

Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona

Sambolek, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:235:197056>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Anamarija Sambolek

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona

Anamarija Sambolek

Zagreb, 2016.

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

*Ovaj završni rad posvećujem svojim roditeljima.
Hvala Vam na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija.
Ovaj rad je i Vaš uspjeh. ☺*

Zahvaljujem se profesorici Lidiji Ćurković, koja me vodila i davala mi smjernice tokom izrade ovog rada, te mi omogućila izvanrednu literaturu koja je bila neophodna za pisanje ovog rada.

Posebno hvala Ivanu Jaguštu, na prilici koju mi je na ovaj način pružio, na prenesenom znanju i velikoj motivaciji za rad, te što mi je pokazao što znači biti pravi inženjer. ☺

Također se zahvaljujem tvrtki SELK d.d. u Kutini na ukazanom povjerenju u ostvarivanju ovog završnog rada.

„Pogreška nije propust, nego prilika da naučimo!“ (S.Š.)

Anamarija Sambolek



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: **Anamarija Sambolek** Mat. br.: 0035189049

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of plasma treatment of piezo ceramics on adhesion of silicone**

Opis zadatka:

Jedna od primjena piezo keramike je za izradu piezo aktora u sustavima za ubrizgavanje goriva u dizel motorima. U svrhu zaštite elektroda ugrađenih u piezo keramiku nanose se slojevi silikona. Pri tome je jako važna adhezija sloja silikona na površini piezo keramike. Adhezija se može poboljšati promjenom površinske energije piezo keramike tretiranjem odgovarajućim parametrima plazme.

U ovom je završnom radu potrebno:

- Površine uzoraka piezo keramike tretirati plazmom argona, pri tome mijenjati snagu generatora, tlak plina i vrijeme tretiranja površine uzoraka.
- Energiju tretiranih površina piezo keramike odrediti mjerenjem kuta kvašenja s dva različita otapala.
- Na tretirane površine plazmom nanijeti sloj silikona.
- Odrediti pri kojim uvjetima je postignuta najbolja adhezija silikona obzirom na parametre tretiranja površine uzoraka piezo keramike plazmom.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.

2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.

3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.

3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SAŽETAK

U radu je prikazan utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom argona na adheziju dvokomponentne silikonske mase pri različitim parametrima (snaga generatora, tlak plina i vrijeme tretiranja površine uzoraka), provođenjem destruktivnih testova na uzorcima piezo keramike.

U tu svrhu provedena su dva niza eksperimenata. U prvom nizu eksperimenata, preliminarnih ispitivanja, ispitan je utjecaj tretiranja površine uzoraka piezo keramike plazmom argona zadanim parametrima prema preporuci proizvođača uređaja. Destruktivan test se provodio na uzorcima tretiranim i ne tretiranim plazmom, kako bi se vidio utjecaj plazme. U drugom nizu eksperimenata, u svrhu smanjenja vremena tretiranja površine uzoraka, piezo uzorci su tretirani plazmom argona pri čemu se mijenjala snaga generatora (30, 60 i 90%), tlak plina (0,20; 0,33 i 0,45 mbar) i vrijeme tretiranja površine (5, 18, 30 min). Svim uzorcima je prije i nakon tretiranja površine plazmom pri različitim uvjetima određena energija površine metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevnom - destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevnom - dijodmetanom). Na tretirane površine plazmom nanesen je sloj dvokomponentne silikonske mase (crna).

Iz dobivenih rezultata određeni su uvjeti pri kojima je postignuta najbolja adhezija silikona obzirom na parametre tretiranja površine uzoraka piezo keramike plazmom argona. Kombinacija parametara koja se u većini dobivenih rezultata pokazala kao najboljom iznosila je snagu generatora od 60 %, tlak plina od 0,20 mbar-a, te vrijeme tretiranja površine uzoraka 18 min, koje se pokazalo kao sasvim dovoljno u usporedbi sa početnih 30 min, čime se skoro upola smanjio početni (prema preporuci proizvođača uređaja) proces tretiranja.

Sadržaj

SAŽETAK.....	I
Sadržaj.....	II
Popis slika	III
Popis tablica	IV
Popis oznaka.....	V
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	4
2.1. Konstrukcijska keramika.....	4
2.2. Piezoelektrični efekt	8
2.2.1. Primjena piezoelektričnog efekta.....	11
2.3. Površinske pojave.....	13
2.3.1. Mehanička teorija adhezije	15
2.3.2. Difuzijska teorija adhezije	16
2.3.3. Elektrostatska teorija adhezije	16
2.3.4. Adsorpcijska teorija	17
2.3.5. Kemijska teorija	18
2.3.6. Eksperimentalna ili praktična adhezija	18
2.3.7. Kvašenje.....	19
2.3.8. Matematički modeli proračunavanja slobodne energije površine	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.2. Proizvodni proces proizvodnje PIEZO komada.....	26
3.3. Preliminarna ispitivanja.....	29
3.4. Mjerenje kontaktnog kuta.....	32
4. REZULTATI UTJECAJA PLAZME ARGONA NA PIEZO KERAMIKU	38
5. ZAKLJUČAK	41
6. LITERATURA	42

Popis slika

Slika 1. Piezoelektrični injektor	2
Slika 2. Sinteriranje praha: a) spajanje dvaju zrnaca, b) smanjenje poroznosti [4]	5
Slika 3. Električna polarizacija piezoelektrične keramike [7].....	9
Slika 4. Piezoelektrični efekt pod utjecajem vanjskih sila [5]	10
Slika 5. Recipročni ili inverzni piezoelektrični efekt pod utjecajem električnog polja [5].....	10
Slika 6. Površinske pojave [8].....	13
Slika 7. Kohezija [9].....	14
Slika 8. Adhezija [9].....	14
Slika 9. Mehanička adhezija [10]	15
Slika 10. Difuzijsko vezivanje	16
Slika 11. Elektrostatska adhezija između metala i polimera [10]	17
Slika 12. Adsorpcijska adhezija [10].....	17
Slika 13. Kemijska adhezija [10]	18
Slika 14. Kontaktni kut između kapljice i krutine [9]	20
Slika 15. Loša adhezija [12]	21
Slika 16. Dobra adhezija [12].....	22
Slika 17. Zismanov grafički prikaz određivanja kritične slobodne energije površine politetrafluoroetilena	22
Slika 18. Tijek proizvodnje PIEZO komada	28
Slika 19. Diener TETRA-30 [15].....	29
Slika 20. Plazma proces	30
Slika 21. Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase polarnom kapljevnom - destiliranom vodom.....	33
Slika 22. Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase nepolarnom kapljevnom - diiodometanom	33
Slika 23. Krüss DSA25S - uređaj za mjerenje kontaktnog kuta	34
Slika 24. Kontaktni kut prije tretiranja površine piezo keramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine - diiodmetan	35
Slika 25. Kontaktni kut nakon tretiranja površine piezo keramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine - diiodmetan	35
Slika 26. Uređaj za pasiviranje.....	36
Slika 27. Visokotemperaturne peći za otvrdnjavanje.....	36

Slika 28. Uređaj za hlađenje uzoraka	37
Slika 29. Dobivene vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama (os y – vrijednost energijskih članova s disperzijskim silama; os x – tlak plina argona, snaga generatora, vrijeme tretiranja površine)	39
Slika 30. Usporedba vrijednosti energijskih članova s disperzijskim (lijevi dio dijagrama) i polarnim silama (desni dio dijagrama) pri različitim uvjetima tretiranja površine piezo keramike	40

Popis tablica

Tablica 1. Kontaktni kutovi (θ) ispitnih kapljevina (voda i dijodometan), i slobodne površinske energije (γ) i njihove disperzijske (γ^d) i polarne (γ^p) komponente dvokomponentne silikonske mase (crna).....	38
---	----

Popis oznaka

γ	[mN/m]	međupovršinska napetost između kapljevitoz medija i čestica
W	[J]	rad
σ	[Nm ⁻¹]	napetost površine
δ_s		parametar topljivosti
ΔH_v	[kg/mol]	molarna entalpija isparavanja
R	[J/molK]	opća plinska konstanta
T	[K]	temperatura
V	[m ³ /mol]	molarni volumen

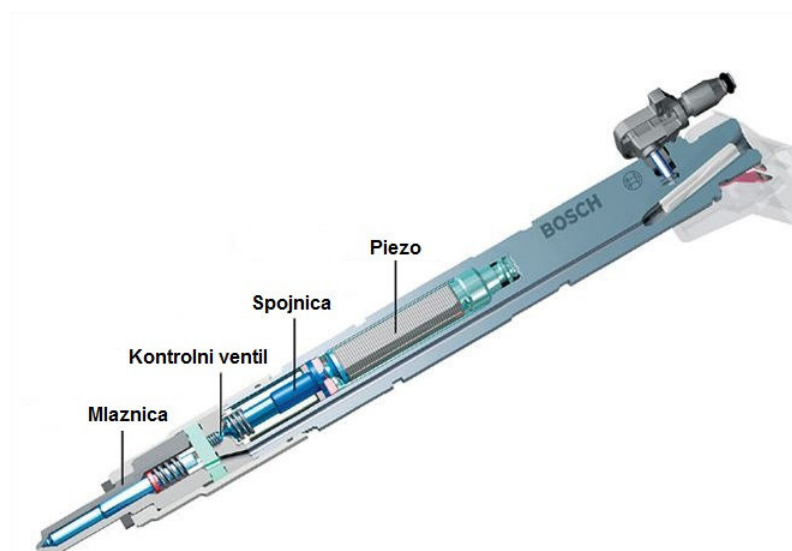
1. UVOD

Bila je to prava tehnološka revolucija obuhvaćena u samo 13 stranica: naime, toliko je prostora trebalo Rudolfu Dieselu da skicira motor koji će kasnije po njemu dobiti ime. Prije 123 godine, 23. veljače 1893. njemački carski ured za patente odobrio je njegovu prijavu za patent br. 67207. Time je njemački izumitelj položio temelje za milijune dizelskih motora koje danas koriste motorni vagoni, kamioni i brodovi diljem svijeta. Tajna uspjeha njegova dizajna bilo je **samopaljenje** – karakteristika koja je do dan danas ostala sinonim za dizelske motore. Prema dizajnu Rudolfa Diesela smjesa zraka i goriva bila je stlačena u omjeru 20:1, što je samo po sebi bilo dovoljno za njeno zapaljenje. Time je postignuto znatno povećanje učinkovitosti. Kada je Diesel započeo rad na svojim izumima, benzinski motori imali su učinkovitost od 12 posto, a plinski motori od 17 posto. Za usporedbu, čak je i prvi Diesellov prototip predstavljao velik korak unaprijed: njegov motor sa samopaljenjem iskorištavao je 25 posto energije goriva.[1]

Zbog navedene učinkovitosti stručnjaci su oko 1920. godine smatrali dizelski motor pogonskim sklopom budućnosti. Stoljeće nakon revolucionarnog izuma dizela, Bosch je ponovno uveo revoluciju u svijet motora. Od kraja 90-ih godina prošlog stoljeća Bosch je nudio niz varijanti sustava za izravno ubrizgavanje, uključujući radijalne klipne razvodne pumpe, *common-rail* sustav i tehnologiju pumpe-brizgaljke. Sve navedene tehnologije bile su oblikovane za rad na tlakovima od oko 1500 bara, dok su kasnije generacije sustava dosegle tlakove od 2000 bara, pa čak i više. S vremenom se kao najuspješnija izdvojila *common-rail* tehnologija koja je, zahvaljujući tomu što je omogućila tihi rad dizelskih motora, zaslužna za veću popularnost dizelskih motora kasnih 1990-ih. U tom sustavu zajednički vod puni sve cilindre gorivom pod konstantnim tlakom. Iako su najviši tlakovi kod *common-rail* sustava bili niži od onih koji se primjenjuju kod sustava pumpe-brizgaljke (koji su dosežali vrijednosti mnogo veće od 2000 bara i time osiguravali vrlo nisku razinu potrošnje), konstantni visoki tlak pod kojim se gorivo pohranjuje u zajedničkom vodu za sve cilindre omogućuje višestruko ubrizgavanje, odnosno osam ubrizgavanja po ciklusu. Time se omogućuje pred-ubrizgavanje i post-ubrizgavanje, čime se osigurava tiši rad motora i smanjenje emisija. Dakle, *common-rail* tehnologija od samog je početka nudila veći potencijal za smanjenje sirovih emisija i obradu ispušnih plinova. [1]

Common-rail dizelski sustav **Bosch CRS3-25** ima u sebi ugrađen prvi Bosch piezoelektrični injektor (slika 1) za osobna vozila koji radi na tlaku ubrizgavanja od 2500 bara.

