

Svojstva i primjena piezoelektričnih keramika

Galić, Iva

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:003154>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Iva Galić

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Danko Ćorić

Student:

Iva Galić

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svom mentoru dr.sc. Danku Ćoriću na iskazanom povjerenju, strpljenju, poticajima i korisnim savjetima tokom studija, te za vrijeme izrade ovog rada. Zahvaljujem se gospodinu Ozrenu Majeru i ostalim djelatnicima Selk d.d. na iskazanoj pomoći i suradnji prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, te svojoj obitelji i prijateljima za motivaciju i ljubav.

Iva Galić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske 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:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVA GALIĆ** Mat. br.: 0035169523

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **SVOJSTVA I PRIMJENA PIEZOELEKTRIČNIH KERAMIKA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **PROPERTIES AND APPLICATION OF PIEZOELECTRIC CERAMICS**

Opis zadatka:

Piezoelektrični materijali pripadaju funkcionalnim materijalima koje odlikuje specifično ponašanje pod djelovanjem vanjskih podražaja. Piezomaterijali pokazuju karakterističan piezoelektrični efekt koji omogućava pretvorbu mehaničkih veličina u električne i obrnuto. Jedan od najvažnijih predstavnika ove skupine materijala su piezoelektrične keramike koje mogu biti različitog sastava i izvedbenih oblika ovisno o primjeni. Zbog svoje kompaktnosti, piezokeramički pretvarači zauzimaju manji volumen, a kao aktuatori odlikuju se malom potrošnjom energije. Za velike pomake koriste se višeslojni aktuatori koji također mogu proizvoditi i velike sile.

U radu je potrebno sljedeće:

1. opisati temeljne principe piezoelektričnosti,
2. opisati direktni i inverzni piezoelektrični efekt,
3. navesti skupine piezomaterijala s posebnim osvrtom na piezokeramike,
4. istaknuti karakteristična područja primjene,
5. detaljno opisati primjenu piezokeramičkih aktuatora u sustavima ubrizgavanja suvremenih motora,
6. provesti ispitivanja na dostupnom uzorku piezokeramičkog aktuatora,
7. obraditi i analizirati rezultate,
8. donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

Zadatak zadao:


Prof.dr.sc. Danko Čorić

Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD.....	1
2. PIEZOELEKTRIČNI EFEKT	4
2.1. Direktni piezoelektrični efekt.....	5
2.2. Inverzni piezoelektrični efekt.....	7
2.3. Piezoelektrične veličine	8
3. PIEZOMATERIJALI	12
3.1. Kristali.....	12
3.1.1. Kvarc.....	13
3.2. Piezoelektrične keramike	14
3.2.1. Barijev titanat.....	17
3.2.2. Olovni cirkonat – titanat	18
3.2.3. Proizvodnja piezoelektrične keramike	20
3.3. Piezoelektrični polimeri	22
3.3.1. Poliviniliden florid.....	23
3.4. Piezoelektrični kompozitni materijali	24
4. PRIMJENA PIEZOELEKTRIČNIH MATERIJALA.....	27
5. AKTUATORI.....	31
5.1. Mikroaktuatori	33
6. PIEZOELEKTRIČNI AKTUATORI	35
6.1. Parametri piezoelektričnih aktuatora	36
6.2. Tipovi piezoelektričnih aktuatora	40
6.3. Piezokeramički aktuatori u suvremenim motorima sa unutarnjim izgaranjem.....	42
7. EKSPERIMENTALNI DIO	47
7.1. Cilj rada.....	47
7.1.1. Proces proizvodnje ispitivanih aktuatora	47
7.2. Analiza parametara standardne proizvodnje	48
7.3. Eksperimentalni dizajn i analiza podataka.....	52
8. ZAKLJUČAK.....	65
9. LITERATURA	66

