta	Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
Nano	WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
Ultra fina	WC, Co	2 - 4	obrada drva, dijelovi otporni na trošenje
		6 - 9	mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala
Submikron	WC, Co	10 - 16	rezni alati, noževi za papir
		4 - 16	rezni alati za metal, alati za obradu vratila
		4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Fina	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
		4 - 25	rezni alati za metal, dijelovi otporni na trošenje
		4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Srednja	WC, Co	4 - 25	teški uvjeti obrade, obrada metala
		4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Gruba	WC, Co	4 - 25	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
Ekstra gruba	WC, Co	4 - 25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

WC-Co tvrdi metali se vrlo često koriste za rezne pločice tokarskih noževa ili zube glodala. Isto tako se rabe kao pločice na zubima pile što olakšava piljenje i omogućuje dobivanje kvalitetnije

površine. Bušenje nafte je vrlo zahtjevno i skupo stoga se tvrdi metali upotrebljavaju na svrdlima bušilica kako bi se ubrzalo i pojeftinilo vađenje nafte.

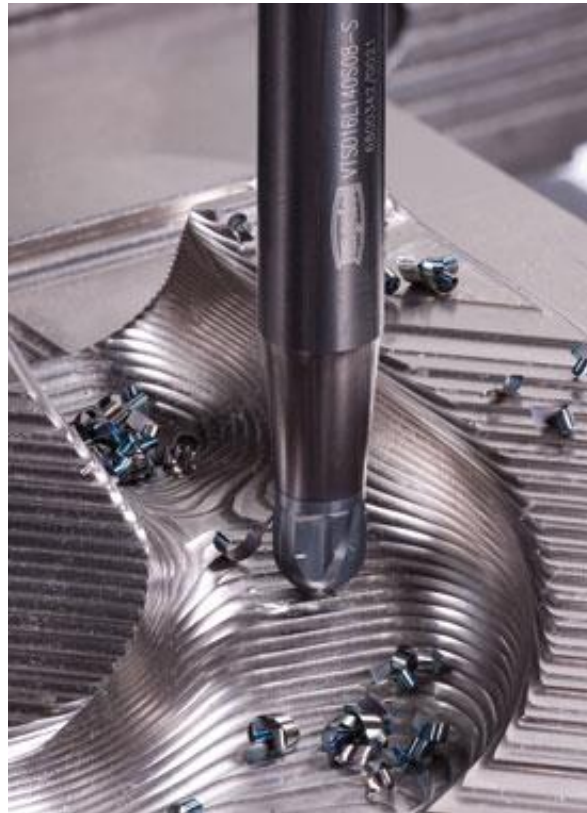
Na slikama 2.8., 2.9., 2.10., 2.11., 2.12 i 2.13 su prikazani karakteristični primjeri primjene WC-Co tvrdih metala kao alata za obradu kamena, bušenje nafte, glodanje i tokarenje metala, piljenje i rezanje stakla.



Slika 2.8. Svrdo za obradu kamena [6]



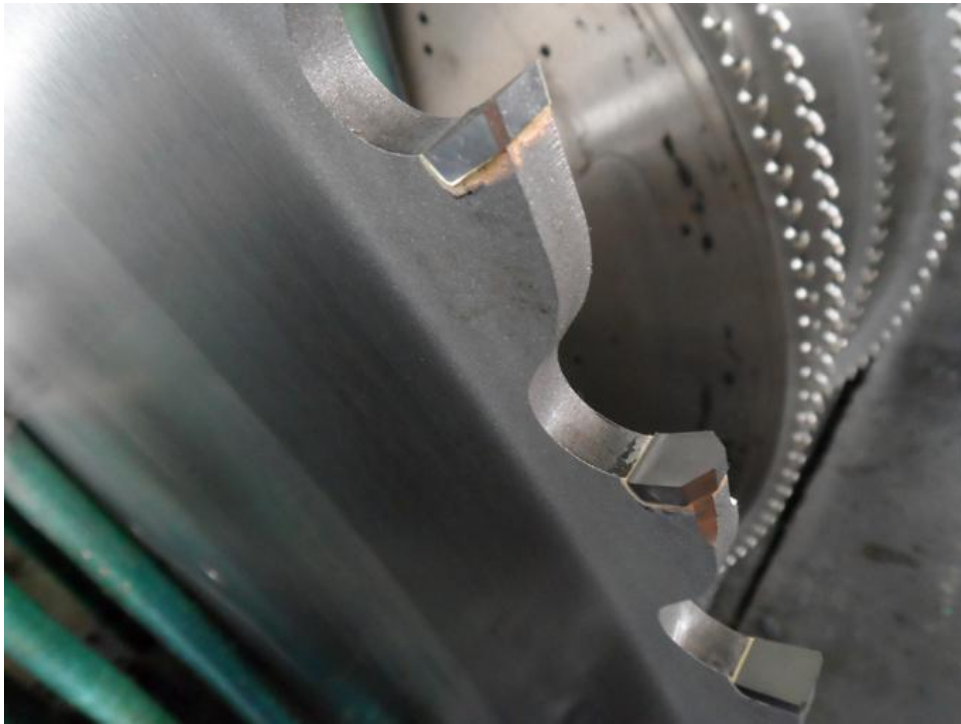
Slika 2.9. Svrdo za bušenje nafte [7]



Slika 2.10. Alat za glodanje [8]



Slika 2.11. Rezne pločice noževa za tokarenje [9]



Slika 2.12. Pločice noževa za rezanje [10]

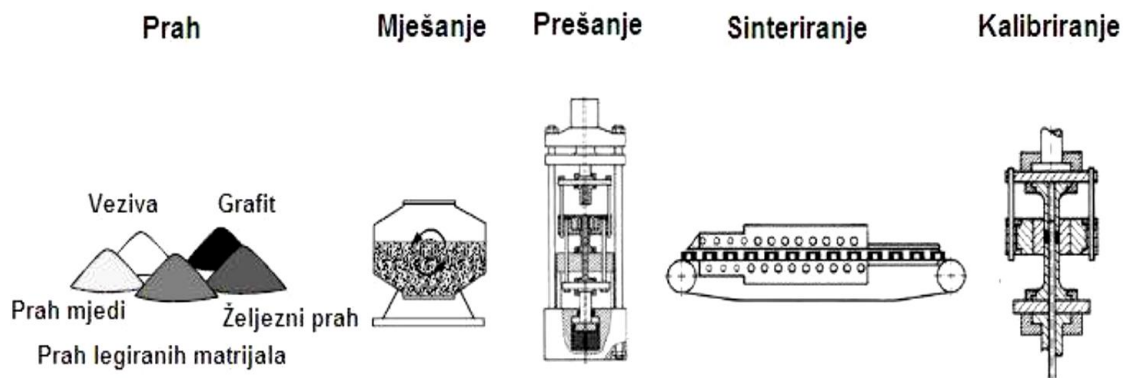


Slika 2.13. Nož za rezanje stakla [11]

3 PROIZVODNJA TVRDIH METALA

3.1 Postupak metalurgije praha

Tvrđi metali proizvode postupkom metalurgije praha (slika 3.1.). Metalurgija praha je tehnologija kojom se proizvodi prah i gotovi komadi tako što se kompaktirani prah zagrije na temperaturu ispod taljenja glavnog konstituenta. To je zapravo tehnološki postupak sjedinjavanja čestica praha jednog ili više metala odnosno nemetala kojim se proizvode čvrsti metalni i nemetalni proizvodi. Metali koji imaju jako visoko talište (volfram) vrlo teško se proizvode lijevanjem, a često su i krhki u takvom stanju. Kompozitni materijali (tvrđi metali) koji se sastoje od dva ili više međusobno netopivih metala prikladni su za izradu metalurgijom praha. Danas se koriste prahovi visoke čistoće i jako male veličine zrna te se primjenjuju novi postupci što omogućuje proizvodnju dijelova odličnih mehaničkih svojstava i mikrostrukturnih karakteristika. Zato se metalurgija praha koristi za ekonomičnu proizvodnju dijelova složenog oblika, visoke kvalitete i s visokom dimenzijskom točnošću. Ekonomična proizvodnja je zapravo velikoserijska proizvodnja pa velik dio metalurgije praha (70%) otpada na automobilsku industriju [1].



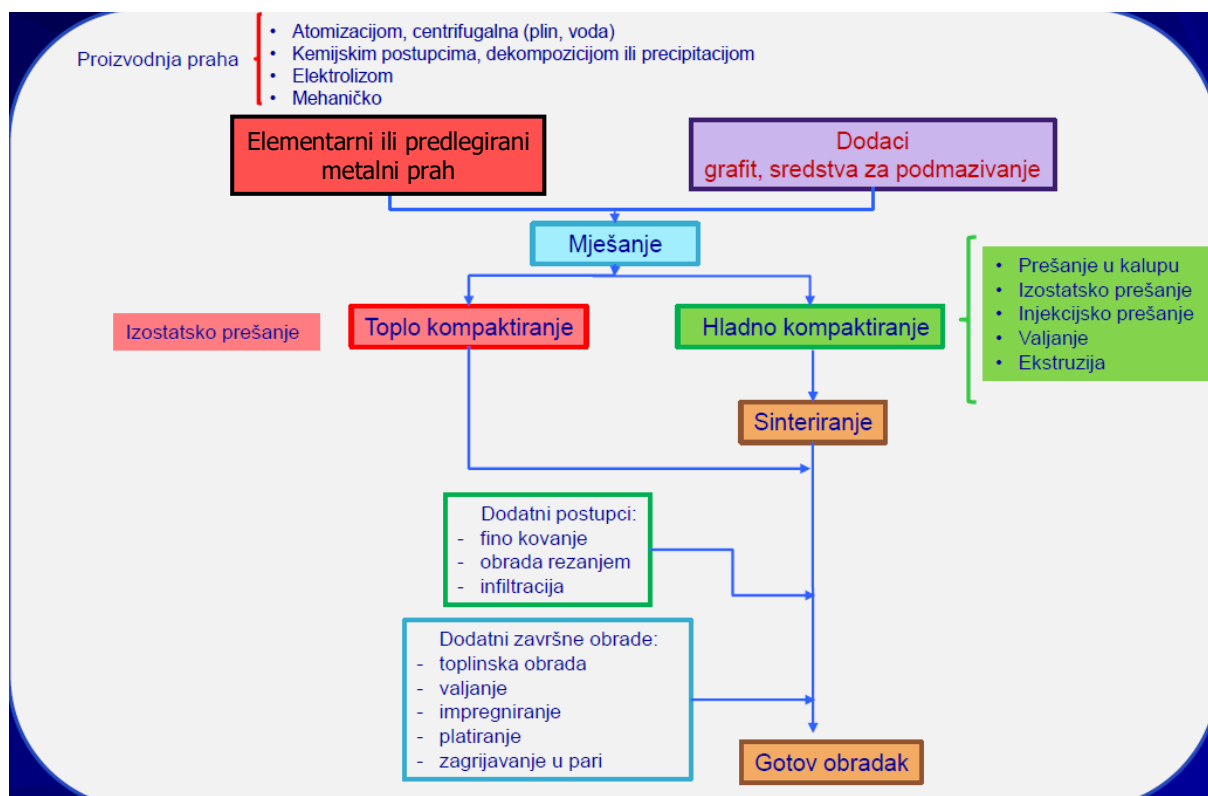
Slika 3.1. Tijek proizvodnje [12]

Postoje dva postupka metalurgije praha :

1. konvencionalni postupak i
2. postupak za postizanje teorijske gustoće.