Svojim višim tlakom ubrizgavanja novi piezoelektrični modeli iz Boscha svrstavaju se u sam vrh tehnološkog razvitka. Optimizirani sustav ubrizgavanja goriva atomizira gorivo u još sitnije kapljice te pospješuje izgaranje. Manja potrošnja samo je jedna od prednosti ove tehnologije. Za usporedbu, tlak koji stvara *common-rail* sustav je otprilike jednak tlaku koji bi nosorog od 2000 kilograma stvorio kada bi stao na površinu veličine nokta. Stlačeno gorivo nakon toga fino se raspršuje pri brzini nadzvučnog mlažnjaka. Veća učinkovitost postiže se višim tlakom ubrizgavanja koje stvara veću specifičnu snagu i povećava okretni moment. Zbog toga povećanje tlaka ubrizgavanja motor čini snažnijim: vrijeme dostupno za izgaranje iznimno je ograničeno čim motor radi pod punim opterećenjem i pri velikoj brzini motora. To znači da se gorivo mora jako brzo ubrizgati u motor pod visokim tlakom da bi se ostvarila optimalna snaga. Što više zraka u komori izgaranja, to tlak ubrizgavanja mora biti veći. Velika količina goriva mora se dovesti u kratkom vremenu da se postigne zapaljiva mješavina zraka i goriva. Viši tlak ubrizgavanja ključan je faktor u smanjivanju netretiranih emisija motora. Primjerice, u kompaktnoj klasi vozila često može čak i pomoći da se ukloni potreba tretiranja ispušnih plinova. Što je tlak ubrizgavanja veći, to je moguće preciznije konstruirati injektor i mlaznicu injektora (slika 1). Time se poboljšava atomizacija i postiže bolja mješavina zraka i goriva, što znači da je izgaranje optimalno te se čađa ne može stvoriti. Viši tlak ubrizgavanja zahtijeva više od ponovnog konstruiranja injektora. Zahvaljujući sveobuhvatnoj kompetenciji u području dizelskih sustava, Bosch može sastaviti fino podešen sustav koji obuhvaća ne samo upravljačku jedinicu, već i pumpu goriva, *common-rail* sustav i injektor. [2]



Slika 1. Piezoelektrični injektor

Zbog velikih brzina i visokih tlakova prilikom ubrizgavanja goriva u motor, izrada piezoelektričnog komada mora biti na vrlo visokoj razini. Današnja tehnologija izrade piezoelektričnog komada uključuje, unutar tijeka proizvodnje, ispiranje komada u agresivnim otapalima. Kako bi se ta tehnologija unaprijedila te ispiranje komada izbacilo iz upotrebe unutar ovog rada proveden je eksperiment tretiranja piezoelektričnih uzoraka plazmom argona u svrhu čišćenja površine prije pasivacije komada dvokomponentnom silikonskom masom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Konstrukcijska keramika

Keramički materijali, općenito, anorganski su materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata spojenih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Kemijski sastav keramičkih materijala znatno se mijenja od jednostavnih spojeva do smjesa mnogih kompleksnih faza. Svojstva keramičkih materijala, ili kraće keramike, zbog različitosti u načinu vezivanja također značajno variraju. Općenito, keramički materijali su tvrdi i krhki s malom žilavošću i duktilnošću. Obično su dobri električni i toplinski izolatori zbog odsutnosti vodljivih elektrona. Keramika ima visoko talište i veliku kemijsku postojanost u odnosu na mnoge agresivne sredine ponovno zbog stabilnosti njezinih jakih veza. Zbog ovih svojstava keramički materijali su prijeko potrebni za mnoge inženjerske primjene. Međutim, samo se manji dio keramičkih materijala može primijeniti za konstrukcijske dijelove.

Ti su materijali poznati kao **tehnička keramika, inženjerska keramika ili konstrukcijska keramika**. [4]

Konstrukcijska keramika proizvodi se postupkom sličnim postupku za oblikovanje ostalih vrsta keramika (porculan, kamenina). Osnovna sirovina je prah, koji za razliku od ostalih keramičkih materijala, mora biti visoke čistoće, a dobiva se različitim postupcima. Proizvodnja praha ovisi o tome je li materijal od kojeg se dobiva prah oblikovljiv ili krhak.

Pri tome se primjenjuju sljedeći postupci:

- atomizacija (pretvaranje u prah),
- mehaničko drobljenje,
- kemijska redukcija,
- elektrolitičko taloženje.

Dobiveni se prah dalje može preraditi u gotovi keramički dio kroz nekoliko faza:

1) Priprava sirovine

- utvrđivanje sastava
- miješanje i granuliranje

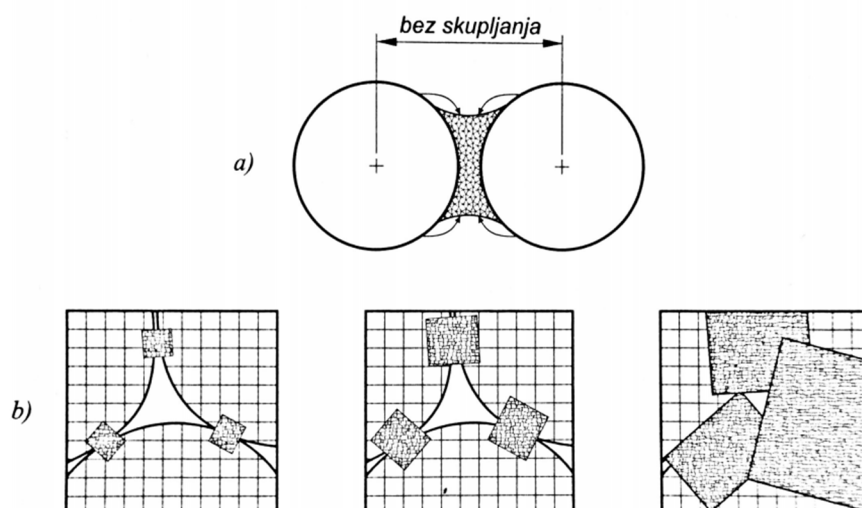
2) Oblikovanje sirovca

Oblikovanje sirovca može se podijeliti u dvije osnovne grupe: prešanje i lijevanje. Kod konstrukcijske keramike u znatnijoj mjeri koristi se prešanje. Kod prešanja mogu se koristiti postupci:

- Suho prešanje ($<8\%$ vode). Tlak iznosi $> 30\text{MPa}$, a postupak se može automatizirati;
- Hladno izostatičko prešanje (CIP – Cold Isostatic Pressing) uz tlak od oko 400MPa , te se postiže i do 85% teorijske gustoće;
- Injekcijsko prešanje (za velik broj sitnih dijelova složenog oblika).

3) Sinteriranje

Sinteriranje (slika 2) je najvažnija operacija u proizvodnji dijelova od konstrukcijske keramike. Tijekom ovog postupka dolazi do spajanja čestica praha reakcijama u čvrstom stanju. Samo kod sustava s više komponenata mogu nastupiti tekuće faze. Pokretačka sila za reakciju je izvanredno velika površinska energija praha po jedinici količine. Ovisno o temperaturi djeluje adhezija, površinska i volumna difuzija. Budući da je temperatura sinteriranja kod jedno-komponentnih sustava oko $0,8 \cdot T_t$, prevladava difuzija. Na mjestu dodira dviju kuglica praha dolazi do njihovog povezivanja stvaranjem vrata, a time do smanjenja površine i površinske energije (slika 2). Konačan rezultat sinteriranja je postignuće maksimalno moguće gustoće (smanjenje poroznosti) i uporabnih mehaničkih svojstava keramičkog izratka (slika 2).



Slika 2. Sinteriranje praha: a) spajanje dvaju zrnaca, b) smanjenje poroznosti [4]

Površine s malim polumjerom zakrivljenosti rastu brzo. Točke dodira imaju najmanji polumjer i prve rastu. Atomi difundiraju na ta mjesta dok se praznine kreću u suprotnom smjeru od međupovršine. To kretanje omogućuje veće približavanje čestica i kroz to smanjenje veličine pora, što dovodi do porasta gustoće. Brzina difuzije ovisi o temperaturi, adhezijskoj energiji, difuzijskoj konstanti i početnoj veličini čestica praha.

Najvažniji su sljedeći postupci sinteriranja:

- Sinteriranje u različitim atmosferama,
- Reakcijsko sinteriranje,
- Sinteriranje uz vruće prešanje (HP – Hot Pressing),
- Sinteriranje uz vruće izostatičko prešanje (HIP – Hot Isostatic Pressing).

4) Završna obrada

- Brušenje dijamantnim alatima,
- Lepanje,
- Honanje,
- Poliranje,
- Elektroerozija,
- Rezanje i obrada laserom. [4]

Na temelju sastava razlikuju se dvije glavne skupine konstrukcijske keramike:

1. **OKSIDNA** – glavni predstavnici: **Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2TiO_5**
2. **NEOKSIDNA** – glavni predstavnici: **SiC , Si_3N_4 , B_4C , kubni BN**

Bitna keramika za ovaj rad je **oksidna keramika**, i to glavni predstavnik te keramike **titanov oksid**. Materijali na temelju titanovog oksida, odnosno titanata primjenjuju se u visokofrekventnoj tehnici za izradu kondenzatora. Ovi materijali imaju prilagodljivu dielektričnost, a time i temperaturne koeficijente, kao i mali faktor dielektričnog gubitka. Titanov oksid je s druge strane glavna sirovinska komponenta katalizatora za uklanjanje dušikovih oksida u plinovima nastalim u termoelektranama izgaranjem ugljena. Barijevi titanati

primjenjuju se kao funkcionalne keramike. Oni imaju strukturu perovskita i izuzetno visoku relativnu dielektričnost, zbog čega se i rabe kod kondenzatora. Barijevi titanati primjenjuju se i kao piezoelektrični keramički materijali. Barijevi titanati se primjenjuju za izradu senzora temperature u mjernoj i regulacijskoj tehnici kao i za izradu detektora graničnih vrijednosti (zaštita motora i strojeva). Ostala područja primjene su: izrada samoregulirajućih grijaćih elemenata za niske i mrežne napone, elementi za odgađanje ukapčanja (star motora, demagnetiziranje) i kao zaštita od preopterećenja.