POPIS SLIKA

Slika 1: Prikaz djelovanja piezoelektričnog efekta [3].....	4
Slika 2: Heckmannov dijagram [6]	5
Slika 3: Direktni piezoelektrični efekt [4].....	6
Slika 4: Inverzni piezoelektrični efekt [4].....	7
Slika 5: Smjer sila koje djeluju na piezoelektrični element [3].....	8
Slika 6: Električna shema piezopretvornika [8]	11
Slika 7: Kristali kvarca [5]	13
Slika 8: Piezoelektrični efekt na primjeru kristala kvarca [3].....	14
Slika 9: Perovskitna kristalna struktura [4]	14
Slika 10: Temeljni oblici titranja piezokeramičkih materijala [6]	16
Slika 11: Struktura perovskita [6]	17
Slika 12: Proces polarizacije [3].....	19
Slika 13: Prikaz polariziranog i nepolariziranog kristala olovnog cirkonat-titanata [5]	19
Slika 14: Fazni dijagram olovnog cirkonat-titanata [10]	20
Slika 15: Mikrostruktura PZT keramike snimljena SEM mikroskopom [8].....	21
Slika 16: Proces polarizacije PVDF filma [9]	24
Slika 17: Piezoelektrični kompozitni materijal [4]	25
Slika 18: Primjeri piezoelektričnih kompozita [10]	26
Slika 19: Tintni pisač [4].....	27
Slika 20: Kvarcni oscilator [4]	28
Slika 21: Zvučnik [4].....	29
Slika 22: Sonarni uređaj [4]	30
Slika 23: Položaj aktuatora u regulacijskom krugu [11]	31
Slika 24: Ovisnost sile o brzini pozicioniranja [11]	32
Slika 25: Ovisnost sile o intervalu pozicioniranja aktuatora [11]	32
Slika 26: Usporedba intervala pozicioniranja [11].....	33
Slika 27: Odnos frekvencije i sile za različite vrste mikroaktuatora [13]	34
Slika 28: Piezoelektrični aktuatori [11].....	35
Slika 29: Polarizacija Weiss-ovih domena piezoelektrične keramike [10].....	37
Slika 30: Piezoelektrični element u koordinatnom sustavu [10].....	37

Slika 31: Koordinatni sustav na primjeru piezoelektričnog aktuatora [10]	38
Slika 32: Naprezanje piezoelektričnog aktuatora u ovisnosti o sili blokiranja[13].....	39
Slika 33: Koeficijent napona g i koeficijent naprezanja d	39
Slika 34: Tipovi piezoelektričnih aktuatora [10].....	41
Slika 35: Dizelski motor s common rail sustavom. [17]	42
Slika 36: Common rail sustav treće generacije s piezokeramičkim aktuatorom.....	43
Slika 37: Piezo brizgaljka [14]	44
Slika 38: Servoventil [17]	45
Slika 39: Regresijska analiza.....	49
Slika 40: Dijagram ovisnosti produljenja.....	50
Slika 41: Dijagrami normalne razdiobe podataka	51
Slika 42: Dijagram vjerojatnosti za p promjenu duljine piezokeramičkog aktuatora	51
Slika 43: Dijagram vjerojatnosti za promjenu kapaciteta piezokeramičkog aktuatora	52
Slika 44: Graf završne polarizacije za uzorak s pastom A	53
Slika 45: Graf završne polarizacije za uzorak s pastom B	54
Slika 46: Plan pokusa	56
Slika 47: Vrijednosti glavnih utjecaja i međudjelovanja te regresijski koeficijenti.....	57
Slika 48: Pareto graf glavnih utjecaja i svih njihovih interakcija	58
Slika 49: Pareto graf standardnih glavnih utjecaja i njihovih interakcija (bez ABC interakcije)	58
Slika 50: Graf glavnih utjecaja na produljenje piezokeramičkog aktuatora	59
Slika 51: Graf interaktivnih utjecaja na produljenje piezokeramičkog aktuatora	60
Slika 52: Dijagram konturnih linija za pastu A.....	61
Slika 53: Graf odzivne površine za pastu A (1)	61
Slika 54: Graf odzivne površine za pastu A (2)	62
Slika 55: Dijagram konturnih linija za pastu B	63
Slika 56: Graf odzivne površine za pastu B (1)	63
Slika 57: Graf odzivne površine za pastu B (2)	64