Konvencionalni postupci sastoje se od tehnoloških operacija proizvodnje praha, priprave mješavine prahova, kompaktiranja, sinteriranja i završne obrade. Tijek konvencionalnog postupka prikazan je na slici 3.2.

Kod postupaka teorijske gustoće sve tehnološke operacije su iste kao kod konvencionalnih postupaka samo oblikovanje i sinteriranje se odvija u jednoj fazi uz istovremenu primjenu visokog tlaka i temperature, a ne odvojeno kao što je to slučaj za konvencionalne postupke. Ovim postupkom žele se eliminirati pore da bi se postigla 100% teorijska gustoća [1].



Slika 3.2. Tijek konvencionalnog postupka metalurgije praha [12]

Postupci kojima se postižu teorijske gustoće jesu sljedeći [1]:

- injekcijsko prešanje,
- valjanje praha,
- ekstrudiranje ,
- kovanje,
- vruće prešanje,
- vruće izostatičko prešanje.

U tablici 3.1. sažeto su prikazane prednosti i nedostaci praškaste metalurgije.

Tablica 3.1. Prednosti i nedostaci metalurgije praha [2]

PREDNOSTI	NEDOSTACI
poboljšana magnetska svojstva	visoka cijena polaznih prahova
razvoj materijala novih mikrostruktura	skupa i komplicirana izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja
točne dimenzije gotovih proizvoda	zahtijeva se skladištenje i rukovanje prahom u čistoj okolini
proizvodnja dijelova gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade	otežano rukovanje prahovima
visok stupanj iskoristivosti materijala	moгуćnost pojave poroziteta i oksidacije, što rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava
moгуćnost proizvodnje jednostavnih i složenih oblika	stroga kontrola svih segmenata proizvodnje
oblikovljivost metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima	ograničenja oblika i dimenzija gotovih proizvoda
ušteta energije i troškova proizvodnje	iskoristivo i ekonomično jedino za velikoserijsku proizvodnju
pouzdanost procesa i svojstava za kritične primjene	razlike u gustoći gotovih dijelova u slučaju jednoosnoga kompaktiranja

Tijek procesa proizvodnje tvrdih metala odvija se kroz faze:

- proizvodnja praha,
- miješanje/mljevenje praha,
- oblikovanje praha,
- sinteriranje.

3.1.1 Proizvodnja praha

Prah se može proizvesti jednim od postupaka kao što su:

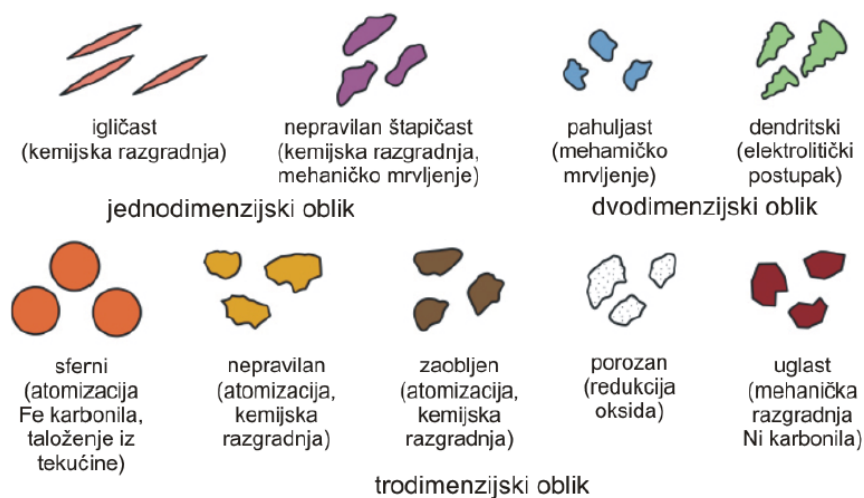
- atomizacija,
- kemijski postupak,
- elektroliza,
- mehanički postupak.

Najpoznatiji i najrašireniji postupak proizvodnje je atomizacija praha. Ovom metodom direktno iz taline nastaje prah visoke čistoće što omogućuje jeftiniju daljnju obradu praha. Postupak se sastoji od taljenja, atomizacije, skrućivanja i hlađenja. Strujanje fluida pod velikim tlakom raspršuje rastaljeni metal u sitne kapi ili taj rastaljeni metal pada na rotirajući disk gdje se skrućuje u čestice [1].

Kod kemijskih postupaka dolazi do redukcije metalnih smjesa (oksida, karbonata, nitrata, halogenida). Prednost kemijskog postupka je mogućnost dobivanja prahova svih veličina i oblika iz velike većine metala [1].

Elektrolitička metoda je fizikalna i kod nje se prah metala taloži na katodi. Taloženje metala u obliku pahuljica ili grudica proizlazi iz odgovarajuće prilagodbe parametara procesa. Grudice i pahuljice usitnjavaju se u prah [1].

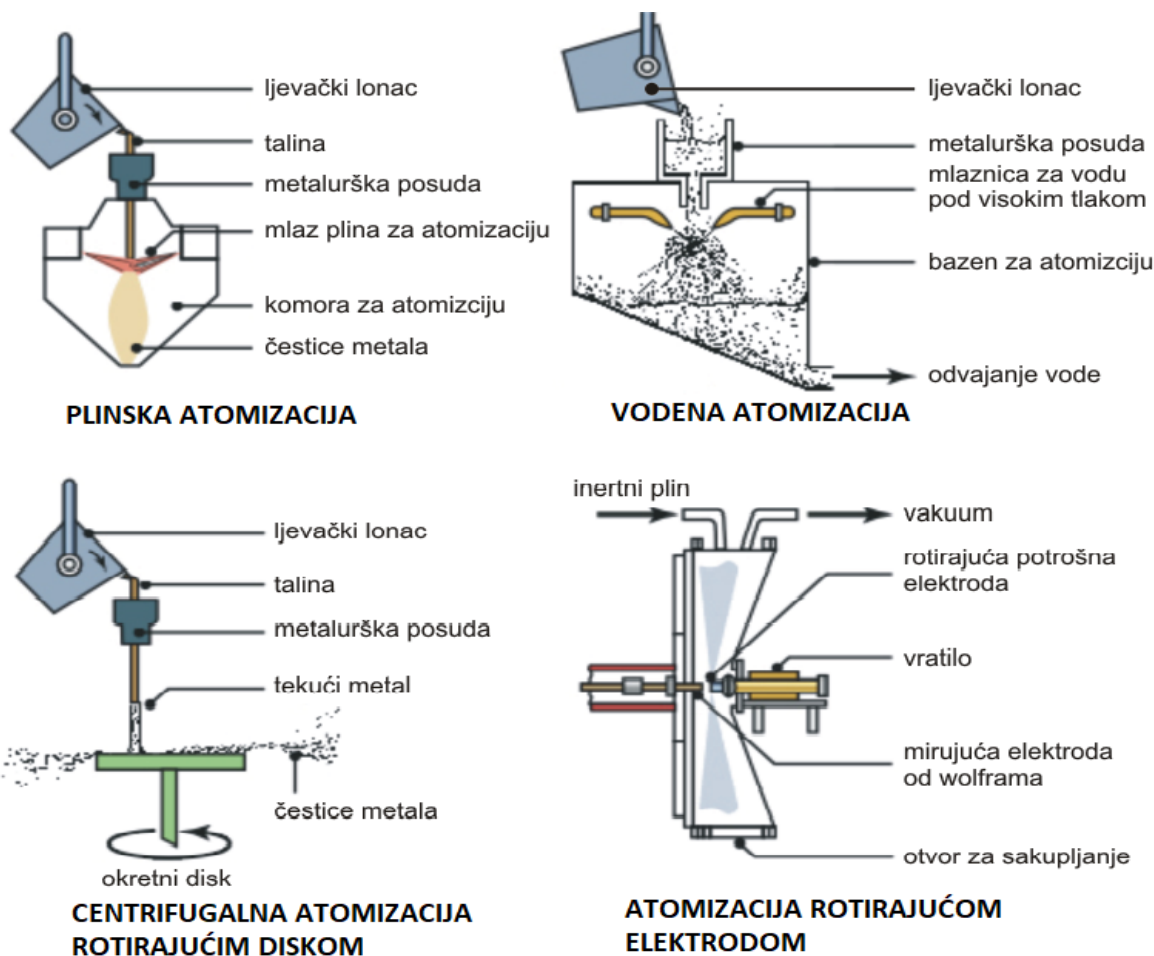
Mehaničkim postupkom polazni materijal se usitnjava djelovanjem vanjskih sila (trenjem, tlačenjem, udarnim djelovanjem ili sječenjem) te iz njega nastaje prah. Kod ove jednostavne metode čestice koje nastaju su nepravilnog oblika jer nema jednoličnog pritiska na svaku od čestica. Različiti oblici čestica praha i njihove metode dobivanja prikazane su na slici 3.3. [1].



Slika 3.3. Različiti oblici čestica praha i pripadajuće metode dobivanja [12]

Postupci proizvodnje metalnog praha atomizacijom (slika 3.4.) mogu se podijeliti kako slijedi [12]:

- plinska atomizacija,
- vodena atomizacija,
- centrifugalna atomizacija rotirajućim diskom,
- atomizacija rotirajućom elektrodom.



Slika 3.4. Postupci atomizacije [12]

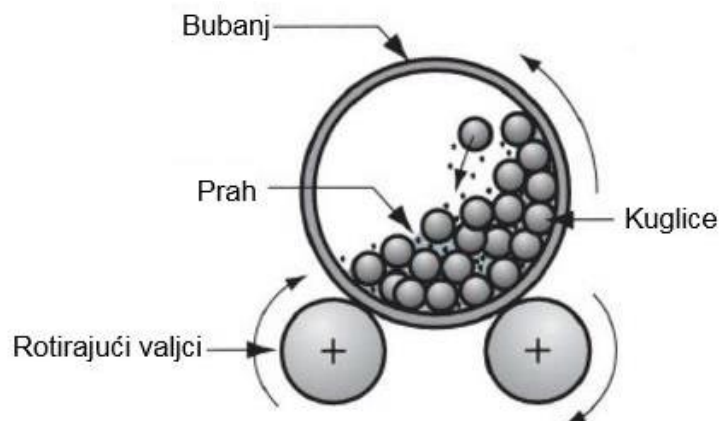
3.1.2 Miješanje/mljevenje praha

Miješanje je proces spajanja prahova koji nemaju isti kemijski sastav (elementarne mješavine metalnih prahova ili mješavine metala i nemetala). Različite aditive koji se dodaju u mješavinu također treba homogenizirati jer za ujednačenu mikrostrukturu, mješavina mora biti posve homogena. Za miješanje metalnih prahova koriste se miješala (slika 3.5.). Mljevenje je lomljenje i hladno oblikovanje čestica praha. Njegova važnost je znatno porasla jer je moguće postići prahove manje veličine zrna nego atomizacijom. Kvalitetnije i finije mješavine postižu se postupkom mokrog miješanja i mljevenja [1].