Najvažniji **piezoelektrični keramički materijali** temelje se na sustavu kristala mješanaca olovnog cirkonata i olovnog titanata, što se zajedničkim imenom naziva **olovni cirkonat-titanat (PZT)**. Specifična svojstva ove keramike, npr. visoka relativna dielektričnost, ovise o molarnom omjeru olovnog cirkonata i olovnog titanata kao i o supstituciji i udjelu dodatnih elemenata. To znači da je moguće proizvesti više modifikacija materijala s različitim specifikacijama. [5]

2.2. Piezoelektrični efekt

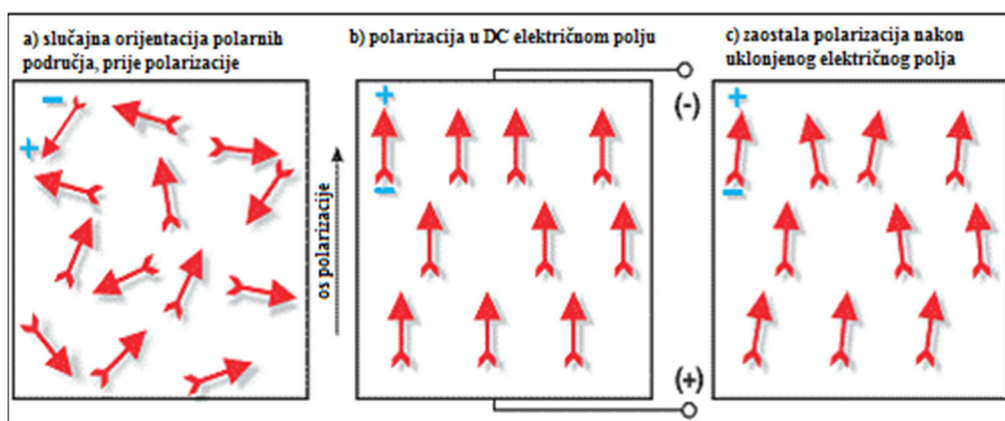
Piezoelektrični efekt (grč. *piezo* – tlačiti, gurati) je pojava stvaranja električnog naboja na površini nekih čvrstih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije (vrijedi i obratna tvrdnja). Takve tvari se nazivaju piezoelektričnim tvarima ili piezoelektricima. Prve pretpostavke o postojanju takvog efekta postavio je Coulomb (1815.), pretpostavivši da je moguće proizvesti elektricitet deformacijom čvrstog tijela. Becquerel je 1820.g. predložio pokuse sa kristalima minerala u tom smislu. Te pokuse su 1880.g. izveli braća Pierre i Jacques Curie u svojoj 21., odnosno 24. godini, postavši otkrivačima piezoelektričnog efekta. Naime, još prije njihovog otkrića bilo je poznato svojstvo pojave električnih polova različitih predznaka na suprotnim krajevima kristala kada bi kristali bili izloženi promjeni temperature – ta pojava naziva se *piroelektricitet* (grč. *pyr* – vatra). P. i J. Curie uspjeli su postići isti efekt primjenjujući silu na kristal u određenim smjerovima.

Naziv *piezoelektricitet* predložen je 1881.g. (Hankel), a iste godine postavljena je pretpostavka o postojanju suprotnog efekta – mehaničke deformacije kristala ako mu se na suprotne krajeve dovedu raznoimeni električni naboji. Tu pretpostavku su 1881.g. potvrdili otkrivači efekta, P. i J. Curie. Kasnije se pokazalo da je reverzibilnost ove pojave posljedica simetrije u kristalima. Znanost i tehnologija dobili su jednostavan, izravan i izvanredno precizan način pretvorbe mehaničke u električnu energiju i obratno. Teorijsku osnovu za razumijevanje piezoelektričnog efekta postavio je Kelvin (1893.), a tenzorske jednadžbe koje opisuju (linearnu) vezu između deformacije i električnog polja kod piezoelektričnih kristala dao je Voight 1894. godine. Do prvih praktičnih primjena piezoelektričnog efekta došlo je za vrijeme I. svjetskog rata, kada su proizvedeni prvi sonarni uređaji za otkrivanje podmornica. Sljedećih godina otkriveni su novi piezoelektrični materijali, i unaprjeđivano je teorijsko razumijevanje pojave. Danas je pažnja usmjerena na nove tehnološke primjene i otkrivanje novih piezoelektričnih materijala (posebno korisnima su se pokazale piezoelektrične keramike i sintetski polimeri). Ovim otkrićima otvorena su vrata velikom napretku u razumijevanju fizike čvrstog stanja, a njihove tehnološke primjene i civilizacijska važnost su goleme. [6]

Piezoelektrični efekt povezuje električne i mehaničke veličine. Pod pojmom piezoelektričnosti podrazumijeva se linearna elektro-mehanička interakcija između mehaničkih i električnih stanja kristala. Za opažanje piezoelektričnog efekta nužno je da se piezoelektrični materijal ponaša kao **dielektrik** (materijal koji je loš vodič elektriciteta tako da može podnijeti

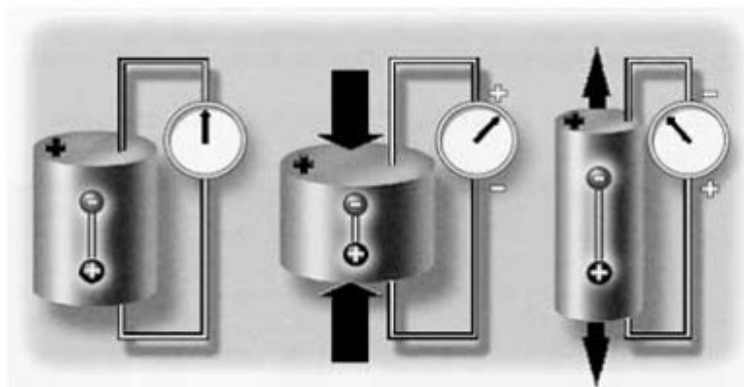
znatan električni napon pri čemu primijenjeno električno polje dovodi samo do pomaka naboja, ali ne i do njegova toka). Do stvaranja električnog naboja dolazi na površini posebno odrezanog kristala koji je elastično deformiran vanjskom silom. Djelovanjem električnog polja na dielektrični materijal dolazi do električne polarizacije tj. odvajanja centra pozitivnog i negativnog naboja. Jedna strana (površina) tog kristala nabit će se negativno, a druga pozitivno. Dakle, kristal postaje električki polariziran (slika 3).

Polarizacija uzrokuje korisno ponašanje kao što je pretvorba mehaničke energije u električnu (**direktni piezoelektrični efekt**) koja se temelji na promjeni polarizacije dielektričnog materijala pod djelovanjem naprezanja dok mehanizam pretvorbe električne energije u mehaničku (**inverzni piezoelektrični efekt**) uključuje interakciju između primijenjenog električnog polja i dielektričnog materijala iz čega proizlazi promjena dimenzija. [7]



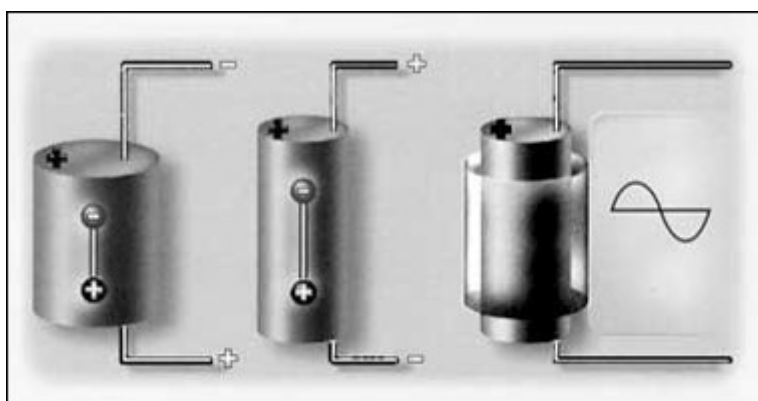
Slika 3. Električna polarizacija piezoelektrične keramike [7]

Mehanizam **direktnog piezoelektričnog efekta** (slika 4), u kojem dolazi do promjene naboja djelovanjem naprezanja, uključuje blago stiskanje ili razvlačenje električnog dipola (nastalog polarizacijom). Pod djelovanjem tlačnog opterećenja smanjuje se debljina dielektričnog materijala što rezultira smanjenom polarizacijom i neravnotežom u količini naboja na površini dielektričnog materijala i vezanog naboja na rubu elektrode. Zbog toga se javlja napon s negativnim potencijalom na negativnoj elektrodi. U slučaju vlačnog opterećenja povećava se debljina dielektričnog materijala što uzrokuje povećanu polarizaciju i pojavu napona s negativnim potencijalom na pozitivnoj elektrodi. [7]



Slika 4. Piezoelektrični efekt pod utjecajem vanjskih sila [5]

Kod **inverznog piezoelektričnog efekta** (slika 5), pretvorba električne energije u mehaničku temelji se na djelovanju električnog polja na odvajanje centara pozitivnog i negativnog naboja, čime se mijenja debljina dielektričnog materijala, tj. on se deformira. U slučaju električnog polja takvog polariteta da je negativni kraj kod negativne elektrode, udaljenost između centara pozitivnog i negativnog naboja se povećava, što rezultira povećanjem debljine dielektričnog materijala tj. pozitivnom deformacijom. Ako je negativni kraj električnog polja kod pozitivne elektrode udaljenost između centara pozitivnog i negativnog naboja se smanjuje, što rezultira smanjenjem debljine dielektričnog materijala tj. negativnom deformacijom. [7]



Slika 5. Recipročni ili inverzni piezoelektrični efekt pod utjecajem električnog polja [5]

2.2.1. Primjena piezoelektričnog efekta

Piezoelektrici imaju široku primjenu u današnjoj tehnologiji. Najvažnija dva svojstva piezoelektrika su mogućnost vrlo učinkovite pretvorbe mehaničkih deformacija u električne impulse i obratno (tu piezoelektrik služi kao „most“ (*transducer*)), te svojstvo da piezoelektrični kristali imaju vrlo stabilnu i usko određenu rezonantnu frekvenciju (u slučaju kada se na krajeve kristala dovodi izmjenični napon). Važna je niska proizvodna cijena i jednostavnost primjene u odnosu na alternativna rješenja.

Najpoznatiji primjeri upotrebe piezoelektrika u svakodnevnom životu su npr. „kvareni“ ručni satovi, koji koriste precizno oblikovan kristal kvarca (poznati piezoelektrik) kao izvor oscilacija precizno određene i konstantne frekvencije. Takvi oscilatori koriste se i u svakom elektroničkom računalu kao generatori takta za procesor, sabirnicu itd. Piezoelektrični oscilatori nalaze se i u pagerima i mobilnim telefonima, i odgovorni su za precizan odabir radio frekvencije na kojima uređaji rade.

Naime, svaki piezoelektrični kristal posjeduje vlastitu rezonantnu frekvenciju (ili više njih), koje ovise o obliku i veličini kristala, kao i o materijalu od kojega je kristal izrađen. Karakteristika dobrih piezoelektričnih oscilatora je velik Q-faktor.

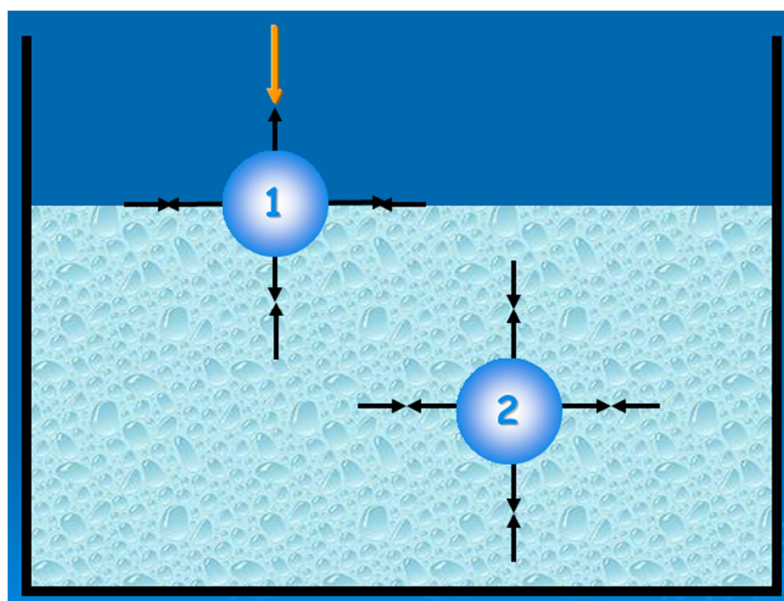
Zatim, tu su „tanki“ zvučnici, koji koriste piezoelektričnu polimernu membranu. Poznata je još jedna vrsta zvučnika koja se često koristi u jeftinim uređajima kao zvučni alarm (budilice, video igre...) – takvi zvučnici građeni su od komada piezoelektrične keramike prilijepljene epoksi smolom za komad metala. Nadalje, precizne digitalne vage koriste piezoelektrike za vrlo točno određivanje mase. Najrazličitiji mikrofoni, detektori pritiska, akcelerometri itd. funkcioniraju na principu piezoelektričnog efekta. Sonarni uređaji koji se koriste za istraživanje podmorja, otkrivanje podmornica i jata riba kao i generatore zvučnog signala i zvučna osjetila, koriste piezoelektrične tvari. Piezoelektrični aktuatori koriste se i za preciznu manipulaciju (na nanometarskoj skali) pri elektronskom i skenirajućem tunelirajućem mikroskopiranju, kao i nužni dijelovi u adaptivnoj optici. Većina ink-jet pisača koristi piezo tehnologiju ispisa: za stvaranje točkice tinte na papiru koristi se piezoelektrik kroz kojega je probušena kapilara u kojoj se nalazi tinta. Kada se dovede napon na piezoelektrik, kristal se sažme, pa se automatski smanjuje volumen kapilare, raste tlak tinte unutar nje i iz glave pisača izlijeće sićušna kapljica boje, koja završava na papiru.