POPIS TABLICA

Tablica 1: Mehanička i električna svojstva PVDF [3]	23
Tablica 2: Parametari djelovanja za različite vrste mikroaktuatora [13]	34
Tablica 3: Izmjereni parametri za piezokeramički aktuator standardne proizvodnje	49
Tablica 4: Tablica parametara i svojstava za ispitivane uzorke piezokeramičkog aktuatora...	55

POPIS OZNAKA

P - polarizacija (As/m^2)

σ - naprezanje (N/m^2)

d - piezoelektrična nabojna konstanta (As/N , C/N , m/V)

E - jakost električnog polja (V/m)

ε - dieelektrička konstanta materijala (As/Vm , F/m)

Q - inducirani naboj

d - piezoelektrična nabojna konstanta (As/N , C/N)

F - iznos vanjske sile (N)

C_p - kapacitet piezopretvornika (F)

S_{kp} - površina poprečnog presjeka između kontaktnih površina (m^2)

l_{kp} - udaljenost kontaktnih površina (m)

Q - generirani naboj na piezopretvorniku (C)

C - kapacitet kondenzatora (F)

d - nabojna konstanta (C/N)

g - naponska konstanta (Vm/N)

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada je opisan piezoelektrični efekt i dan je pregled materijala koji posjeduju svojstva piezoelektričnosti s posebnim naglaskom na piezoelektrične keramike. Navedene su primjene različitih piezoelektričnih materijala od kojih je najznačajnija upotreba aktuatora u suvremenim motorima s unutarnjim izgaranjem.

U eksperimentalnom dijelu rada su napravljena ispitivanja svojstava i analiza produljenja piezoelektričnog aktuatora. Određene su ulazne veličine temeljem kojih je izrađen plan pokusa i određen njihov utjecaj na produljenje piezokeramičkog aktuatora.

Ključne riječi: piezoelektrični efekt, piezokeramika, PZT, aktuator, brizgalica, dizel motor.

1. UVOD

Piezoelektrični efekt otkrili su braća Pierre (1859.-1906.) i Jacques (1855.-1941.) Curie 1880. god. Sa sigurnošću se može tvrditi da do ovog otkrića nije došlo slučajno. Prethodna istraživanja Pierre Curiea o povezanosti piezoelektričnog fenomena (tada još nije bio definiran piroelektrični efekt) i simetrije kristala nisu vodila samo do spoznaje da se kod određenih kristalinih materijala pojavljuje električni naboj uz prisustvo određenog pritiska na materijal, već i da postoji i obrnuta pojava, to jest da se neki kristali pod djelovanjem električnoga polja stežu ili rastežu. Efekt je poslije nazvan Lippmannov efekt ili Lippmannov učinak, po Gabrielu Lippmannu. Ciljanim istraživanjem braća Curie su tražila povezanost između smjera primijenjenog pritiska na kristal i klase kristala materijala. Prilikom mehaničkog pritiska određenog smjera na materijale kao što su turmalin, kvarc, topaz, Rochelleova sol ustanovili su pojavu znatnog električnog naboja na površini kristala. Prvi pisani dokumenti o ovoj pojavi mogu se naći u francuskoj znanstvenoj publikaciji *Comptes Rendus* objavljenoj 1880.g.