Slika 3.5. Miješalo za metalne prahove [13]

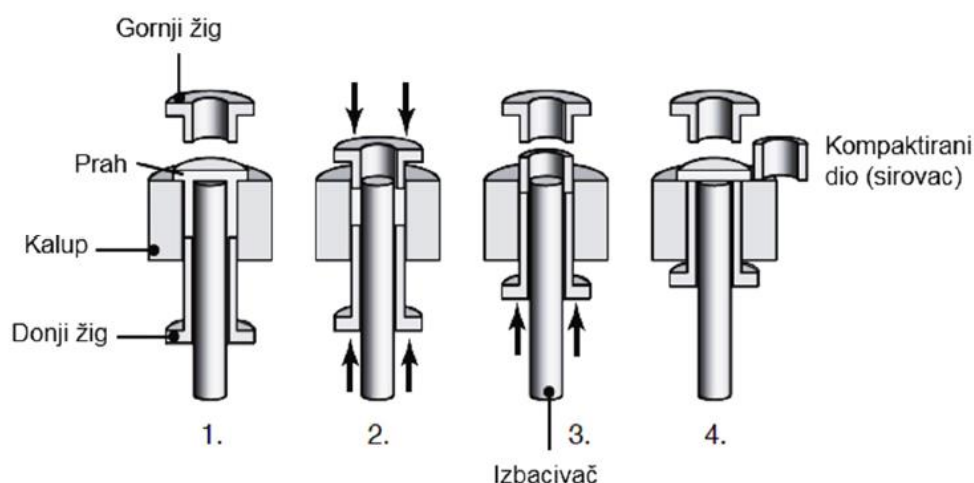
Poznati postupci mljevenja su mljevenje valjanjem, kuglično mljevenje i udarno mljevenje. Najpoznatiji postupak je kuglično mljevenje u kugličnom mlinu (slika 3.6.). Cilindrični bubanj djelomično je ispunjen kuglicama i prahom za mljevenje i rotira oko svoje osi. Kada se bubanj rotira kuglice djeluju udarnim silama i silama trenja na čestice. Najčešći materijali kuglica su keramika, tvrdi metali, alatni i nehrđajući čelici. Kako ne bi došlo do onečišćenja praha poželjno je da kuglice budu istog materijala kao i prah jer se i one troše. Uz materijal treba paziti na promjer kuglica s obzirom na veličinu bubnja i količinu praha (prevelik promjer – loše mljevenje), brzinu mljevenja, vrijeme mljevenja te vrstu medija u bubnju [1].



Slika 3.6. Kuglični mlin [1]

3.1.3 Oblikovanje praha

Oblikovanje ili kompaktiranje praha je postupak u kojem se čestice praha povezuju u neki željeni oblik dovoljne čvrstoće za daljnje rukovanje. Kompaktiranje se izvodi u kalupima pod visokim pritiskom koji uzrokuje deformaciju čestica praha i formiranje mehaničkih veza čime se smanjuje poroznost. Ovaj postupak možemo podijeliti na hladno (okolišna i malo povišena temperatura) i toplo kompaktiranje pri visokoj temperaturi, a pritisak koji se primjenjuje može biti jednosmjernan, dvosmjernan ili izostatički. Kompaktiranjem želimo konsolidirati prah u željeni oblik određenih dimenzija, određenog stupnja i vrste poroziteta te zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje. Za konsolidaciju praha najčešće se upotrebljava postupak jednoosnog kompaktiranja (slika 3.7.) [1].

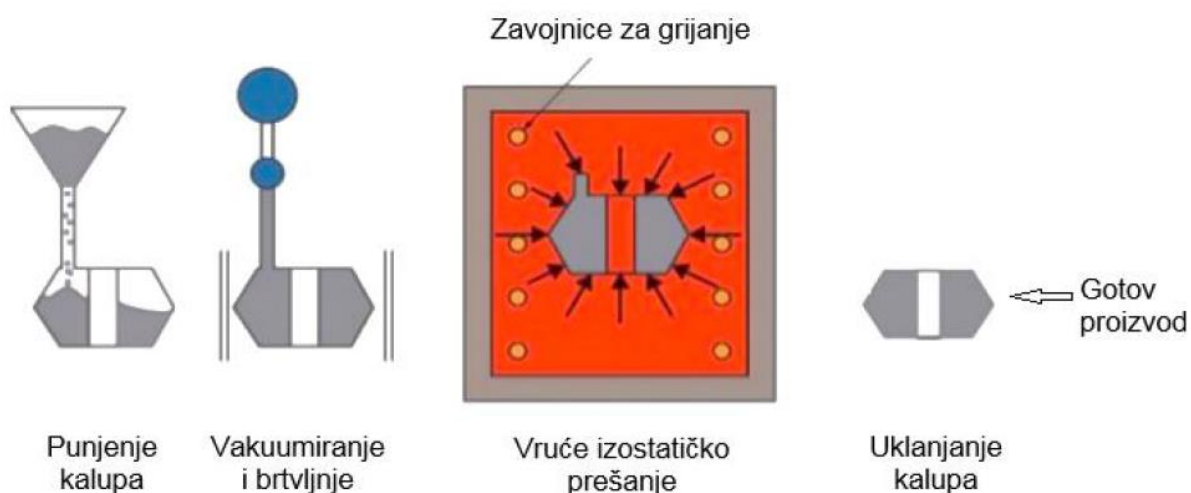


Slika 3.7. Jednoosno kompaktiranje u kalupu [1]

Postupci oblikovanja se dijele u nekoliko skupina [1]:

- hladno prešanje u kalupu,
- hladno izostatičko prešanje,
- injekcijsko prešanje (lijevanje),
- valjanje praha,
- ekstrudiranje,
- kovanje praha,
- vruće prešanje,
- vruće izostatičko prešanje.

Vruće izostatičko prešanje (HIP) je postupak koji se odvija pri povišenoj temperaturi i izostatičkom tlaku (jednak iz svih smjerova) u fleksibilnom kalupu koji je konstruiran prema obliku proizvodu (slika 3.8.). Temperature vrućeg izostatičkog prešanja WC-Co tvrdih metala se kreću između 1360°C i 1420°C , a tlakovi od 70 do 100 MPa. Trajanje i temperatura smanjuju se primjenom nanočestičnih prahova. Glavni cilj ovog postupka je eliminacija poroziteta i postizanje boljih mehaničkih svojstava [2].

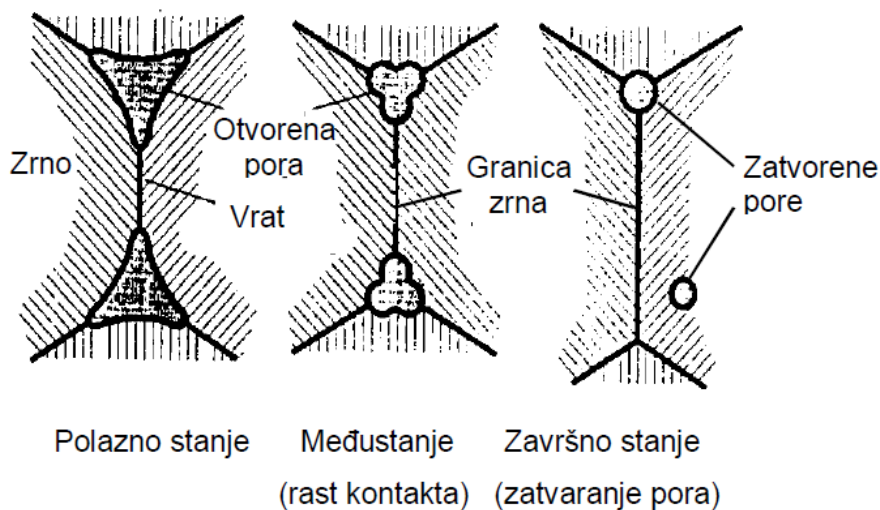


Slika 3.8. Postupak vrućeg izostatičkog prešanja [1]

3.1.4 Sinteriranje

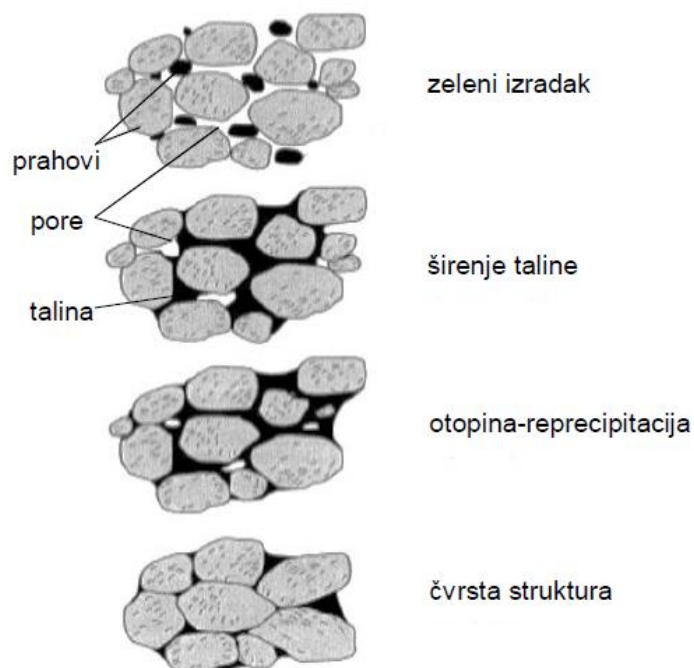
Sinteriranje je proces zagrijavanja kompaktiranog komada na temperaturu koja je niža od tališta glavnog konstituenta s ciljem da se čestice praha povežu metalnim vezama. Zamjenom mehaničkih veza metalnim povećava se tvrdoća i čvrstoća kompaktiranog komada. Osnovni parametri sinteriranja su temperatura i vrijeme, a dodatno utječu i brzina zagrijavanja/hlađenja, prisutne nečistoće i vrsta atmosfera u peći. Sinteriranje se može provoditi u čvrstom i u rastaljenom stanju [1].

Sinteriranje u čvrstom stanju sastoji se od tri faze (slika 3.9.). U polaznom stanju na mjestu dodira čestica nastaje vrat koji ih povezuje, ali pore su i dalje otvorene i velike. Rastom dodirne površine između zrna smanjuju se pore. Difuzijom atoma na dodirnim površinama nastaju granice zrna (očvrsnuće), pore se zatvaraju i postiže maksimalna gustoća [1].



Slika 3.9. Stadiji sinteriranja u čvrstom stanju [1]

Sinteriranje u rastaljenoj fazi je puno češći i zastupljeniji postupak srašćivanja. Zbog jače difuzije u rastaljenoj fazi veća je brzina zgušnjavanja te bez korištenja vanjskog pritiska dolazi do potpunog zgušnjavanja. Ovaj se proces odvija u nekoliko stadija prikazanih slikom 3.10.