Kombinacija piezoelektrika se može koristiti i za eliminaciju neželjenih vibracija kod preciznih uređaja, tako da jedan piezoelektrik detektira vibracije, a drugi emitira vibracije koje ih točno poništavaju. Svima poznata primjena piezoelektričnog efekta je u plinskim upaljačima, u kojima se pritiskom na piezoelektrik generira električna iskra koja pali smjesu plinova. Vidljivo je da je ova fizikalna pojava široko iskorištena i neizbježna u svakodnevnom životu.

[6]

2.3. Površinske pojave

Pojave koje se događaju na granici faza: čvrsto – tekuće, čvrsto – plinovito, tekuće – plinovito i čvrsto – tekuće – plinovito su površinske pojave. To su: adsorpcija, **kvašenje**, razlijevanje, kapilarno prodiranje itd. Do površinskih pojava dolazi zato što molekule, ioni ili druge čestice koje se nalaze na površini te tvari imaju drugačija svojstva od onih čestica koje se nalaze u njenoj unutrašnjosti (slika 6), odnosno imaju **slobodnu površinsku energiju**.



Slika 6. Površinske pojave [8]

Kod čestice 2 koja se nalazi u masi tvari i koja je okružena istovrsnim česticama (slika 6), sile međusobnog djelovanja se kompenziraju i njihova je **rezultantna sila jednaka nuli**. Čestica 1, koja se nalazi na granici faza (slika 6), nema kompenzirane sve sile. Sile koje djeluju u unutrašnjosti, te s lijeve i desne strane čestice, međusobno su kompenzirane. S gornje strane na česticu djeluje vrlo slaba sila molekula plinova (ako je u kontaktu čvrsto tijelo ili tekućina sa zrakom). Privlačne sile ostaju usmjerene prema dolje, ostaju nekompenzirane i čestice zadržavaju sposobnost privlačenja čestica koje se nalaze u susjednoj fazi. [8]

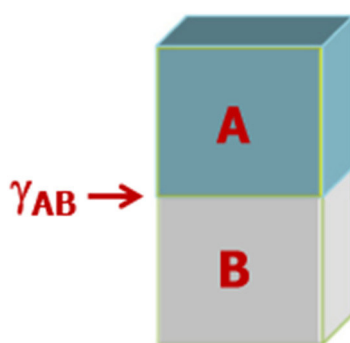
Poznavanje intermolekularnih sila važno je za razumijevanje svojstava plinova, kapljevina, krutina, ali i utjecaja fenomena kao što su stabilizacija emulzija, flokulacija u suspenzijama, uklanjanje nečistoća i sl. Kada se dvije molekule približe postoje i privlačne i

odbojne sile. Da bi molekule plinova, kapljevina i krutina tvorile agregate moraju postojati sile koje ih drže na kupu – **intermolekularne (međumolekulne) sile**. Kohezijske i adhezijske sile posljedica su djelovanja sila između atoma ili molekula. Te sile su rezultat različitog naboja privlačenja između molekula. Pozitivni dio jedne molekule privlačit će negativni dio susjedne molekule. Što su veće razlike između pozitivnog i negativnog naboja, i što su molekule bliže, jače će biti sile privlačenja. Adhezijske ili kohezijske sile mogu se pripisati molekulnim interakcijama kratkog i dugog djelovanja, odnosno djelovanju primarnih i sekundarnih sila. Kohezija je mjera privlačenja između istovrsnih molekula (A i A) (slika 7), dok je adhezija mjera privlačenja između različitih molekula (A i B) (slika 8). Jakost veza može se procijeniti iz energija veza. [9]



γ_A – napetost površine

Slika 7. Kohezija [9]



γ_{AB} – međupovršinska napetost

Slika 8. Adhezija [9]

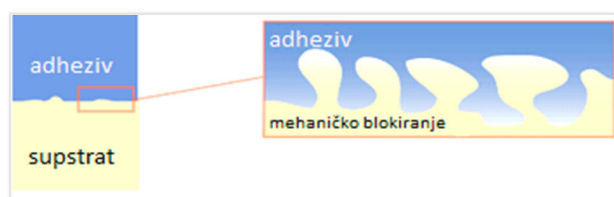
Molekulne interakcije kratkog djelovanja (**primarne** veze) uključuju kovalentne, ionske i metalne veze. **Sekundarne** ili van der Waalsove sile imaju veliku važnost u znanosti o adheziji, a to su:

- a) disperzijske (Londonove) sile koje potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i neovisne su o dipolnom momentu
- b) polarne (Keesomove) sile koje su rezultat orijentacije permanentnih električnih dipola i indukcijskog utjecaja permanentnih dipola na polarizibilne molekule.

Disperzijske sile obično su slabije od polarnih sila, univerzalne su prirode i prisutne su u svim materijalima i tvarima. Adhezija se tumači pomoću nekoliko teorija koje se zasnivaju na adsorpciji, difuziji, mehaničkom blokiranju, elektrostatskim interakcijama i slabo vezujućim slojevima.

2.3.1. Mehanička teorija adhezije

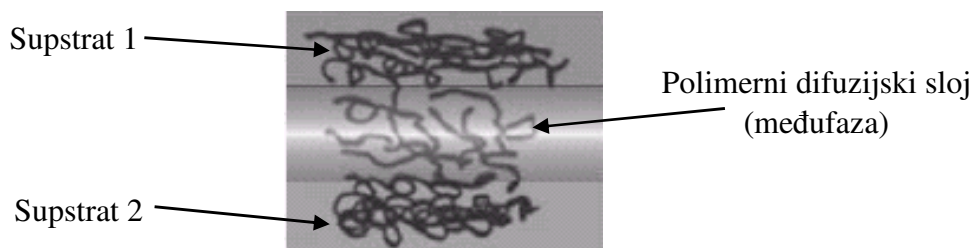
To je teorija pomoću koje možemo objasniti mnoge praktične dokaze adhezije kao što su adhezijska čvrstoća, trajnost veze i utjecaje parametara koji su proporcionalni hrapavosti površine. Ona pretpostavlja mehaničku povezanost blokiranjem ili usidrenjem jedne faze u drugu uzrokovanu hrapavošću i mikroporama na površini materijala (slika 9). Teorija je dokazana na poroznim vlaknastim supstratima (drvu, papiru, koži).



Slika 9. Mehanička adhezija [10]

2.3.2. Difuzijska teorija adhezije

Ako su oba materijala mobilna i topljiva jedan u drugom dolazi do spajanja difuzijom, odnosno jedan kraj molekula difundira u drugi polimerni materijal pri čemu nastaje međufaza (slika 10).



Slika 10. Difuzijsko vezivanje

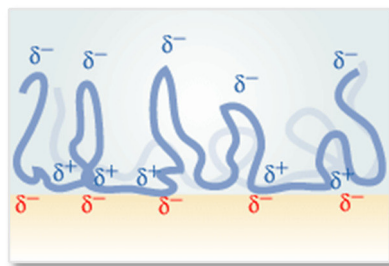
Teorija uključuje dovoljnu gibljivost makromolekula ili lančanih segmenata i međusobnu topljivost polimera. Veličina koja govori o međusobnoj topljivosti polimernih faza jest parametar topljivosti. Kada su vrijednosti parametara topljivosti polimernih faza slične ili jednake, znači da su interakcije između faza velike što je glavni uvjet međusobne topljivosti. Parametar topljivosti δ_s , može se definirati kao:

$$\delta_s = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

gdje je: δ_s – parametar topljivosti, ΔH_v - molarna entalpija isparavanja, R – opća plinska konstanta, T – temperatura, V – molarni volumen.

2.3.3. Elektrostatska teorija adhezije

Ova teorija pretpostavlja da prilikom dovoljno bliskog kontakta između dva materijala dolazi do prijenosa elektrona između komponenata i stvara se električni dvosloj. Rezultat toga je pojava elektrostatskih sila između faza koje doprinose ukupnoj jačini spoja. Ukoliko faze imaju različite strukture elektronskih vrpce električni dvosloj se javlja na površini (slika 11).



Slika 11. Elektrostatska adhezija između metala i polimera [10]

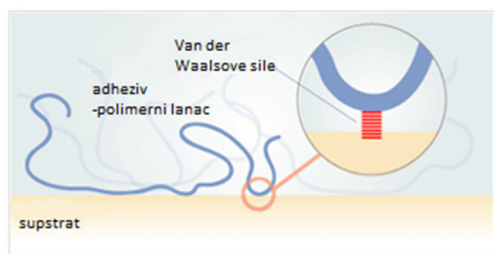
2.3.4. Adsorpcijska teorija

Općenito je najprihvaćenija, a time i najznačajnija teorija adhezije. Adhezija se ostvaruje na molekularnom nivou pri čemu se uspostavljaju interakcije između atoma i molekula na međupovršini između dviju faza. Jačina i vrsta veza (sila) na međupovršini ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su međusobno u kontaktu. Najvažnije međupovršinske sile su Van der Waalsove i Lewisove kiselo-bazne interakcije (slika 12). U skladu s ovom teorijom jedan od kriterija dobre adhezije jest kriterij dobrog kvašenja, koji je nužan, ali ne i dovoljan uvjet.

Adsorpcijska teorija uključuje Dupreov pristup prema kojem je vrijednost termodinamičkog rada adhezije W_A kapljevine (l) na krutini (s) jednak:

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2)$$

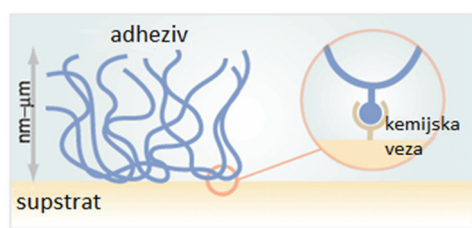
gdje je: W_A – termodinamički rad adhezije, γ_s – slobodna energija površine krutine, γ_l – slobodna energija površine kapljevine, γ_{sl} – slobodna energija međupovršine kruto – kapljevina.



Slika 12. Adsorpcijska adhezija [10]

2.3.5. Kemijska teorija

Kemijska teorija uključuje primarne kemijske veze, kovalentne ili veze dijelom ionskog karaktera, koje osiguravaju pojedinačne doprinose adhezijskoj vezi (slika 13). Sofisticirane površinske analitičke tehnike, neophodne su za spoznavanje kemijskih veza na površini pomoću identifikacije dijelova veznih spojeva na površinama loma prekinutih veza.