Pokazalo se da svi materijali koji imaju izražen prije opisani efekt, moraju pokazivati i obrnuti efekt, tj. geometrijsku deformaciju razmjernu primijenjenom naponu. Ovu pojavu koju su nazvali inverzni (obrnuti) piezoelektrični efekt, prvo je najavio Lippman na temelju svojih termodinamičkih razmatranja, a krajnju potvrdu inverznog piezoelektričnog efekta, dali su braća Curie krajem 19. st. Ime piezoelektrični efekt dolazi od grčke riječi „*piezo*“, koja znači „pritisnuti, tiskati, gurati“. Samim odabirom imena, dalo se do znanja da ovaj efekt povezuje električna i elastična svojstva materijala. Prve matematičke relacije između piezoelektričnih i kristalnih struktura koje su odredili braća Curie, točno su matematički obrađene od strane Woldemara Voigta 1894. god. Kombiniranjem elemenata simetrije elastičnih tenzora i električnih vektora s geometrijskom simetrijom elemenata kristala, Voigt je odredio pretpostavke u kojim slučajevima za 32 različite klase kristala, piezoelektrični efekt može postojati. Za svaku klasu kristala, pojedinačno je odredio koji od 18 mogućih piezoelektričnih koeficijenata može imati vrijednost različitu od nule.

Piezoelektrični efekt je ostao relativno rijetka pojava do dvadesetih godina prošlog stoljeća, kad se piezoelektrični efekt u kvarcu iskoristio za proizvodnju kristalnih rezonatora za stabilizaciju oscilatora.

Kvarcnim oscilatorima postignuta je velika točnost u određivanju fizikalne veličine vremena (gotovo milijun puta veća od oscilatora bez kvarca), a frekvencija je postala jedna od najtočnijih električnih veličina. Po završetku Prvog svjetskog rata, kao posljedica velikog gubitka savezničkih brodova od strane njemačkih podmornica, značajni naponi su poduzeti u cilju otkrivanja podmornica. Pošto radio valovi ne mogu prodrijeti dovoljno duboko kroz morsku vodu, jedini praktični način je bila uporaba akustičkih valova. Prve rezultate je postigao Paul Langevin upotrebom kristala kvarca kao generatora akustičkih valova. Ti pretvarači su kasnije korišteni za mjerenje dubine mora. Kvarcni pretvarači su u to vrijeme bili jedini način pretvorbe električnih veličina u mehaničke, pa su svoju upotrebu ubrzo našli u akustičkim interferometrima. Približavanjem Drugog svjetskog rata, težište se ponovno vratilo na istraživanje pretvarača, što je rezultiralo zamjenom kvarca Rochelleovom soli prilikom izrade akustičkih pretvarača. Rochelleova sol je prvi kristal koji ima karakteristike feroelektričnog materijala, tj. ima izraženu spontanu polarizaciju uzduž jedne kristalne osi. Nova era u praktičnoj primjeni piezoelektričnog efekta je nastupila poslije 1945.god. nakon otkrića elektrostrikcijskog efekta u polikristalnim keramičkim materijalima.

Prvi takav materijal, barijev titanat BaTiO_3 , sa snažno izraženim piezoelektričnim efektom je istovremeno sintetiziran od strane SAD i SSSR-a. Tada je došlo do spoznaje da se u pojedinim kristalnim materijalima polaritet potreban za piezoelektrične karakteristike može jednostavno ugraditi postupkom polarizacije originalne izotropne polikristalne strukture s kratkotrajnom primjenom električnog polja. Postupak je nazvan polarizacija zbog sličnosti s polarizacijom permanentnog magneta. Daljnim razvojem polikristalnih materijala se došlo do otkrića cijelog niza novih struktura. Danas se može reći da su za otkriće i razumijevanje piezoelektričnog efekta u keramičkim materijalima bila potrebna tri osnovna koraka:

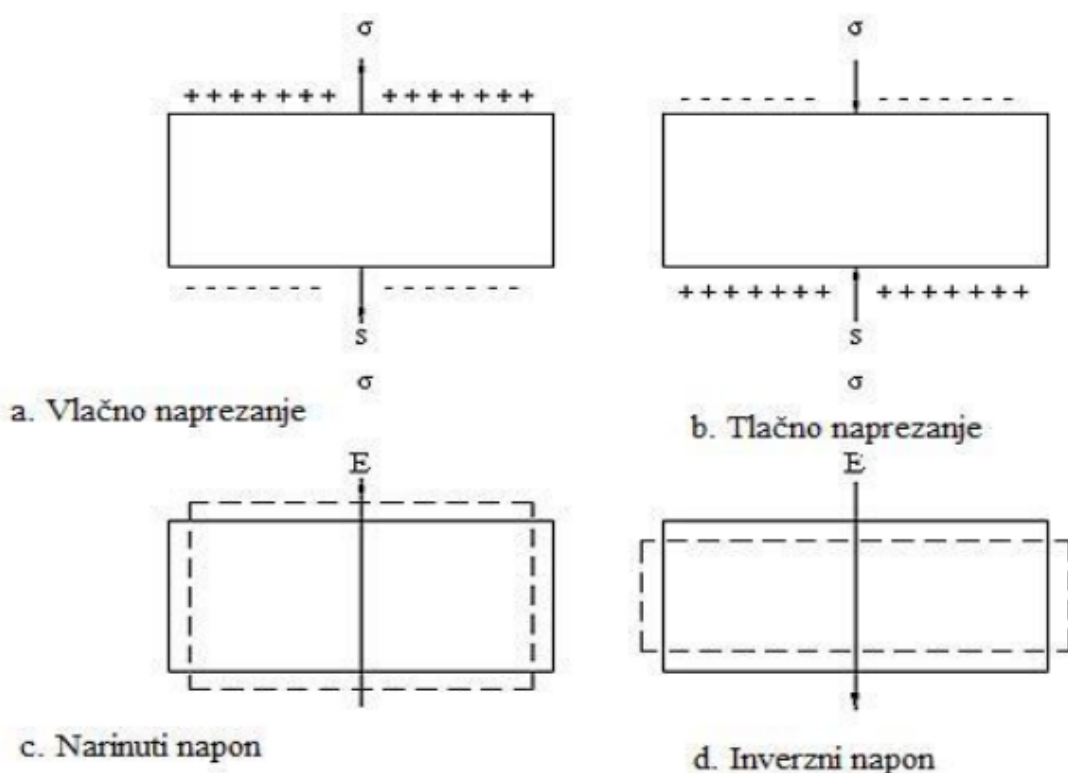
- otkriće visoke dielektrične konstante ϵ_r ,
- otkriće feroelektričnosti kao posljedice velike dielektrične konstante ϵ_r materijala,
- mogućnost induciranja polarizacije.

Nakon što se 1947.god. piezoelektrični materijal upotrijebio u gramofonu (proizvođač: *Sonotone Corporation*), došlo je komercijalizacije i ubrzanog razvoja svih vrsta piezoelektričnih materijala.

Na taj način je piezoelektrični efekt, koji je prvotno bio samo predmet akademske zajednice, postao jedan od najupotrebljavanijih načina za elektro - mehaničke i mehaničko - električne pretvorbe.