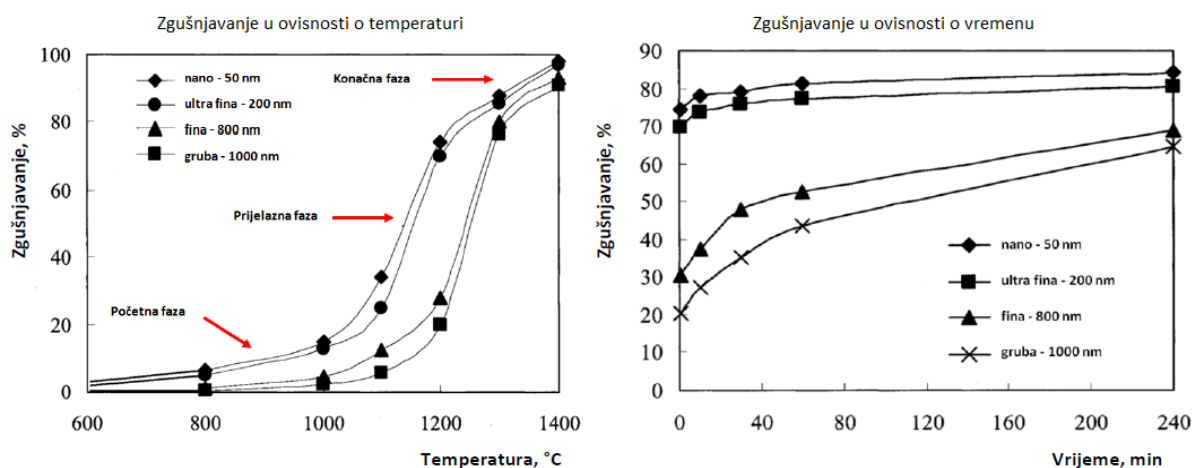


Slika 3.10. Stadiji sinteriranja u rastaljenoj fazi [1]

Jedan od konstituenata se tali i rastaljena faza kapilarnim djelovanjem popunjava pore između čestica i privlači čestice što uzrokuje brže skupljanje. Zbog nedovoljno rastaljene faze koja bi ispunila sve pore dolazi do reprecipitacije otopine kada se mala zrna otapaju i reprecipitiraju u

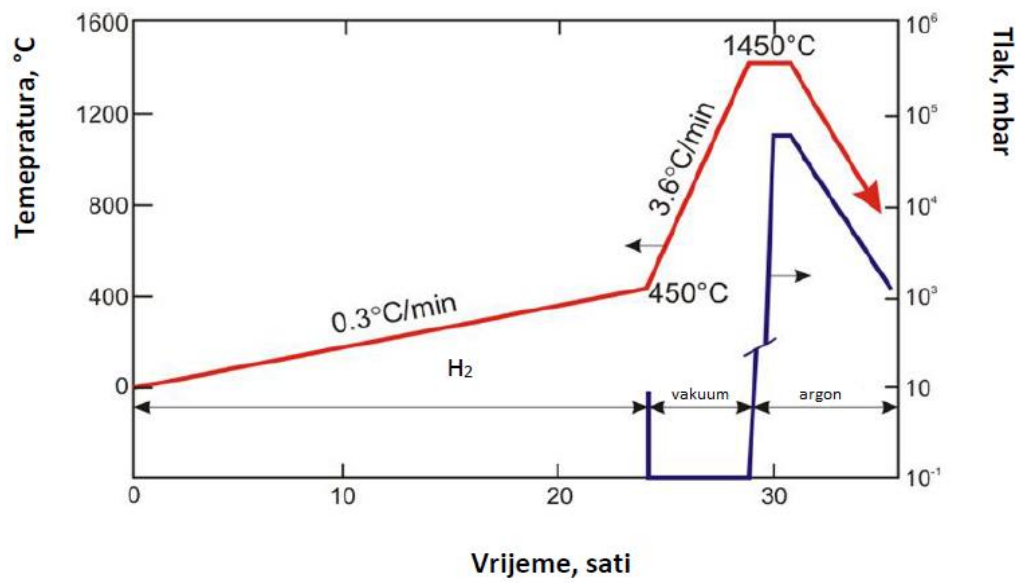
veća što rezultira dodatnim zgušnjavanjem. Konačna čvrsta struktura se formira sporim zgušnjavanjem difuzijom atoma na mjestu dodira čestica [1].

WC-Co tvrdi metali najčešće se sinteriraju u rastaljenoj fazi u atomsferi vodika i u vakuumu. Rastaljena faza nastaje na temperaturi iznad pseudobinarnog WC-Co eutektika. Iako su tvrdi metali tipični za sinteriranje u rastaljenoj fazi već i u krutom stanju pri temperaturama 800 – 1250°C započinje znatno zgušnjavanje i stezanje. Nano i ultra fini tvrdi metali u krutom stanju ostvaruju i do 90 % ukupnog stezanja. Zgušnjavanje tvrdih metala više ovisi o temperaturi procesa nego o njegovom trajanju, a na njega još utječe i veličina čestica praha što se može vidjeti na primjeru WC-10Co na slici 3.11. [2].



Slika 3.11. Zgušnjavanje WC-10Co tvrdog metala različitih veličina čestica praha [2]

Danas postoje i napredni postupci sinteriranja kao što je „Sinter HIP“ postupak koji se sastoji od sinteriranja u tekućoj fazi (vakuum) i vrućeg izostatičkog prešanja. Postoje dva načina provedbe ovog postupka a to su sinter + HIP i sinter/HIP. Kod sinter + HIP metode vruće izostatičko prešanje (tlakovi od 100 do 200 MPa) izvodi se na prethodno sinteriranim gotovim dijelovima. Sinter/HIP metodom prah se konsolidira kroz jedan ciklus koji se sastoji od otklanjanja plastifikatora u vakuumu, sinteriranja u vakuumu i vrućeg izostatičkog prešanja u zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Sinter/HIP se primjenjuje na WC-Co tvrdim metalima čime se postižu izvanredna svojstva naspram onih dobivenih „klasičnim“ postupcima. Sinter/HIP postupak prikazan je dijagramom na slici 3.12. [2].



Slika 3.12. Dijagram sinter/HIP-a na primjeru WC-Co tvrdih metala [2]

4 METODE ISPITIVANJA TVRDOĆE I LOMNE ŽILAVOSTI TVRDIH METALA

4.1 Metode ispitivanja tvrdoće

Metode koje se koriste za mjerenje tvrdoće tvrdih metala su Vickers i Rockwell. Ovim metodama ispituje se otpornost metala prema prodiranju nekog drugog znatno tvrđeg tijela (indentor). Ispitivanje se provodi prodiranjem indentora u metal, pod određenim opterećenjem, u određenom vremenskom trajanju [14].

4.1.1 Metoda po Vickersu

Vickersova metoda je standardna metoda za mjerenje tvrdoće metala. U površinu metala utiskuje se dijamantni indentor oblika pravilne četverostrane piramide (slika 4.1.). Kut između nasuprotnih stranica dijamantne piramide iznosi 136° , a dobiveni otisak je kvadratnog oblika. Dijagonale otiska mjere se pomoću mikroskopa. Pomoću izmjerenih duljina dijagonala izračunava se tvrdoća. Dijamantni indentor ima prednost nad drugim indentorima jer se ne deformira tijekom korištenja. To omogućuje mjerenje izrazito visokih tvrdoća materijala kao što su tvrdi metali. Kod tvrdih metala se koristi metoda HV30 odnosno opterećenje iznosi 294,20 N (30 kp) [14].

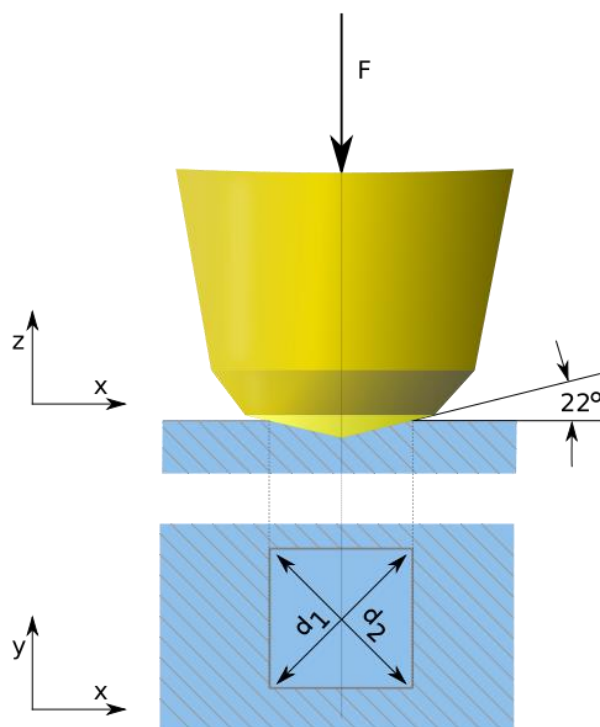
Tvrdoća prema Vickersu izračunava se slijedećom jednadžbom:

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d_{sr}^2} \quad (1)$$

gdje je:

F [N] – sila opterećivanja

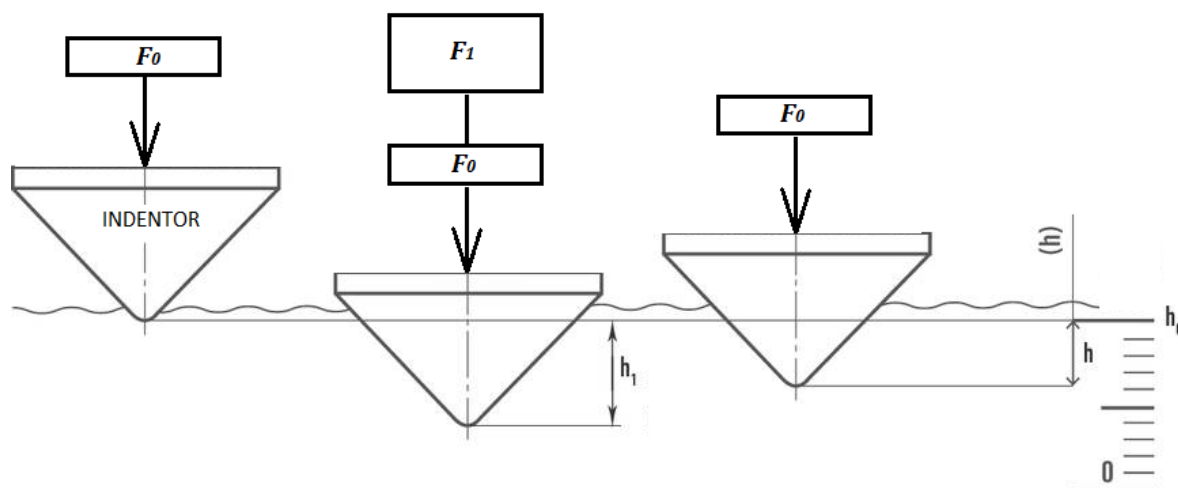
d_{sr} [mm] – srednja duljina dijagonala otiska



Slika 4.1. Indentor u obliku piramide i otisak dobiven Vickersovom metodom [15]

4.1.2 Metoda po Rockwellu

Metoda ispitivanja tvrdoće po Rockwellu je postupak kod kojeg se u površinu materijala utiskuje dijamantni stožac s vršnim kutom od 120° ili kuglica od tvrdog metala. Kod ove metode se ne mjeri površina otiska, nego dubina prodiranja indentora. Prilikom ispitivanja prvo se primjenjuje predopterećenje F_o koje uobičajeno iznosi 98,07 N (10 kp) što uzrokuje inicijalni prodor utiskivača do dubine h_o što je početni položaj za mjerenje dubine utiskivanja. Zatim se mjerilo za dubinu postavlja na nulu kao polaznu vrijednost i primjenjuje se glavno opterećenje F_1 . Nakon toga se opterećenje uklanja sve do vrijednosti predopterećenja i očitava se dubina otiska h (slika 4.2.). Prednosti metode po Rockwellu u odnosu na ostale metode su izravno očitavanje tvrdoće na skali tvrdomjera i brzo ispitivanje. Nedostaci ove metode su slabija selektivnost i nepreciznost. Metoda koja se najčešće upotrebljava je HRC. Ona se koristi za mjerenje tvrdoće kaljenog čelika. Za mjerenje tvrdoće tvrdih metala koristi se metoda HRA. Kod HRA metode indentor je dijamantni stožac s vršnim kutom od 120° , a ukupno opterećenje ($F_o + F_1$) iznosi $98,07 + 490,3 = 588,4$ N (60 kp) [16].