Slika 13. Kemijska adhezija [10]

2.3.6. Eksperimentalna ili praktična adhezija

U tehnologiji adheziva se naziva čvrstoća spoja. Definirana je termodinamičkim radom adhezije W_A , koji predstavlja rad potreban za odvajanje jedne faze od druge. Iz jednadžbe (3) je vidljivo da je praktični rad adhezije jednak teorijskom radu adhezije, koji je definiran međupovršinskim interakcijama, i mehaničkim radom koji se paralelno troši na procese plastične deformacije polimerne faze.

$$W_{\text{eksperiment}} = W_{\text{teorijski (očekivani)}} + W_{\text{dodatni}} \quad (3)$$

2.3.7. Kvašenje

Rad koji je potreban za razdvajanje dvije povezane površine jednak je jakosti sila koje te površine povezuju. One ovise o intermolekularnim silama u materijalu i silama na međupovršini. [11]

Fowkes [11] pretpostavlja da se ukupna energija površine (γ) sastoji od različitih komponenata energije površine od kojih svaka potječe od međumolekulnih i međuatomskih sila na međupovršini:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e + \dots \quad (4)$$

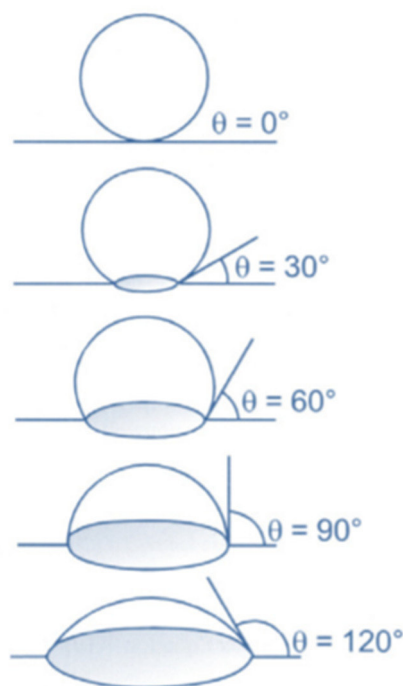
gdje je γ slobodna energija površine, indeks d se odnosi na disperzijske sile, i na inducirani dipol-dipol, p na dipol-dipol, h na vodikovu vezu, π na π vezu, ad na akceptor-donorske interakcije, e na elektrostatske sile.

Energija površine kapljevina lako je uočljiva prilikom suspendiranja kapljevine u drugi medij pri čemu kapljevina poprimi sferni oblik kako bi postigla stanje nižeg energetskog stanja. Ona se određuje mjerenjem napetosti površine pošto su te dvije veličine numerički jednake.

Međutim, mjerenje slobodne energije krutina nije toliko jednostavno. Napetosti površina krutina mogu se provoditi uglavnom blizu točke taljenja, a za proučavanje adhezije važna su svojstva kod sobne temperature. Krutinama koje imaju niske energije površine, kao na primjer polimerni materijali, možemo odrediti vrijednost energije površine indirektno preko kontaktnog kuta, mjerenjem kvašenja s kapljevinama različitih polarnosti.

Kvašenje je fizikalna pojava uvjetovana smanjenjem sila površinske napetosti. Tekućina kvasi čvrsto tijelo samo ako dolazi do smanjenja površinske napetosti. Ukoliko tekućina smanjuje nekompenzirane površinske sile, ona se razlije po površini nastojeći zauzeti što veću površinu, jer time smanjuje svoju površinsku napetost, kao i površinsku napetost čvrstog tijela. Različite čvrste površine se različito kvase istom tekućinom, a različite tekućine različito kvase iste čvrste tvari. Kako je napetost površine tekućina manja nego kod čvrstih tvari, to tekućine većinom kvase čvrste tvari. Voda kao vrlo polarna tekućina ne kvasi čvrste nepolarne tvari (parafin, vosak, masne površine). [8]

Kapljica kapljevine na ravnoj krutoj površini može se razliti preko površine ili preostati kao kapljica na površini i zatvarati određeni kut s površinom (slika 14). [9] Kut $[\theta]$ koji se dobije povlačeći tangentu na rub kapi iz trojne točke (čvrsto – tekuće – plinovito) naziva se **kontaktni kut kvašenja** (slika 14). Mjera za kvašenje čvrste površine je kosinus kontaktnog kuta ($\cos \theta$). [8]



Slika 14. Kontaktni kut između kapljice i krutine [9]

Po obliku koji zauzimaju kapi tekućine na površini čvrste tvari, možemo zaključiti o stupnju kvašenja. Površine koje s kapljicom vode (slika 14) tvore kontaktni kut veći od 90° smatraju se hidrofilnim, dok se one koje tvore kontaktni kut manji od 90° smatraju hidrofobnim. Drugim riječima, ukoliko je kontaktni kut veći od 90° kvašenje površine vodom bit će dobro i obratno, kvašenje će biti loše ukoliko je kontaktni kut manji od 90° (slika 14).

Kvašenje je prva etapa međusobnog djelovanja tekućine i čvrste tvari, jer je to potpuni kontakt između obje faze. Ako na čvrstu površinu istovremeno djeluju dvije tekućine potpuno različitog polariteta dolazi do selektivnog kvašenja. Čvrsto tijelo će se kvasiti onom tekućinom čiji je polaritet sličan čvrstom tijelu. Iz veličine kontaktnog kuta može se zaključiti o molekularnoj prirodi te tvari. [8] Polarna kapljevina kvasit će polarnu krutinu. Kapljevine niske napetosti površine kvasit će krutine visoke energije površine, ali kapljevine visoke napetosti

površine neće kvasiti površine niže energije. Kapljevina niske napetosti površine može samo kvasiti i 'vezati se' za krutinu visoke energije površine ako su intermolekularne sile između krutine i kapljevine slične onima u kapljevini. [9]

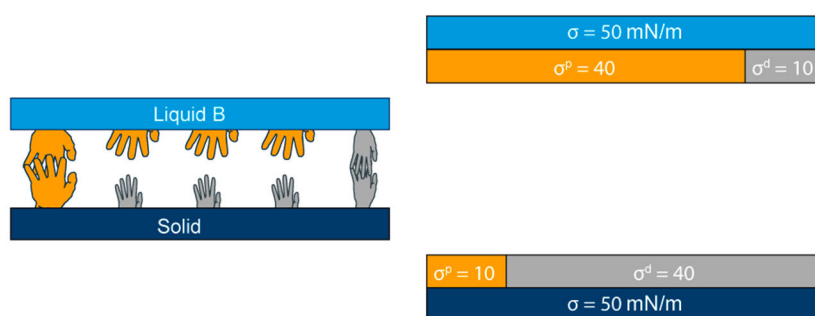
Specifična energija površine može se podijeliti na članove za **nepolarne** (γ_d – disperzijske sile) i **polarne** (γ_p – polarne sile) interakcije (slika 15 i 16). U kontaktu kapljevina i krutine dva se člana moraju uzeti kao aditivna. Određivanje energije površine može biti problematično. Jedan od načina je da se mjeri kontaktni kut koji zatvara krutina s kapljevina homologne serije kojima se smanjuje napetost površine, međutim ako se mjeri serijom polarnih i nepolarnih kapljevina, vrijednosti se razlikuju. Razlog tome je što kondenzirana faza sadrži različite energijske članove:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (5)$$

γ_d – član disperzijskih sila

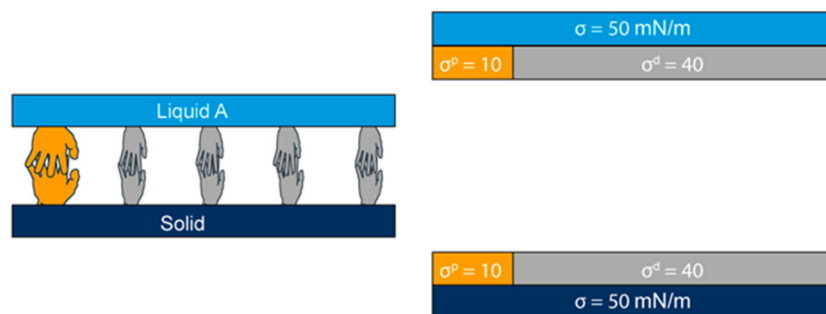
γ_p – član polarnih sila [9]

Iz prikazanih slika tako vidimo primjer dobre i loše adhezije dobivene različitim načinima mjerenja. Prvi prikaz (slika 15) prikazuje jednake vrijednosti ukupnih energija površine, dok je adhezija loša upravo iz razloga različitih vrijednosti energijskih članova (disperzijskih i polarnih sila). Dok kod drugog prikaza (slika 16) vidimo primjer dobre adhezije gdje je vrijednost energijskih članova podjednaka.



Slika 15. Loša adhezija [12]¹

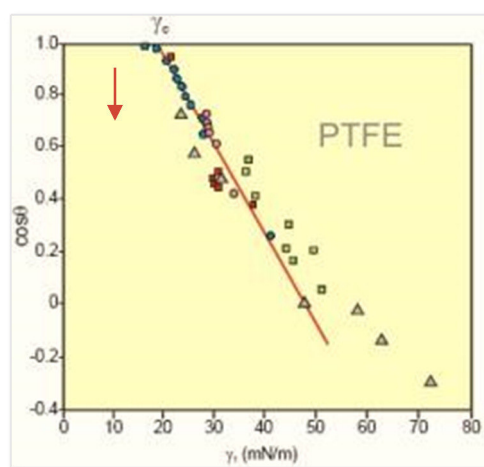
¹**Liquid B** – kapljevina, **Solid** – krutina; vrijednost σ u ovom primjeru jednaka je vrijednosti γ , što označava napetost površine



Slika 16. Dobra adhezija [12]

2.3.8. Matematički modeli proračunavanja slobodne energije površine

Prema **Zismanovom modelu** kritična slobodna energija površine može se odrediti mjerenjem kontaktnog kuta serije kapljevina poznatih vrijednosti slobodne energije površine, na krutoj površini čiju energiju površine želimo odrediti. Izmjerene vrijednosti se iscrtaju u funkciji prethodno poznate slobodne energije površine kapljevina, γ_v . Kritična slobodna energija površine krutine odredi se iz sjecišta s pravcem $\cos\theta = 1$ ekstrapolacijom grafa $\cos\theta$ u ovisnosti o γ_v kako je prikazano na slici 17. To sjecište je točka kod koje je kontaktni kut $\theta = 0^\circ$, odnosno hipotetička testna kapljevina koja bi odgovarala toj vrijednosti potpuno bi se razlijevala po površini krutine.



Slika 17. Zismanov grafički prikaz određivanja kritične slobodne energije površine politetrafluoroetilena

Owens-Wendt [13] model se zasniva na pretpostavci aditivnosti slobodne energije površine, tj. da je slobodna energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d , i polarne komponente, γ_i^p , slobodne energije površine.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6)$$

Pretpostavlja se da je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza, s i l koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (7)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna energija površine krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne energije površine kapljevine, γ_{lv} i dobiva se izraz:

$$\gamma_{lv} (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (8)$$

Određivanje disperzijske i polarne komponente slobodne energije površine zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s dvije kapljevine poznatih vrijednosti slobodne energije površine.

Wu [14] predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata uključuje i pretpostavku da je slobodna energija međupovršine jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine faza s i l koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (9)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna energija površine krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne energije površine kapljevine, γ_{lv} i dobiva se izraz:

$$\gamma_{lv} (1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (10)$$

Iako prethodni modeli dobro opisuju disperzijske sile, a možda i neke polarne (Debye i Keesomove sile), oni nisu tako dobri za kiselo-bazne i vodikove veze. Zato, Van Oss i suradnici [11] predlažu drugu kombinaciju energija površine.

Polarne (Keesom i Debye) sile su često slabe, i mogu biti uključene u disperzijski doprinos. "Kombinirani" doprinos označava se s LW - Lifshitz-van der Waals. Dodatno, ovdje su prisutne interakcije kratkog-djelovanja (SR-short-range), koje su uzrokovane kiselo-baznim interakcijama (vodikove veze su vrsta kiselo-baznih interakcija). Fowkes a zatim van Oss i suradnici predložili su definiciju slobodne energije površine tvari prema jednadžbi [11]:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (11)$$

gdje je γ^{LW} - Lifshitzov parametar slobodne energije površine, γ^{AB} - kiselo-bazni doprinos slobodnoj energiji površine.

Kiselo-bazni doprinos znatno je veći od polarne komponente jer prema sljedećoj relaciji uključuje osim polarnih, Keesomove dipol-dipol interakcije, vodikove veze, i ostale [11]:

$$\gamma^{AB} = \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (12)$$

Kiselo-bazna teorija razvila se na pretpostavkama koje je definirao Lewis, da tvari u kontaktu mogu biti elektron par donori ili/i elektron par akceptori. Sukladno Lewisovim pretpostavkama definirane su komponente slobodne energije površine tvari:

γ^{LW} - Lifshitzov parametar slobodne energije površine, γ^+ - kisel parametar slobodne energije površine, γ^- - bazni parametar slobodne energije površine.