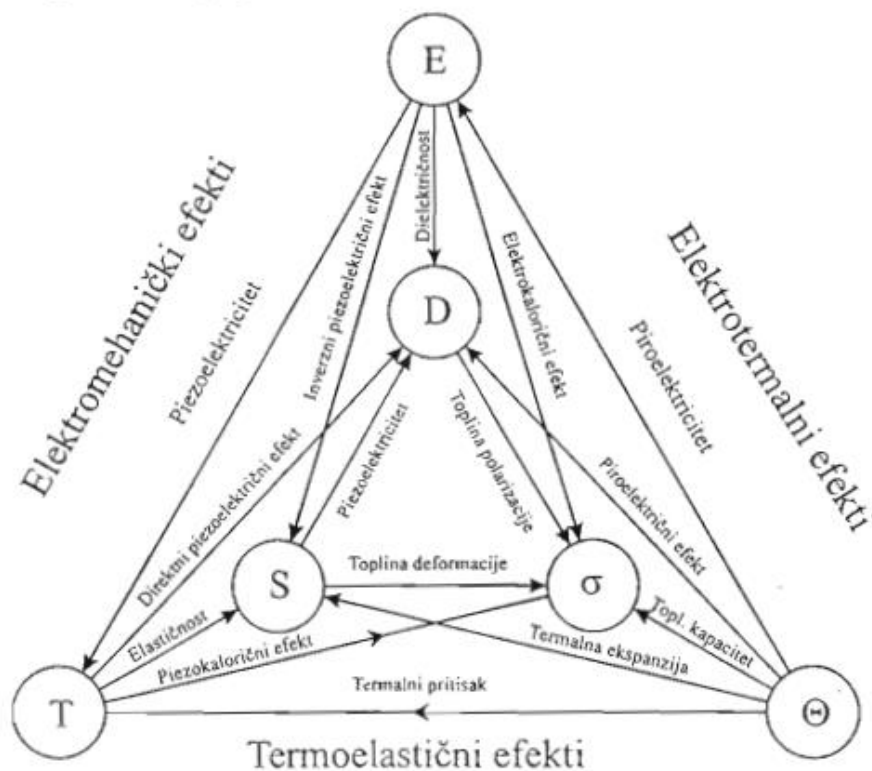
2. PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Piezoelektricitet ili piezoelektrični efekt je sposobnost nekih kristala, keramika i bioloških tvari (kosti, DNK i različiti proteini) da generiraju električno polje i električnu potencijalnu energiju, kao odgovor na primjenjeno mehaničko naprezanje. To je pojava stvaranja električnog naboja na površini posebno odrezanog kristala (čvrsti dielektrik - izolator) koji je elastično deformiran djelovanjem vanjske sile. Jedna strana površine tog kristala nabit će se negativno, a druga pozitivno. Dakle, kristal postaje električki polariziran. Polarizacija kristala je najveća kada je naprezanje usmjereno u pravcu piezoelektrične osi kristala. Promjenom smjera deformacije (tlak - vlak) dolazi do polarizacije obrnutog smjera. Princip djelovanja piezoelektričnog efekta je prikazan na slici 1.



Slika 1: Prikaz djelovanja piezoelektričnog efekta [3]

Jedan od načina prikazivanja odvijanja procesa u piezoelektričnim materijalima je Heckmannov dijagram prikazan na slici 2.



Slika 2: Heckmannov dijagram [6]

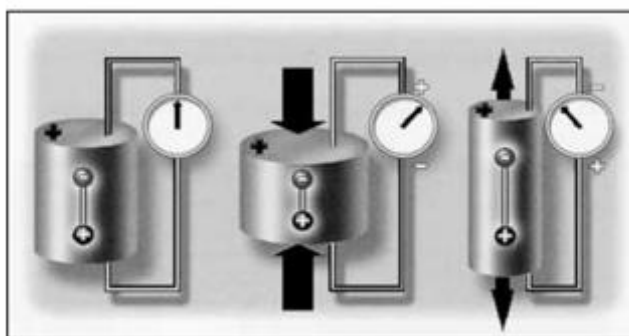
2.1. Direktni piezoelektrični efekt

Za opažanje piezoelektričnog efekta nužno je da se piezoelektrični materijal ponaša kao dielektrik, tj. izolator. Iako se u takvom dielektriku u odsustvu vanjskog električnog polja ne opaža nikakav ukupan dipolni moment, tj. ne pojavljuje se nikakvo vanjsko električno polje, u prisustvu električnog polja opaža se neki ukupan dipolni moment. U prisustvu električnog polja u dielektriku se induciraju dipoli (orijentirani suprotno smjeru silnica električnog polja). Svi pojedinačni inducirani dipolni momenti u dielektriku su usmjereni u istom smjeru, pa se može promatrati ukupan vektor polarizacije dielektrika, koji ima dimenziju (C/m^2), tj. gustoća naboja.