Slika 4.2. Ispitivanje tvrdoće metodom po Rockwellu [17]

4.2 Metode ispitivanja lomne žilavosti

Lomna žilavost (K_{IC}) je svojstvo koje opisuje sposobnost materijala da se odupre pojavi i širenju pukotine. Ona zapravo predstavlja kritičnu vrijednost faktora intenzivnosti naprezanja pri kojoj pukotina započinje nestabilno širenje u uvjetima ravninskog stanja deformacije. Postoji nekoliko načina ispitivanja lomne žilavosti materijala. U klasična ispitivanja ubraja se ispitivanje na kompaktnoj vlačnoj epruveti i ispitivanje na epruveti za trotočkasto savijanje pri čemu se mjeri otvaranje pukotine u uvjetima djelovanja opterećenja [18].

Lomna žilavost se može odrediti i indentacijskim metodama, kao što je metoda po Vickersu. Takav način ispitivanja uključuje mjerenje duljina pukotina koje proizlaze iz četiri vrha otiska Vickersove piramide utisnute pod djelovanjem opterećenja. Lomna žilavost materijala se izračunava na temelju vrijednosti duljina pukotina, modula elastičnosti, opterećenja, tvrdoće, veličine dijagonalne otiska i empirijske konstante prilagodbe. Danas je poznato više različitih Vickers indentacijskih metoda za određivanje lomne žilavosti kao što su metoda po Anstisu, Niihari, Casellasu odnosno Palmqvistu [19].

4.2.1 Palmqvistova metoda

Palmqvistova metoda se često primjenjuje za utvrđivanje vrijednosti lomne žilavosti tvrdih metala. Prednost Palmqvistove metode je jednostavno mjerenje, bez razaranja, pri čemu nije potrebna specijalna geometrija ispitivanog dijela. Za izračunavanje lomne žilavosti ova metoda koristi vrijednost tvrdoće i opterećenja primijenjenog na indenter te izmjerene vrijednosti duljina pukotina (slika 4.3.). Duljine pukotina, odnosno žilavost sitnozrnatih tvrdih metala značajno ovisi o prisutnim zaostalim naprezanjima pa se ona moraju reducirati žarenjem [20]. Lomna žilavost prema Palmqvistu izračunava se sljedećom jednačinom:

$$W_K = A \cdot \sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_G} \quad (2)$$

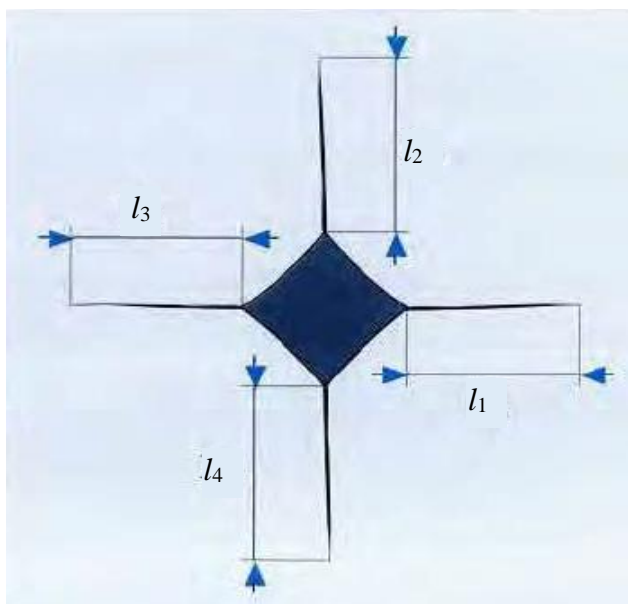
gdje je:

W_K [MPa \sqrt{m}] – lomna žilavost

A – konstanta iznosa 0,0028

HV – tvrdoća po Vickersu

W_G [N/mm] – omjer opterećenja i ukupne duljine pukotina



Slika 4.3. Pukotine koje se šire iz vrhova otiska [4]

5 EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni dio rada provedena su ispitivanja na trima različitim uzorcima nanostrukturiranih tvrdih metala (slika 5.1.). Uzorci su dobiveni sinter-HIP postupkom. Prethodno kompaktirana smjesa prahova kobalta i volframovih karbida sinterirana je u vakuumu i vruće izostatički prešana u zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Na uzorcima su provedena ispitivanja tvrdoće i lomne žilavosti. Tvrdoća je mjerena metodom po Vickersu, a lomna je žilavost određena metodom po Palmqvistu. Na svakom je napravljeno 15 mjerenja. Sva ispitivanja načinjena su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Uzorci nanostrukturiranih tvrdih metala na kojima su provedena ispitivanja jesu sljedeći:

- WC-5Co – sadrži 5% kobalta
- WC-10Co – sadrži 10% kobalta
- WC-15Co – sadrži 15% kobalta



Slika 5.1. Uzorci nanostrukturiranih tvrdih metala

Mjerenje tvrdoće je provedeno na tvrdomjeru Indentec (slika 5.2.) primjenom opterećenja 294,20 N (HV30). Prilikom ispitivanja uzorak se postavlja na ispitni stolić vezan za vreteno. Stolić se podiže okretanjem vretena sve dok uzorak ne dođe blizu vrha indentora. Operacija primjene opterećenja i uklanjanja opterećenja je automatizirana. Indentor se opterećuje utezima koji se automatski dodaju i uklanjaju ovisno o odabranoj sili odnosno metodi. Na ovom uređaju nalazi se optički mjerni mikroskop pomoću kojeg se mjeri duljina dijagonala otiska iz čega slijedi vrijednost tvrdoće. Uređaj je postavljen na antivibracijski stol kako bi ispitivanja bila preciznija.



Slika 5.2. Tvrdomjer Indentec

5.1 Priprema uzoraka

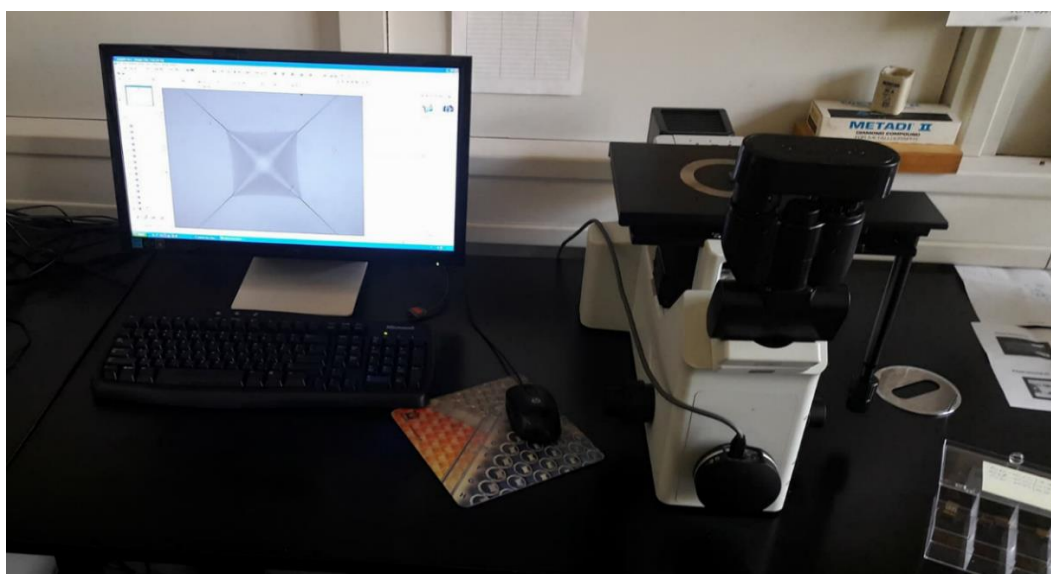
Da bi ispitivanje nanostrukturiranog tvrdog metala bilo kvalitetno, ispitna površina uzorka mora biti fina i čista. Zato se uzorci podvrgavaju metalografskoj pripremi koja se sastoji od operacija zaljevanja, brušenja i poliranja.

Brušenje i poliranje je provedeno kroz sljedeće faze:

1. brušenje ispitne površine uzorka pločicom s dijamantnim abrazivom MD-Piano 120 uz hlađenje vodom,
2. fino brušenje ispitne površine uzorka pločicom MD-Allegro s dijamantnom pastom veličine zrna 9 μm uz hlađenje lubrikantom (alkohol i voda),
3. fino brušenje ispitne površine uzorka pločicom MD-Largo s dijamantnom pastom veličine zrna 3 μm uz hlađenje lubrikantom (alkohol i voda),
4. poliranje ispitne površine uzorka pločicom MD-Dac s dijamantnom pastom veličine zrna 3 μm uz hlađenje lubrikantom (alkohol i voda),
5. završno poliranje ispitne površine uzorka pločicom MD-Chem s koloidnom slikatnom pastom.

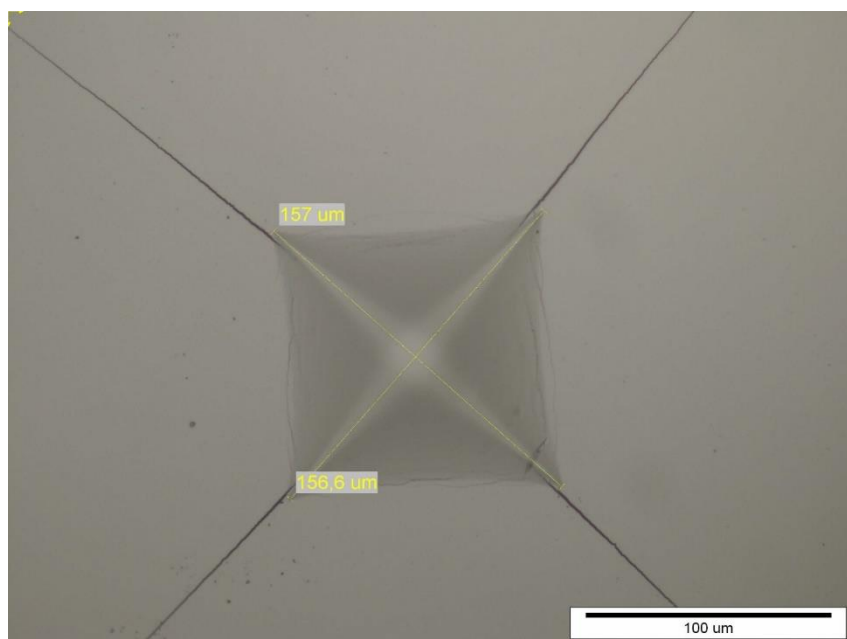
5.2 Ispitivanje tvrdoće

Kao što je ranije navedeno tvrdoća uzoraka je mjerena metodom HV30. Na svakom otisku izmjerene su duljine dijagonala d_1 i d_2 . Dijagonale nisu mjerene pomoću optičkog sustava tvrdomjera zbog malog povećanja od samo 100 puta već se koristio optički mikroskop spojen na računalo (slika 5.3.). Na mikroskopu je korišteno povećanje od 500 puta te su s pomoću računalnog programa izmjerene duljine dijagonala.