Korištenjem ovih parametara definirani su doprinosi Lifshitzovog parametra međupovršine i kiselo-baznog karaktera tvari ukupnim interakcijama na međupovršini.

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \quad (13)$$

$$\gamma_{ij}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}} \right)^2 \quad (14)$$

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-} \right) \quad (15)$$

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \quad (15a)$$

Kombiniranjem enačbi kiselo-bazne teorije s Youngovom enačbo dobiva se model kiselo-bazne teorije:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (18)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada proveden je unutar firme SELK d.d. u Kutini. SELK d.d. Kutina bavi se proizvodnjom elektroničkih komponenti na tehnološki vrlo visokoj razini. Tvrtka se u pravilu bazira na proizvodnji PIEZO komponenti, višeslojnih keramičkih komponenti te mikrovalne keramike. Piezo proizvodnja u SELK-u je započela 2001. godine završnom obradom prvog piezo aktera koji je svoju primjenu našao u brizgaljkama u sustavima ubrizgavanja goriva (*common rail* dizel motori). Od tada je razvijeno mnogo različitih tipova piezo aktera u uskoj suradnji s kupcima, a razvoj još uvijek traje i novi tipovi se stalno uvode u proizvodnju.

3.2. Proizvodni proces proizvodnje PIEZO komada

Proizvodnja jednog PIEZO komada dijeli se na *frontend* procese u Austriji, te na *backend* procese u Kutini. U Austriji se priprema i miješa keramika od čega se dobiva emulzija koja se printa na folije. Na takve keramičke folije slijedi printanje unutarnjih elektroda nakon čega se slažu blokovi keramike. Blokovi se izrezuju na komade i sinteriraju, te poprimaju oblik koji dolazi u pošiljkama u Kutinu. Takvi komadi su spremni za daljnji tijek procesa. Na slici 18 prikazan je dijagram tijeka proizvodnje PIEZO komada od trenutka kada pošiljka stigne u Kutinu do ponovne pošiljke gotovog proizvoda za Austriju.

Ulaz robe se sastoji od toga da komadi pristignu u kutijama, raspoređeni u transportne horde. U procesu se svi ulazi i izlazi materijala kontroliraju tako da se materijali vode kroz SAP². U cijeloj proizvodnji svaki sljedeći proces se promatra kao 'kupac' prethodnom, te se svaki korak proizvodnje detaljno kontrolira i analizira. Vođeni takvim načinom rada pristigli komadi prolaze 100%-tnu ulaznu kontrolu dijelova (slika 18). U tom koraku procesa komadi se dijele na ispravne i neispravne. Tako pregledani komadi nastavljaju dalje do sljedećeg procesa koji je brušenje.

Proces brušenja se dijeli na dva dijela (slika 18). Prvo brušenje je čeono brušenje, nakon čega slijedi bočno brušenje gdje se komadi bruse na određene dimenzije. Unutar svakog koraka procesa provode se mjerenja ulaznih i izlaznih parametara procesa i proizvoda te se upisuju u

² Sustav baze podataka

'on time' bazu statističke kontrole procesa (SPC), koje operatera alarmiraju ako podaci izlaze iz kontrolnih granica i pomoću kojih operator djeluje automatski unutar procesa ako nešto ne zadovoljava uvjete. Takvim načinom kontrole rada omogućena je ukupna iskoristivost svih procesa, ukupno, viša od 98%.

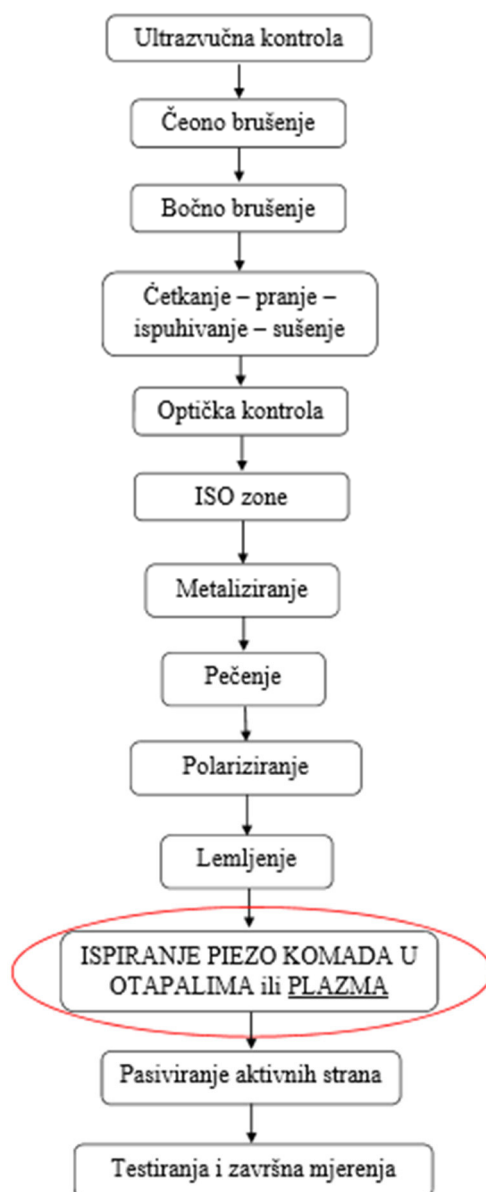
Nakon što se završi sa procesom brušenja, komadi se preslaguju u horde za četkanje i pranje, te se nastavlja s procesom četkanje – pranje – sušenje (slika 18). Nekada se taj korak procesa radio djelomično ručno, no danas je sve automatizirano i izmijenjeno jednim robotiziranim uređajem, koji gotovo sav posao obavlja sam. Los³ od losa se odvaja jednom praznom hordom, te izlaze gotovi komadi spremni za optičku kontrolu. Kontrola se vrši na 10% komada. Nakon optičke kontrole slijedi kontrola ISO zona (slika 18). Dobri komadi nastavljaju proces, te se transportiraju prema metalizaciji. Prije metalizacije komadi se ispiru acetonom, nakon čega se metaliziraju sitotiskom sa metalnom pastom. Nakon metalizacije pasta se suši u tunelskoj IR⁴ sušilici, nakon čega se u tunelskim pećima sinterira pri visokim temperaturama.

Nakon metalizacije komadi idu na vruću polarizaciju (iznad Currie temperature) na kojoj komadi postaju polarizirani (slika 18). Sljedeći korak je lemljenje sita metalne mrežice na metalizaciju u parnoj fazi nakon čega se pasiviraju aktivne strane komada čime se komadi žele zaštititi od kratkog spoja. Prije same pasivacije svi komadi se ispiru u agresivnim otopinama. Kako bi se ta tehnologija unaprijedila te ispiranje komada izbacilo iz upotrebe unutar ovog rada proveden je eksperiment tretiranja piezoelektričnih uzoraka plazmom argona u svrhu čišćenja površine prije pasivacije komada dvokomponentnom silikonskom masom.

Nakon pasiviranja komadi odlaze na 100% električna mjerenja, te završnu optičku kontrolu. Tako ispravni komadi se pakiraju te odlaze na završnu doradu u Austriju.

³ Jedna serija proizvoda

⁴ InfraRed - infracrveno



Slika 18. Tijek proizvodnje PIEZO komada

3.3. Preliminarna ispitivanja

U prvom nizu eksperimenata, preliminarnih ispitivanja, ispitan je utjecaj tretiranja površine uzoraka piezo keramike plazmom argona zadanim parametrima prema preporuci proizvođača uređaja. Tretiranje uzoraka piezo keramike plazmom argona provedeno je na uređaju *Diener TETRA-30* (slika 19).

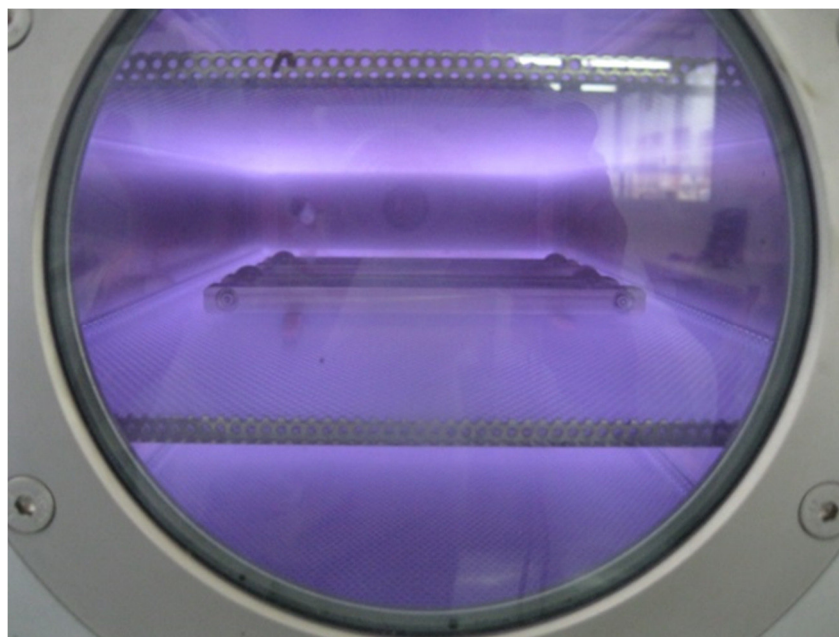


Slika 19. Diener TETRA-30 [15]

Cilj ovog rada je ostvariti odličnu adheziju PIEZO keramike i dvokomponentne silikonske mase (crnom). Razlog tome je taj da prilikom rada piezo aktora unutar injektora, dolazi do vrlo brzog stezanja i otpuštanja piezo komada zbog piezoelektričnog efekta, te u slučaju da adhezija nije dobra, dolazi do velikog trenja aktivnog dijela keramike, odnosno elektroda sa silikonom gdje se silikon razmazuje čime spaja elektrode i dovodi do kratkog spoja. Kako bi se uklonio rizik, pokušala se ostvariti izvrsna adhezija.

Jedan od načina poboljšanja površine piezo keramike je tretiranje plazmom. Time se ne govori o modifikiranju površine, već o čišćenju tankog sloja nečistoća plazmom argona. Kako

bi se vidjelo postoji li utjecaj plazme na komade piezo keramike, provedena su ispitivanja na uzorcima koji su i koji nisu tretirani plazmom. Za početak su se koristili parametri plazme prema preporuci proizvođača uređaja, a oni su iznosili **80% snage generatora**, te **tlak plina** unutar komore od **0,20 bar**. Proces tretiranja plazmom argona (slika 20) je trajao pola sata nakon čega su komadi pasivirani dvokomponentnom silikonskom masom (crnom).



Slika 20. Plazma proces

Pasiviranje komada služi kako bi se zaštitila aktivna strana elektroda da ne dođe do kratkog spoja. Pasivacija komada piezo keramike se provodi prevlačenjem dviju strana piezo komada dvokomponentnom silikonskom masom (crnom), nakon čega se iste komade piezo keramike zalijeva dvokomponentnom silikonskom masom (crvenom), kako bi komadi poprimili jedinstveni oblik. Nakon zalijevanja komadi odlaze na otvrdnjavanje, koje se provodi u temperaturnim pećima, te hlađenje. **Cilj je postići dobru adheziju crne mase i površine piezo keramike.** S obzirom na to da crna i crvena masa imaju jako dobru adheziju, adhezija **crne mase i površine piezo keramike** je ispitana destruktivnim testovima. Destruktivni testovi provedeni su na pasiviranim komadima piezo keramike koji su bili tretirani i ne tretirani plazmom argona. Test se provodi podjednakim zarezivanjem crvene mase na komadima piezo keramike sa dviju strana, te se otkida crvena masa sa crne i analiziraju se dobiveni rezultati.