Može se pokazati da su električno polje i potencijal unutar i izvan takvog dielektrika jednaki onima koji bi bili izazvani postojanjem samo površinskog naboja na dielektriku. Inducirani dipoli u dielektriku manifestiraju se kao površinski naboj.

Budući da je kristal nepolaran, dipolni momenti su orijentirani simetrično na takav način da ukupan dipolni moment svake grupe iona iščezava.

No, ako takav kristal stlačimo, očito je da će u ukupnom zbroju dipolnih momenata preostati jedan dio vertikalne komponente. Analogno sa primjerom dielektrika u električnom polju, očekujemo pojavu površinskog naboja na kristalu. Ako se na gornju i donju stranu takvog kristala spoje elektrode i u njihov krug uključi osjetljivi ampermetar, moći ćemo detektirati protok naboja kroz krug. Iako grub i pojednostavljen, ovakav model dobro opisuje događaje u piezoelektriku, u slučaju kada se na njega djeluje mehaničkom silom. [7] Na slici 3. je prikazan direktni piezoelektrični efekt.



Slika 3: Direktni piezoelektrični efekt [4]

Važno je primijetiti da, kada se jednom naboj odvede sa površine dielektrika, unutar kristala nastaje nova ravnoteža, tj. ukupni dipolni momenti grupe iona ponovno iščeznu pa stalan tlak na piezoelektirik neće proizvoditi stalnu struju. Dakle, elastičnom deformacijom stvara se električni naboj. Jedna strana pločice se nabija pozitivno, a druga negativno, tj. kristal postaje električki polariziran.

2.2. Inverzni piezoelektrični efekt

Obrnuti (inverzni) efekt podrazumjeva, mehaničku deformaciju kristala ako se na njegove površine dovede naboj. Električno polje inducira dodatni dipolni moment suprotno smjeru silnica električnog polja. Budući da sustav iona teži ravnoteži, tj. poništavanju ukupnog dipolnog momenta (ako je kristal dovoljno elastičan), dolazi do širenja ili stezanja jediničnih ćelija kristala, što konačno rezultira mehaničkom deformacijom, čiji rad je obavljen na račun energije vanjskog električnog polja. Prikaz djelovanja inverznog piezoefekta je ilustriran slikom 4.

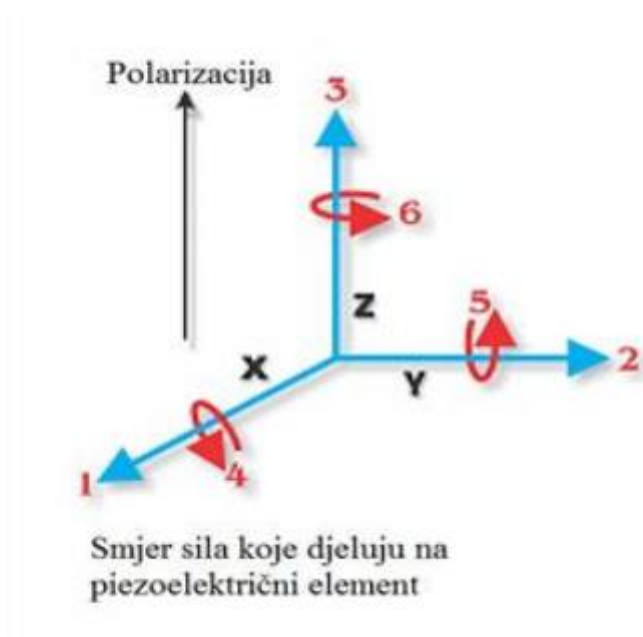


Slika 4: Inverzni piezoelektrični efekt [4]