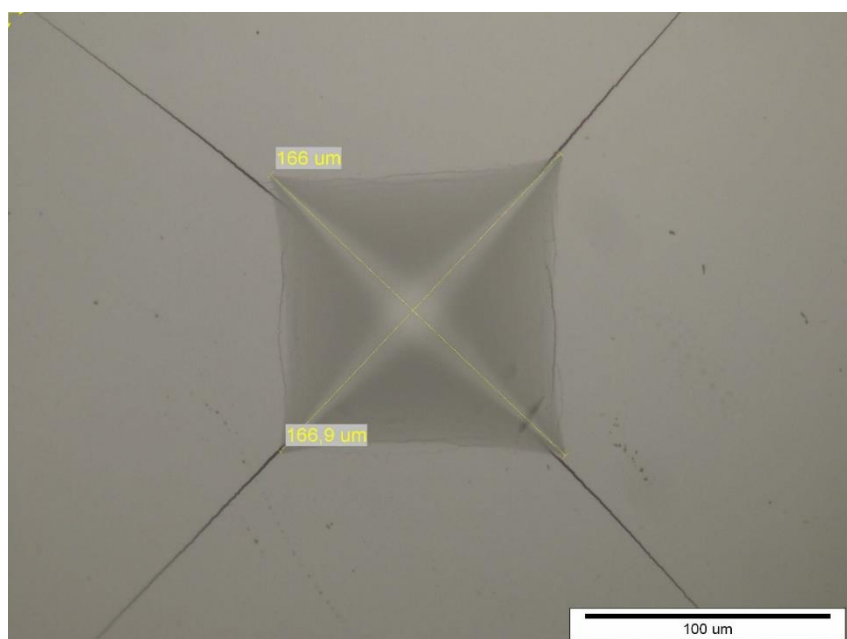


Slika 5.3. Optički mikroskop i računalo

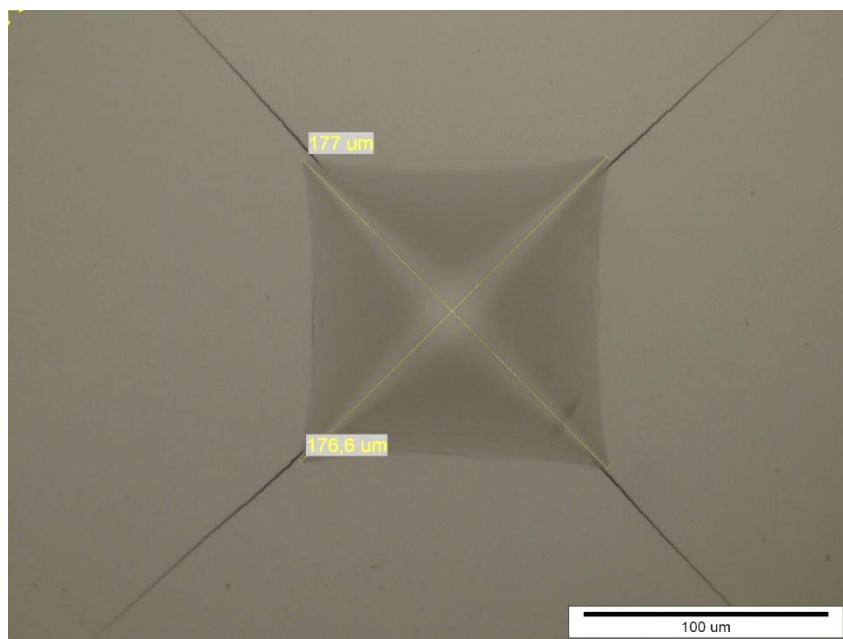
Otisci s izmjerenim dijagonalama, na uzorcima nanostrukturiranih tvrdih metala, različitog sadržaja kobalta, prikazani su na slikama 5.4. (WC-5Co), 5.5. (WC-10Co) i 5.6. (WC-15Co). Otisci na ovim slikama imaju oblik kvadrata koji je zapravo baza šuplje piramide otisnute u materijalu. Na slikama su jasno vidljive i pukotine koje se šire iz vrhova otiska što će se kasnije koristiti i u izračunu lomne žilavosti.



Slika 5.4. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta



Slika 5.5. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta



Slika 5.6. Otisak Vickersovog indentora i pukotine na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta

Na prikazanim slikama može se uočiti kako se duljine dijagonala otisaka povećavaju s povećanjem udjela kobalta. Povećanjem udjela kobalta za 5 % duljina dijagonale se povećava za oko 10 μm .

5.2.1 Rezultati mjerenja tvrdoće

U tablicama 5.1. (WC-5Co), 5.2. (WC-10Co) i 5.3. (WC-15Co) prikazani su iznosi izmjerenih duljina dijagonala, njihove srednje vrijednosti te vrijednosti tvrdoće. Vrijednosti tvrdoće dobivene su sljedećom jednadžbom:

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d_{sr}^2} \quad (3)$$

gdje je:

$$d_{sr} - \text{srednja vrijednost dijagonala otiska, } d_{sr} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad [\text{mm}],$$

F – sila utiskivanja [N].

Tablica 5.1. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta

Broj otiska	$d_1, \text{ mm}$	$d_2, \text{ mm}$	$d_{sr}, \text{ mm}$	$F, \text{ N}$	HV30
1	0,1585	0,1576	0,1581	294,20	2227
2	0,1565	0,1570	0,1568		2264
3	0,1568	0,1565	0,1567		2267
4	0,1566	0,1564	0,1565		2271
5	0,1580	0,1563	0,1572		2253
6	0,1573	0,1569	0,1571		2254
7	0,1579	0,1561	0,1570		2257
8	0,1573	0,1579	0,1576		2240
9	0,1570	0,1566	0,1568		2263
10	0,1570	0,1565	0,1568		2264
11	0,1563	0,1559	0,1561		2283
12	0,1568	0,1557	0,1563		2279
13	0,1561	0,1567	0,1564		2274
14	0,1560	0,1564	0,1562		2280
15	0,1565	0,1567	0,1566		2269
Srednja vrijednost	0,1570	0,1566	0,1568	294,20	2263

Tablica 5.2. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta

Broj otiska	$d_1, \text{ mm}$	$d_2, \text{ mm}$	$d_{sr}, \text{ mm}$	$F, \text{ N}$	HV30
1	0,1659	0,1666	0,1663	294,20	2013
2	0,1656	0,1659	0,1658		2025
3	0,1660	0,1669	0,1665		2008
4	0,1657	0,1667	0,1662		2014
5	0,1656	0,1669	0,1663		2013
6	0,1667	0,1672	0,1670		1996
7	0,1670	0,1660	0,1665		2007
8	0,1675	0,1665	0,1670		1995
9	0,1667	0,1660	0,1664		2010
10	0,1670	0,1650	0,1660		2019
11	0,1655	0,1661	0,1658		2024
12	0,1657	0,1662	0,1660		2020
13	0,1649	0,1649	0,1649		2046
14	0,1668	0,1657	0,1663		2013
15	0,1669	0,1660	0,1665		2008
Srednja vrijednost	0,1662	0,1662	0,1662	294,20	2014

Tablica 5.3. Rezultati mjerenja tvrdoće na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta

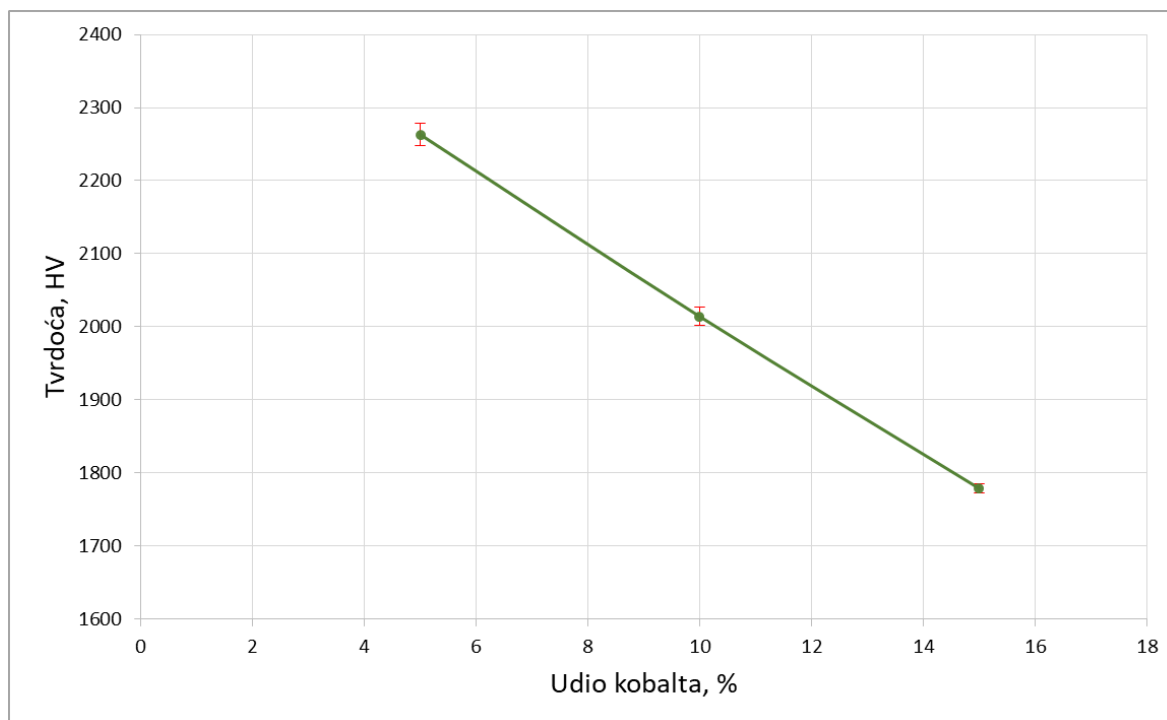
Broj otiska	d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	F, N	HV30
1	0,1770	0,1768	0,1769	294,20	1778
2	0,1761	0,1774	0,1768		1781
3	0,1760	0,1761	0,1761		1795
4	0,1766	0,1765	0,1766		1785
5	0,1777	0,1764	0,1771		1775
6	0,1765	0,1775	0,1770		1776
7	0,1764	0,1776	0,1770		1776
8	0,1770	0,1766	0,1768		1780
9	0,1774	0,1770	0,1772		1772
10	0,1766	0,1771	0,1769		1779
11	0,1767	0,1779	0,1773		1770
12	0,1766	0,1772	0,1769		1778
13	0,1761	0,1772	0,1767		1783
14	0,1767	0,1769	0,1768		1780
15	0,1767	0,1774	0,1771		1775
Srednja vrijednost	0,1767	0,1770	0,1769	294,20	1779

Tablica 5.4. sadrži sažeti prikaz rezultata mjerenja tvrdoće za sva tri uzorka s 5, 10 i 15 %Co.

Tablica 5.4. Srednje vrijednosti tvrdoće, mjerna nesigurnost i standardno odstupanje tvrdoće

Uzorak	Srednja vrijednost tvrdoće, HV	Mjerna nesigurnost, HV	Standardno odstupanje, HV
WC-5Co	2263	28,0	15,2
WC-10Co	2014	25,6	12,3
WC-15Co	1779	12,6	6,0

Iz tablice je vidljivo da vrijednosti tvrdoće znatno padaju s porastom udjela kobalta. Razlika u tvrdoći uzorka s najmanje odnosno najviše kobalta iznosi približno 500 HV. Srednja vrijednost tvrdoće kao funkcija udjela kobalta grafički je prikazana na slici 5.7.