Crna masa se na ne tretiranim uzorcima plazmom argona **odvajala** od površine uzoraka piezo keramike, dok se na uzorcima koji su tretirani plazmom **nije odvajala** čime smo dobili prve vidljive rezultate utjecaja plazme argona. Preliminarna ispitivanja pokazala su da uzorci tretirani plazmom argona imaju mnogo bolju adheziju crne mase i površine keramike piezo komada od komada koji nisu tretirani plazmom.

3.4. Mjerenje kontaktnog kuta

Slobodna površinska energija je određivana mjerenjem kontaktnih kutova koristeći *Krüess DSA25S* - uređaj za mjerenje kontaktnog kuta (slika 23). Mjerenja su rađena pri 27°C uporabom polarne kapljevine - destilirane vode i nepolarne kapljevine – diiodmetana. Volumen kapi je bio 2 µl. Slobodne energije višekomponentne silikonske mase i piezo keramike su računate **Owens-Wendtov modelom**.

Owens-Wendtov [13] model se zasniva na pretpostavci aditivnosti slobodne energije površine, tj. da je slobodna energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d , i polarne komponente, γ_i^p , slobodne energije površine.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6)$$

Pretpostavlja se da je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza, s i l koje su u kontaktu:

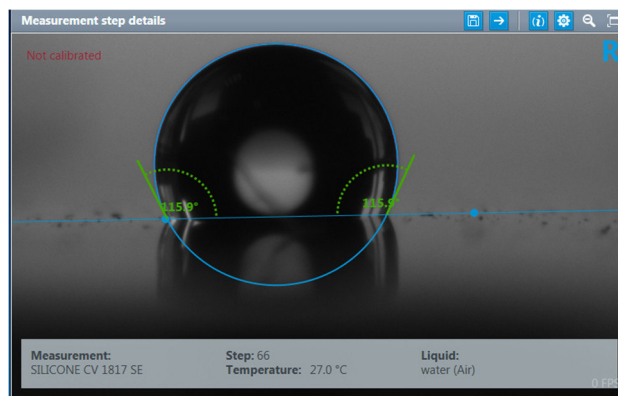
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (7)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna energija površine krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne energije površine kapljevine, γ_{lv} i dobiva se izraz:

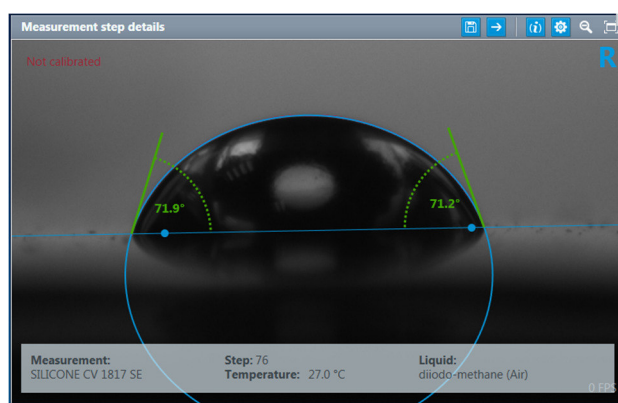
$$\gamma_{lv} (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (8)$$

Određivanje disperzijske i polarne komponente slobodne energije površine zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s dvije kapljevine poznatih vrijednosti slobodne energije površine.

Kako bi se odredila slobodna površinska energija piezo keramike najprije su izmjerene vrijednosti slobodne površinske energije dvokomponentne silikonske mase (crne) metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (polarom kapljevnom - destiliranom vodom (slika 21) i s nepolarom kapljevnom – diiodmetanom (slika 22)), za različito vrijeme otvrdnjavanja (15, 30 i 60 min) pri temperaturi 80°C.

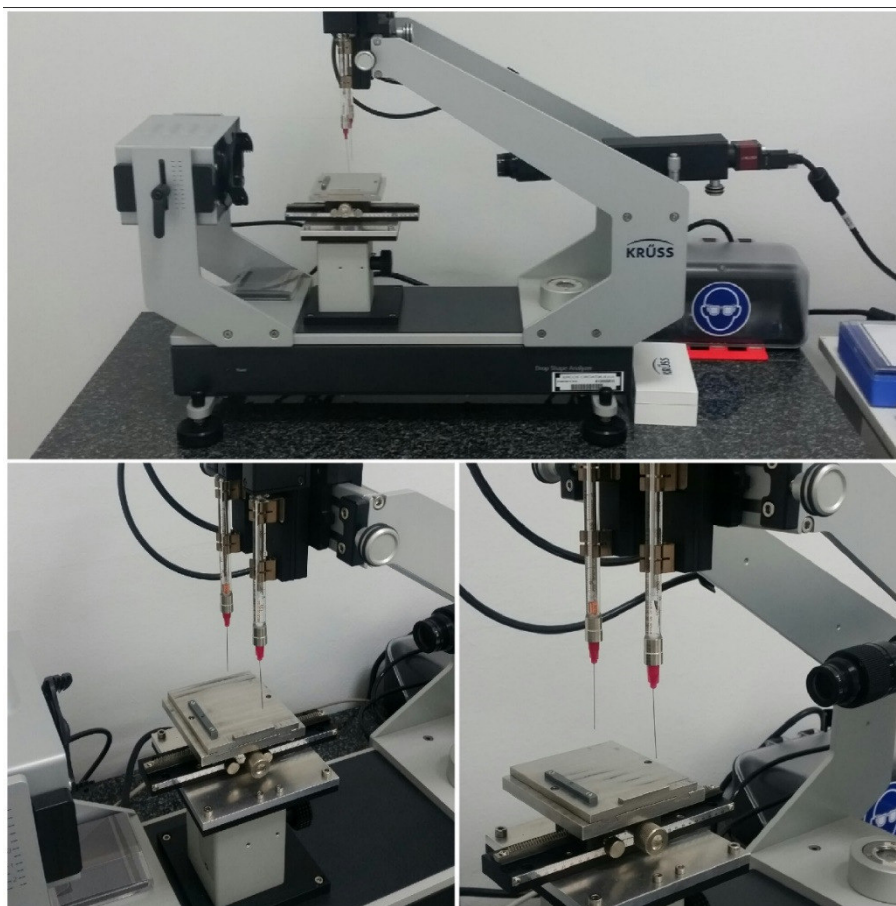


Slika 21. Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase polarnom kapljevnom - destiliranom vodom



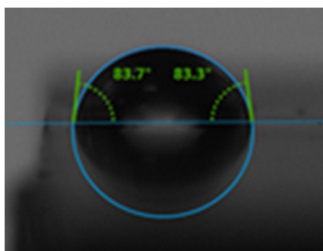
Slika 22. Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase nepolarnom kapljevnom - diiodmetanom

S obzirom da je u preliminarnim ispitivanjima (prema preporuci proizvođača uređaja) trajanje tretiranja površine plazmom trajalo pola sata što je oduzimalo previše vremena, proveden je drugi niz eksperimenata u svrhu smanjenja vremena. Piezo uzorci su tretirani plazmom argona pri čemu se mijenjala **snaga generatora** (30, 60 i 90 %), **tlak plina** (0,20; 0,33 i 0,45 mbar) i **vrijeme tretiranja površine** (5, 18 i 30 min). Svim uzorcima je prije i nakon tretiranja površine plazmom pri različitim uvjetima određena energija površine metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevnom - destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevnom – diiodmetanom).

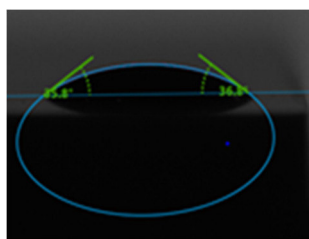


Slika 23. Krüss DSA25S - uređaj za mjerenje kontaktnog kuta

Uređaj (slika 23) radi uz pomoć programa koji snimajući kapljicu vode, mjeri promjene kuta ukupno 20s, te izračunava rezultate. Uređaj automatski izračunava srednju vrijednost energije površine prema Owens-Wendtovom modelu koji računa razliku između vrijednosti kutova dobivenih destiliranom vodom, i kutova dobivenih dijudmetanom, te posebno vrijednosti energijskih članova (disperzijskih i polarnih sila). Nakon prvog mjerenja kontaktnog kuta, uzorci su tretirani plazmom argona, nakon čega je slijedilo drugo mjerenje kontaktnog kuta. Dobiveni rezultati (slika 24 i 25) ukazivali su na veliko kvašenje površine nakon tretiranja uzoraka plazmom argona (kut kvašenja se smanjio nakon tretiranja plazmom), čime smo još jednom potvrdili rezultate preliminarnih ispitivanja.

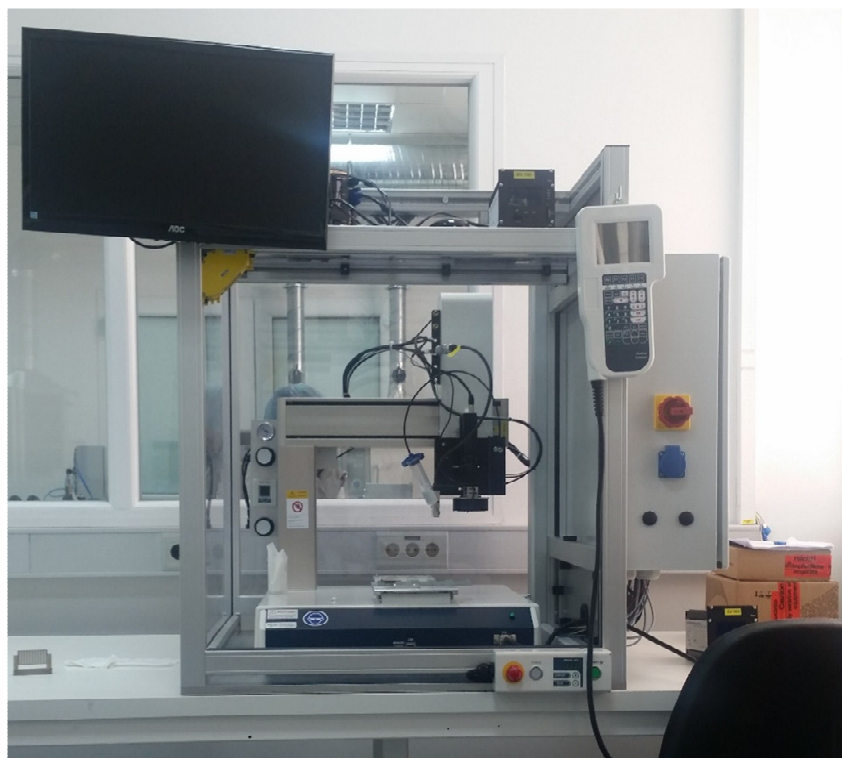


Slika 24. Kontaktni kut **prije** tretiranja površine piezo keramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine - diiodometan



Slika 25. Kontaktni kut **nakon** tretiranja površine piezo keramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine - diiodometan

Sljedeći korak u drugom nizu eksperimenata bio je u potpunosti jednak kao i kod preliminarnih ispitivanja. U što kraćem vremenskom periodu tretirane komade pasivirati dvokomponentnom silikonskom masom (crnom). Pasiviranje je provedeno ručno, nakon čega je za to nabavljen uređaj, da ubrza proces (slika 26).



Slika 26. Uređaj za pasiviranje

Pasivirani uzorci su otvrdnjavani u visokotemperaturnim pećima za otvrdnjavanje (slika 27), nakon čega su hlađeni u posebnom uređaju za to (slika 28).



Slika 27. Visokotemperaturne peći za otvrdnjavanje



Slika 28. Uređaj za hlađenje uzoraka

Na takvim ohlađenim uzorcima provedeno je, kao i u preliminarnim ispitivanjima, zalijevanje dvokomponentnom silikonskom masom (crvenom) da poprime jedinstveni oblik te su provedeni destruktivni testovi podjednakim zarezivanjem crvene mase na komadima piezo keramike sa dviju strana, nakon čega se otkidala crvena masa sa crne i analizirali su se dobiveni rezultati.