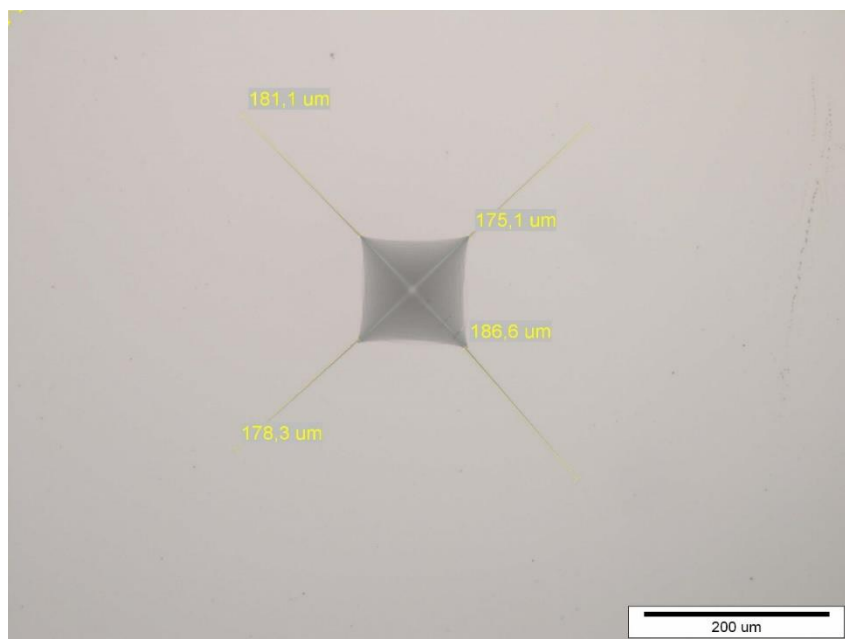


Slika 5.7. Ovisnost tvrdoće o udjelu kobalta

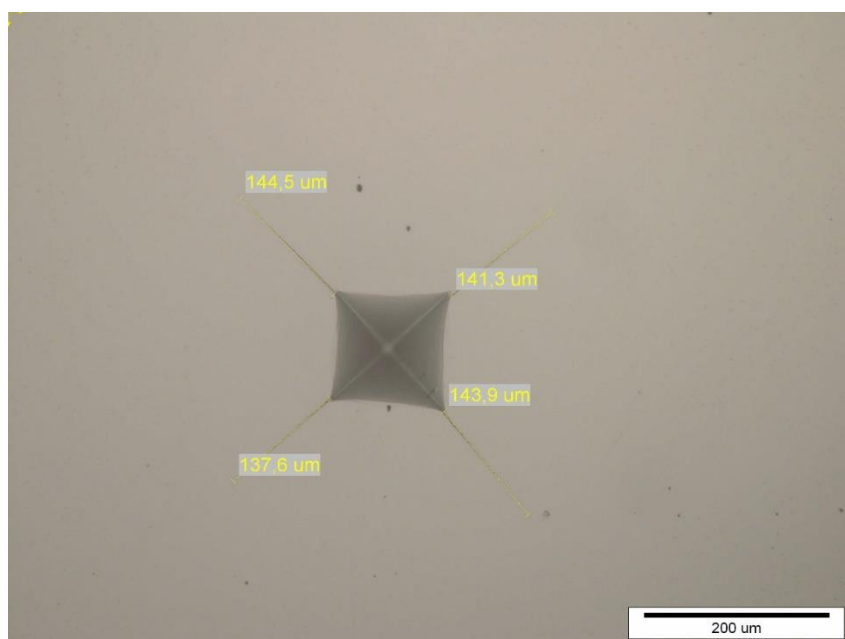
Iz tablice 5.4. odnosno slike 5.7. proizlazi malo rasipanje rezultata tvrdoće što upućuje na odabir primjerenog opterećenja i homogenu mikrostrukturu ispitivanih uzoraka. Uspoređujući sliku 5.7. sa slikom 2.2. potvrđuje se da ispitani uzorci tvrdih metala s 5, 10 i 15% kobalta imaju veću tvrdoću od ultra finih tvrdih metala kao rezultat postojanja vrlo sitnih zrna nano veličine.

5.3 Određivanje lomne žilavosti

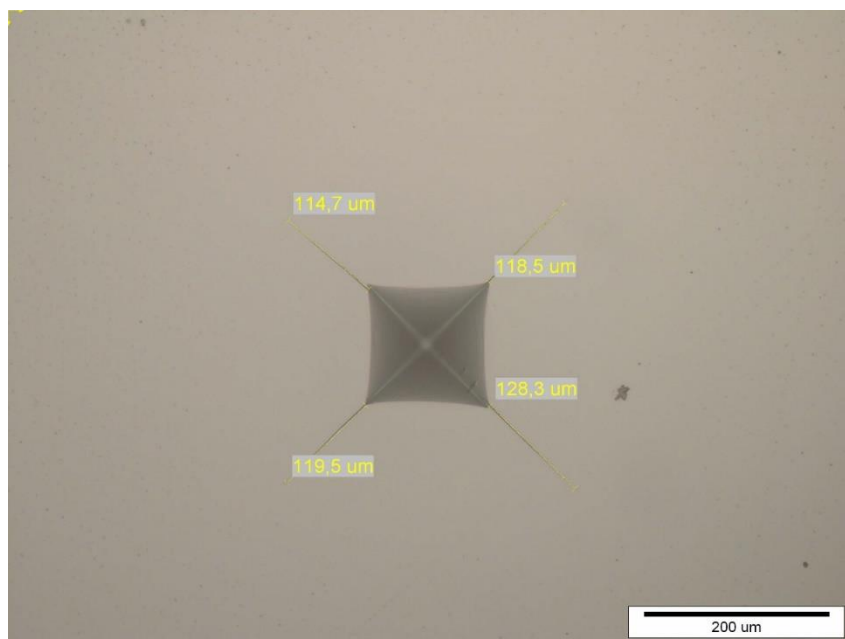
Za određivanje lomne žilavosti uzoraka korištena je Palmqvistova metoda. Utiskivanjem indentora u površinu materijala nastaju pukotine koje propagiraju iz vrhova otiska. Na svakom uzorku izmjerene su duljine pukotina l_1, l_2, l_3, l_4 koje se šire iz četiri vrha otiska. Te vrijednosti su potrebne za izračun lomne žilavosti, a one su mjerene kao i dijagonale otiska, pomoću optičkog mikroskopa i odgovarajućeg računalnog programa. Za mjerenje pukotina na uzorku korišteno je povećanje od 200, a ne 500 puta sukladno zahtjevima norme. Izmjerene pukotine na uzorcima nanostrukturiranih tvrdih metala prikazane su na slikama 5.8. (WC-5Co), 5.9. (WC-10Co) i 5.10. (WC-15Co).



Slika 5.8. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta



Slika 5.9. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta



Slika 5.10. Duljine pukotina na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta

Na prikazanim slikama može se vidjeti kako se duljine pukotina smanjuju s povećanjem udjela kobalta.

5.3.1 Rezultati mjerenja lomne žilavosti

Vrijednosti izmjerenih duljina pukotina, ukupnih duljina pukotina, tvrdoće, omjera opterećenja i ukupne duljine pukotina te lomne žilavosti prikazane su u tablicama 5.5. (WC-5Co), 5.6. (WC-10Co) i 5.7. (WC-15Co). Vrijednosti lomne žilavosti prema Palmqvistu izračunate su sljedećom jednačbom:

$$W_K = A \cdot \sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_G} \quad (4)$$

gdje je:

W_k – lomna žilavost po Palmqvistu [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$],

A – konstanta vrijednosti 0,0028,

HV – tvrdoća po Vickersu [N/mm^2],

W_G – omjer sile utiskivanja i ukupne duljine pukotina [N/mm].

Tvrdoća HV izračunata je iz jednadžbe:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d_{sr}^2}, \text{ N/mm}^2 \quad (5)$$

gdje je:

F – sila utiskivanja (294,20 N)

d_{sr} – srednja vrijednost dijagonala otiska [mm]

Omjer opterećenja i ukupne duljine pukotina slijedi iz izraza:

$$W_G = \frac{F}{T}, \text{ N/mm} \quad (6)$$

gdje je:

T - ukupna duljina pukotina ($T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) [mm]

Tablica 5.5. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 5% kobalta

Broj otiska	$l_1, \text{ mm}$	$l_2, \text{ mm}$	$l_3, \text{ mm}$	$l_4, \text{ mm}$	$T, \text{ mm}$	$d_{sr}, \text{ mm}$	$W_G, \text{ N/mm}$	$HV, \text{ N/mm}^2$	$W_K, \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
1	0,1695	0,1698	0,1642	0,1917	0,6952	0,1581	423,2	21840	8,51
2	0,1860	0,1842	0,1892	0,1813	0,7407	0,1568	397,2	22204	8,32
3	0,1898	0,1799	0,1831	0,1736	0,7264	0,1567	405,0	22232	8,40
4	0,1657	0,1849	0,1723	0,1846	0,7075	0,1565	415,8	22275	8,52
5	0,1876	0,1644	0,1908	0,1597	0,7025	0,1572	418,8	22091	8,52
6	0,1867	0,1780	0,1846	0,1705	0,7198	0,1571	408,7	22105	8,42
7	0,1930	0,1861	0,1936	0,1836	0,7563	0,1570	389,0	22133	8,22
8	0,1744	0,1950	0,1787	0,1894	0,7375	0,1576	398,9	21965	8,29
9	0,1907	0,1867	0,1962	0,1777	0,7513	0,1568	391,6	22190	8,25
10	0,1899	0,1783	0,1917	0,1793	0,7392	0,1568	398,0	22204	8,32
11	0,1796	0,1871	0,1926	0,1880	0,7473	0,1561	393,7	22389	8,31
12	0,1811	0,1751	0,1866	0,1783	0,7211	0,1563	408,0	22346	8,45
13	0,1859	0,1771	0,1861	0,1823	0,7314	0,1564	402,2	22303	8,39
14	0,1791	0,1769	0,1872	0,1751	0,7183	0,1562	409,6	22361	8,47
15	0,1859	0,1686	0,1884	0,1637	0,7066	0,1566	416,4	22247	8,52
Srednja vrijednost	0,1830	0,1795	0,1857	0,1786	0,7267	0,1568	404,8	22192	8,39

Tablica 5.6. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 10% kobalta

Broj otiska	$l_1, \text{ mm}$	$l_2, \text{ mm}$	$l_3, \text{ mm}$	$l_4, \text{ mm}$	$T, \text{ mm}$	$d_{sr}, \text{ mm}$	$W_G, \text{ N/mm}$	HV N/mm^2	$W_K, \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
1	0,1379	0,1368	0,1406	0,1347	0,5500	0,1663	534,9	19739	9,10
2	0,1409	0,1493	0,1453	0,1479	0,5834	0,1658	504,3	19858	8,86
3	0,1361	0,1386	0,1466	0,1316	0,5529	0,1665	532,1	19691	9,06
4	0,1402	0,1349	0,1416	0,1367	0,5534	0,1662	531,6	19751	9,07
5	0,1348	0,1363	0,1355	0,1344	0,5410	0,1663	543,8	19739	9,17
6	0,1421	0,1360	0,1403	0,1392	0,5576	0,1670	527,6	19574	9,00
7	0,1405	0,1413	0,1412	0,1379	0,5609	0,1665	524,5	19680	9,00
8	0,1366	0,1411	0,1381	0,1381	0,5539	0,1670	531,1	19562	9,03
9	0,1380	0,1323	0,1447	0,1368	0,5518	0,1664	533,2	19715	9,08
10	0,1432	0,1374	0,1414	0,1389	0,5609	0,1660	524,5	19798	9,02
11	0,1376	0,1439	0,1413	0,1445	0,5673	0,1658	518,6	19846	8,98
12	0,1402	0,1399	0,1412	0,1392	0,5605	0,1660	524,9	19810	9,03
13	0,1381	0,1384	0,1419	0,1415	0,5599	0,1649	525,5	20063	9,09
14	0,1401	0,1448	0,1399	0,1410	0,5658	0,1663	520,0	19739	8,97
15	0,1371	0,1398	0,1401	0,1388	0,5558	0,1665	529,3	19691	9,04
Srednja vrijednost	0,1389	0,1394	0,1413	0,1387	0,5583	0,1662	527,1	19750	9,03

Tablica 5.7. Rezultati mjerenja lomne žilavosti na uzorku tvrdog metala s 15% kobalta

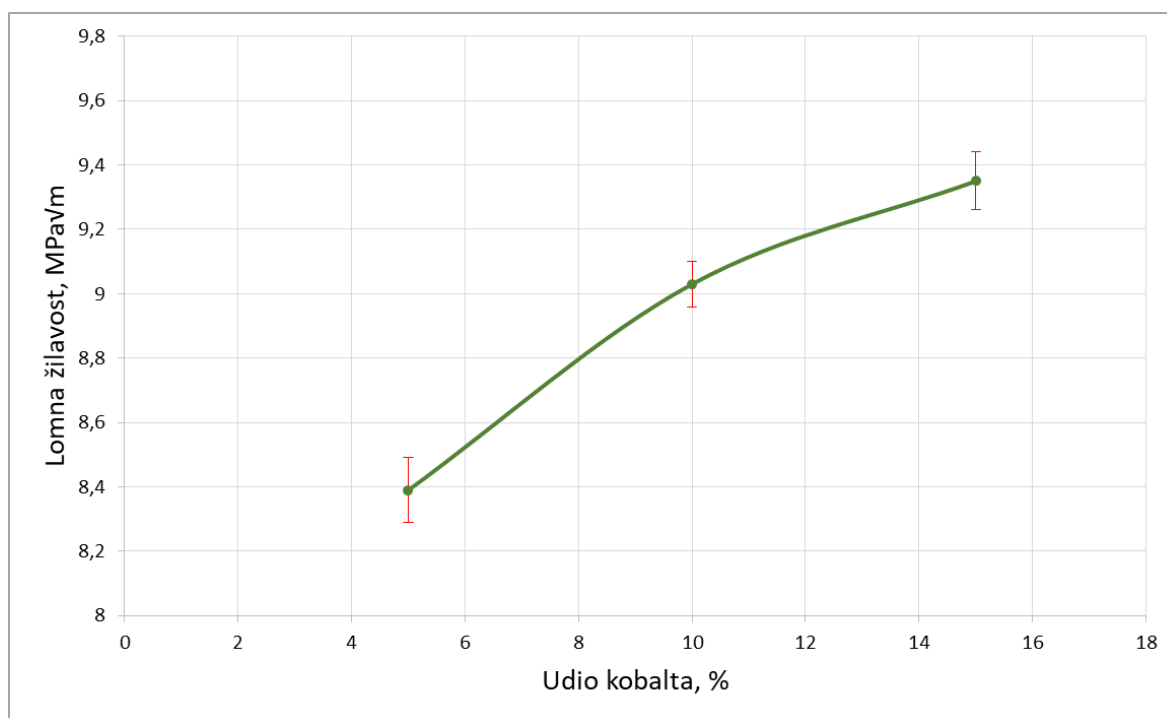
Broj otiska	$l_1, \text{ mm}$	$l_2, \text{ mm}$	$l_3, \text{ mm}$	$l_4, \text{ mm}$	$T, \text{ mm}$	$d_{sr}, \text{ mm}$	$W_G, \text{ N/mm}$	HV N/mm^2	$W_K, \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
1	0,1246	0,1157	0,1163	0,1173	0,4739	0,1769	580,3	17434	9,21
2	0,1148	0,1163	0,1174	0,1132	0,4617	0,1768	588,9	17463	9,34
3	0,1156	0,1100	0,1163	0,1137	0,4556	0,1761	587,7	17602	9,44
4	0,1165	0,1113	0,1137	0,1159	0,4574	0,1766	609,1	17503	9,39
5	0,1117	0,1152	0,1172	0,1120	0,4561	0,1771	609,0	17404	9,38
6	0,1155	0,1107	0,1123	0,1137	0,4522	0,1770	597,7	17414	9,42
7	0,1183	0,1143	0,1178	0,1193	0,4697	0,1770	598,3	17414	9,25
8	0,1204	0,1166	0,1145	0,1163	0,4678	0,1768	597,0	17453	9,28
9	0,1133	0,1122	0,1137	0,1174	0,4566	0,1772	604,6	17375	9,37
10	0,1110	0,1130	0,1143	0,1157	0,4540	0,1769	606,6	17444	9,41
11	0,1106	0,1145	0,1124	0,1185	0,4560	0,1773	609,4	17355	9,37
12	0,1147	0,1185	0,1283	0,1195	0,4810	0,1769	611,6	17434	9,14
13	0,1136	0,1116	0,1195	0,1173	0,4620	0,1767	583,8	17483	9,34
14	0,1141	0,1178	0,1100	0,1135	0,4554	0,1768	602,4	17453	9,40
15	0,1112	0,1140	0,1123	0,1131	0,4506	0,1771	593,7	17404	9,44
Srednja vrijednost	0,1151	0,1141	0,1157	0,1158	0,4607	0,1769	598,7	17442	9,35

U tablici 5.8. prikazane su srednje vrijednosti lomne žilavosti uz pripadajuće mjerne nesigurnosti i standardno odstupanja za sva tri uzorka.

Tablica 5.8. Srednje vrijednosti lomne žilavosti, mjerna nesigurnost i standardno odstupanje lomne žilavosti

Uzorak	Srednja vrijednost lomne žilavosti, MPa√m	Mjerna nesigurnost, MPa√m	Standardno odstupanje, MPa√m
WC-5Co	8,39	0,15	0,10
WC-10Co	9,03	0,16	0,07
WC-15Co	9,35	0,15	0,09

Iz rezultata u tablici 5.8. primjećuje se kako vrijednost lomne žilavosti raste s porastom udjela kobalta. Standardna odstupanja i mjerne nesigurnosti su gotovo iste kod sva 3 uzorka. Srednja vrijednost lomne žilavosti u ovisnosti o udjelu kobalta prikazana je na slici 5.11.



Slika 5.11. Ovisnost srednje vrijednosti lomne žilavosti o udjelu kobalta

Uspoređujući sliku 5.11. sa slikom 2.3. proizlazi da ispitivani uzorci tvrdog metala s 5%, 10% i 15% kobalta imaju nižu lomnu žilavost od ultra finog tvrdog metala istog sadržaja kobalta što se također može objasniti egzistiranjem nanostrukture.

6 ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata ispitivanja i njihove analize može se zaključiti da tvrdoća tvrdog metala znatno pada s porastom udjela kobalta. Suprotno tome vrijednosti lomne žilavosti su veće kod uzoraka s većim udjelom kobalta budući da se povećava udio žilave faze. Metode koje su primijenjene (HV30 i Palmqvist) su se pokazale kao pouzdane jer su dobiveni rezultati u skladu sa literaturnim podacima.

Kao bitan faktor, koji utječe na mehanička svojstva, pokazala se i veličina zrna volfram karbida. Iz prikazanih rezultata i usporedbom sa već poznatim podacima za ultra fine i ekstra fine tvrde metale može se zaključiti da se radi o nanostrukturiranim uzorcima. Nano veličina zrna kod ovih uzoraka osigurava visoku tvrdoću, višu nego kod tvrdih metala s većim zrnima. Vrijednosti lomne žilavosti nisu se znatno promijenile unatoč činjenici da se radi nano veličini zrna. Takva svojstva su jako bitna za rezne alate jer omogućuju bržu, jeftiniju i kvalitetniju proizvodnju.

Uzorci su napravljeni sinter-HIP postupkom te se pokazalo kako način proizvodnje itekako utječe na mehanička svojstva. Zahvaljujući istovremenoj primjeni visoke temperature i tlaka ovi uzorci imaju puno bolja svojstva nego tvrdi metali dobiveni drugim postupcima. Iako se još uvijek ne koristi za serijsku proizvodnju reznih alata, u budućnosti će se ovaj postupak sve više primjenjivati.

LITERATURA

- [1] D. Ćorić: Posebni metalni materijali – III dio, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [2] Aleksandrov – Fabijanić, T., Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha – Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [3] Mikado H., Ishira S., Oguma N., Kawamura S., On the Short Surface Fatigue Crack Growth Behavior in a Fine-Grained WC-Co Cemented Carbide, Metals, 2017.
- [4] Sandvik Hard Materials, Understanding Cemented Carbide
- [5] <http://vivian-wococarbide.blogspot.hr/2015/04/introduction-about-three-kinds-of.html>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [6] <https://www.woodcraft.com/products/structured-tooth-tungsten-carbide-cutter-5-16-dia-ball-1-8-shank>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [7] <https://www.pinterest.com/pin/537265430520899645/>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [8] <https://www.canadianmetalworking.com/article/management/understanding-carbide>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [9] <http://www.brimarc.com/products/Proxxon-Pack-of-10-Disposable-Tungsten-Carbide-Tips-793240.htm>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [10] <http://www.cncuttingtool.com/sale-9498583-nonferrous-metal-cutting-tungsten-carbide-circular-saw-blade-for-aluminum-round-bar.html>, dostupno na dan 14.2.2018
- [11] https://silencetang.en.ec21.com/Super_Tungsten_Carbide_Wheels_Glass--8281340_8318659.html, dostupno na dan 14.2.2018.
- [12] B. Matijević: Napredne tehnologije materijala, Predavanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [13] <https://www.indiamart.com/proddetail/metal-powder-mixer-4226197612.html>, dostupno na dan 14.2.2018.
- [14] https://www.calce.umd.edu/TSFA/Hardness_ad_.htm, dostupno na dan 10.2.2018.
- [15] <https://blessing.ch/fr/analyse-und-pruefung/haerte-vickersverfahren>, dostupno na dan 10.2.2018.
- [16] <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/rockwell.htm>, dostupno na dan 10.2.2018.
- [17] <https://www.emcotest.com/en/the-world-of-hardness-testing/hardness-know-how/theory-of-hardness-testing/rockwell-53/rockwell-test-procedure-182/>, dostupno na dan 10.2.2018.

[18] D. Ćorić: Mehanička svojstva materijala, Predavanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.

[19] G.D. Quinn, Fracture toughness of ceramics by the Vickers indentation crack length method: A critical review, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2006.

[20] R. Spiegler, S. Schmauder, L.S. Sigl, Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing, Journal of hard materials, VOL. 1, NO. 3, 1990.

PRILOZI

1. CD-R Disc