4. REZULTATI UTJECAJA PLAZME ARGONA NA PIEZO KERAMIKU

Kako bi se odredila slobodna energija površine piezo keramike najprije su izmjerene vrijednosti slobodne energije površine dvokomponentne silikonske mase (crne) u različitim uvjetima otvrdnjavanja, metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevnom - destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevnom – diiodometanom). Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 1. Iz rezultata se može uočiti da su vrijednosti slobodnih površinskih energija dvokomponentne silikonske mase (crne) približno jednake nakon 15 i 60 min otvrdnjavanja. S obzirom da se specifična energija površine može podijeliti na energijske članove za nepolarne (disperzijske sile) i članove za polarne (polarne sile) interakcije, dobiveni rezultati pokazuju da su vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama približno jednake. Vidimo da se nakon određenog vremena (15 min) postiže određena vrijednost koja ostaje približno konstantna neko vrijeme. Dok se vrijednosti energijskih članova sa polarnim silama znatno mijenjaju.

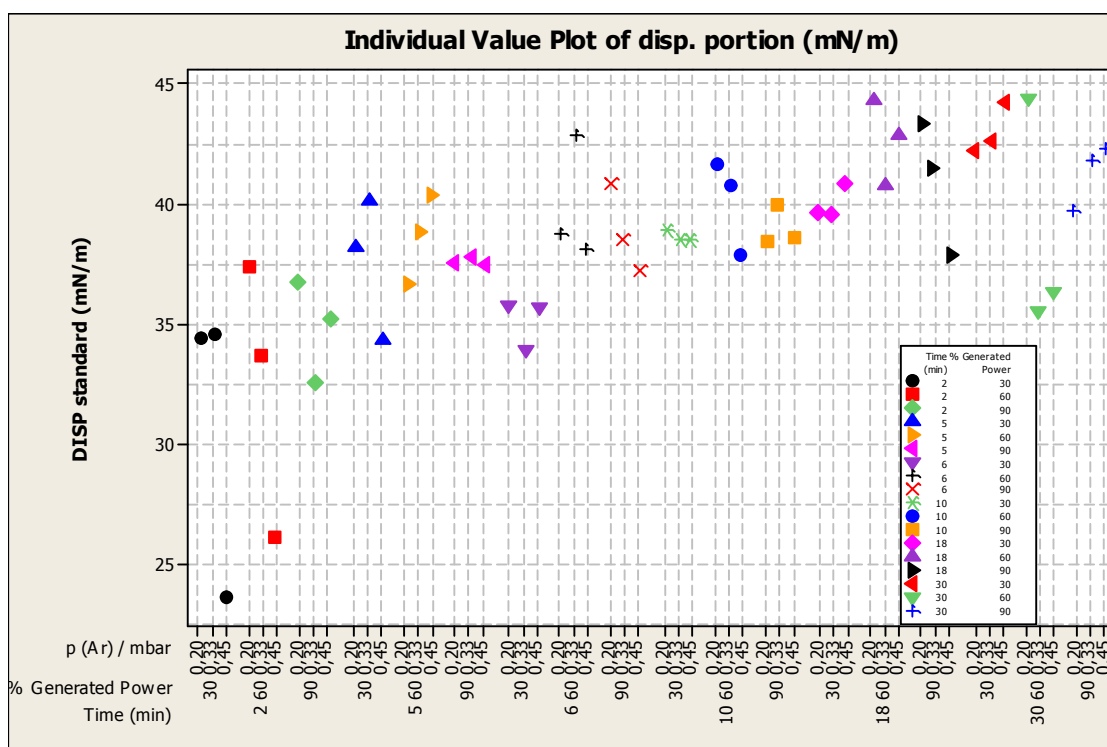
Tablica 1. Kontakti kutovi (θ) ispitnih kapljevine (voda i diiodometan), i slobodne površinske energije (γ) i njihove disperzijske (γ^d) i polarne (γ^p) komponente dvokomponentne silikonske mase (crna)

Uzorak / uvjeti otvrdnjavanja	Kontakti kutovi θ , °		Slobodna površinska energija		
	voda	diiodometan	γ , mN/m	γ^d , mN/m	γ^p , mN/m
1 / 15 min, 80 °C	115,9°	71,9°	13,72	12,59	1,13
2 / 30 min, 80 °C	120,4°	76,7°	15,58	15,55	0,03
3 / 60 min, 80 °C	115,3°	71,2°	13,49	11,26	2,23

Nakon određivanja slobodne energije površine dvokomponentne silikonske mase (crne), izmjerene su vrijednosti slobodne energije površine na 54 uzoraka piezo keramike. Vrijednosti su izmjerene pri različitim uvjetima tretiranja površine piezo keramike plazmom argona. Površina je tretirana pri sljedećim uvjetima:

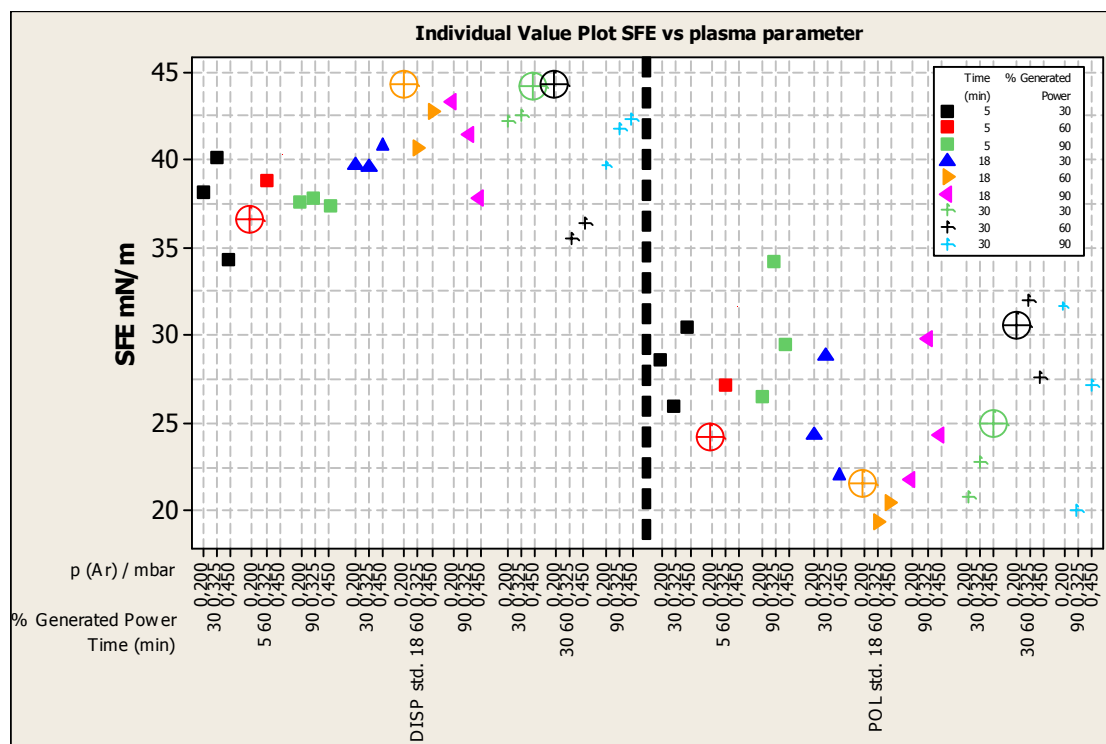
- snaga generatora** (30, 60 i 90 %),
- tlak plina** (0,20; 0,33 i 0,45 mbar)
- vrijeme tretiranja površine** (5, 18 i 30 min).

Nakon tretiranja površine piezo keramike plazmom argona u gore navedenim uvjetima izmjerena je slobodna energija površine piezo keramike mjerenjem kontaktnog kuta s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevnom – destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevnom – dijudmetanom. Dobiveni rezultati su statistički obrađeni primjenom programa *Minitab 16* prikazani na slikama 29 i 30. Na slici 29 prikazane su vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama.



Slika 29. Dobivene vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama (os y – vrijednost energijskih članova s disperzijskim silama; os x – tlak plina argona, snaga generatora, vrijeme tretiranja površine)

Na slici 30 prikazana je usporedba vrijednosti energijskih članova s disperzijskim i polarnim silama pri različitim uvjetima tretiranja površine piezo keramike.



Slika 30. Usporedba vrijednosti energijskih članova s disperzijskim (lijevi dio dijagrama) i polarnim silama (desni dio dijagrama) pri različitim uvjetima tretiranja površine piezo keramike

Iz dobivenih rezultata određeni su uvjeti pri kojima je postignuta najbolja adhezija silikona obzirom na parametre tretiranja površine uzoraka piezo keramike plazmom argona. Kombinacija parametara koja se u 3/4 dobivenih rezultata pokazala kao najboljom iznosila je snagu generatora od **60 %**, tlak plina od **0,20 mbar-a**. Vrijeme tretiranja površine uzoraka koje se pokazalo dovoljnim iznosilo je **18 min**, što je odlično u usporedbi sa početnih 30 min, čime se skoro upola smanjio početni (prema preporuci proizvođača uređaja) proces tretiranja.

5. ZAKLJUČAK

U radu je prikazan utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom argona na adheziju dvokomponentne silikonske mase pri različitim parametrima (snaga generatora, tlak plina i vrijeme tretiranja površine uzoraka), provođenjem destruktivnih testova na uzorcima piezo keramike. Piezo uzorci su tretirani plazmom argona pri čemu se mijenjala **snaga generatora** (30, 60 i 90 %), **tlak plina** (0,20; 0,33 i 0,45 mbar) i **vrijeme tretiranja površine** (5, 18 i 30 min).

Iz dobivenih rezultata, na temelju provedenih ispitivanja, kombinacija parametara koja je u $\frac{3}{4}$ dobivenih rezultata pokazala najbolju adheziju dvokomponentne silikonske mase i piezo keramike iznosila je snagu generatora od **60 %**, tlak plina od **0,20 mbar-a** te vrijeme tretiranja površine uzoraka **18 min**, što je u usporedbi sa početnih 30 min, skoro upola smanjilo početni (prema preporuci proizvođača uređaja) proces tretiranja.

6. LITERATURA

- [1] I. Jurlina, *Razvoj dizelskog motora i Bosch common-rail sustava za izravno ubrizgavanje - od klimavog početka do široke prihvaćenosti i osjetnog smanjenja emisije NOx*, 2015.
- http://automania.20minuta.hr/art/razvoj_dizelskog_motora_i_bosch_common_rail_sustava_za_izravno_ubrizgavanje
- [2] DVK, *Viši tlak ubrizgavanja štedi gorivo i povećava učinkovitost i okretni moment - Common-rail dizelski sustav za osobna vozila bliske budućnosti radit će s tlakom ubrizgavanja od 2000 do 2500 bara*, 2013.
- http://automania.20minuta.hr/art/bosch_compact_vishi_tlak_u_dizelskim_motorima_poveava_uchinkovitost
- [3] *Bosch Diesel Injection – Dieseltch*,
- <http://www.trucktrend.com/how-to/engine/0703dp-bosch-diesel-injection-system/>
- [4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [5] L. Ćurković, *Keramika, beton i drvo*, prezentacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb,
- https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1334749080-0-keramika2dio2012.pdf-adobeacrobatproextended.pdf
- [6] V. Đerek, *Piezoelektrični efekt*, seminar iz Opće fizike III, Zagreb, 2002.;
- vdjerek.net/projects/piezoelektricitet.doc
- [7] D. Ćorić, *Piezokeramike*, prezentacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- [8] M. Leskovic, *Površinske pojave*, prezentacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2015.
- [9] M. Leskovic, *Površine i međupovršine - Koloidni sustavi*, prezentacija, Zagreb, 2013./2014.
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Adhesion>

- [11] R. J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, u *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Ed. K. L. Mittal), VSP, Utrecht, (1993) str. 3-36.
- [12] I. Jaguš, *Optimizing plasma treatment process*, Selk, Kutina
- [13] D. K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741.
- [14] S. Wu, *J. Adhesion*, 5 (1973) 39
- [15] *Plasma technology DIENER*, <http://www.plasma.ge/en/>