Deformacija, tj. promjena dimenzija kristala pod djelovanjem električnog polja naziva se indirektni (obrnuti, inverzni) piezoepekt. U određenim uvjetima isti pretvarač se može koristiti i kao prijemni i kao predajni element. Strukturu kristala održavaju elastične ionske i međumolekularne sile, a to su Coulombove sile koje opadaju sa kvadratom udaljenosti. Stoga se može pretpostaviti da kod piezoelektričnog efekta ne vrijedi Hookeov zakon, tj. da su jednadžbe koje opisuju deformaciju piezoelektrika primjenom sile nelinearne. Ipak, mjerenja su pokazala da su za malu promjenu u volumenu jednadžbe linearne, što je posljedica superpozicije Coulombovih međudjelovanja u kristalnoj rešetci. [6]

2.3. Piezoelektrične veličine

Kako je piezoelektričan element anizotropan (svojstva su mu različita u pojedinim smjerovima), fizikalne konstante odnose se na smjer mehaničke ili električne sile te na smjer okomit od primjenjene sile. Slijedom toga, svaka konstanta ima 2 donja indeksa koji označavaju smjer dvije povezane veličine, kao što su naprezanje (sila na element/površina elementa) te deformacija (relativna promjena duljine elementa/originalna duljina elementa). Smjer pozitivne polarizacije obično se podudara sa Z osi. Smjer normalnih naprezanja X,Y ili Z osi obilježen je donjim indeksom 1,2 ili 3, a tangencijalnih naprezanja X,Y ili Z donjim indeksom 4,5 ili 6, kako je prikazano na slici 5.



Slika 5: Smjer sile koje djeluju na piezoelektrični element [3]

Zakovitosti koje povezuju električne i mehaničke veličine piezoelektričnog efekta su jednodimenzionalno linearne za male deformacije unatoč kvadratnoj funkciji elastičnih ionskih i međumolekularnih (Coulombovih) sila koje djeluju unutar strukture kristala.

Za opis promjena geometrijskih veličina piezoelektrika djelovanjem sile vrijedi Hookeov zakon i promjene su linearne što je dokazano mjerenjima a posljedica je superpozicija djelovanja međumolekularnih sila unutar kristalne rešetke. Pojednostavljeni matematički opis nastajanja naboja je prikazan formulama 1 i 2. [8]

$$P = (\sigma * d) + (E * \varepsilon) \text{ (As/m}^2\text{)} \quad (1)$$

gdje je:

P - polarizacija (As/m²),

σ - naprezanje (N/m²),

d - piezoelektrična nabojna konstanta (As/N, C/N, m/V),

E - jakost električnog polja (V/m),

ε - dielektrična konstanta materijala (As/Vm, F/m).

$$Q = d * F \text{ (C)} \quad (2)$$

gdje je:

Q - inducirani naboj,

d - piezoelektrična nabojna konstanta (As/N, C/N),

F - iznos vanjske sile (N).

Uobičajene vrijednosti piezoelektrične konstante komercijalnih piezopolimernih materijala su približno od $15-50 \cdot 10^{-12}$ C/N. Električni kapacitet uobičajenih piezopolimernih materijala se kreće unutar veličina desetaka piko farada. Poznavajući kapacitet piezopretvornika i djelujuću silu, moguće je izračunati električni napon.

Kapacitet piezopretvornika

Kapacitet piezoelektričnog pretvornika između elektroda može se izraziti jednačinom za kapacitet pločastog kondenzatora.

$$C_p = \frac{\varepsilon \cdot S_{kp}}{l_{kp}} \quad (\text{F}) \quad (3)$$

gdje je:

C_p - kapacitet piezopretvornika (F),

S_{kp} - površina poprečnog presjeka između kontaktnih površina (m^2),

l_{kp} - udaljenost kontaktnih površina (m),

ε - dielektrična konstanta materijala (As/Vm, F/m).

Nabojna konstanta

Nabojna konstanta d za direktan piezoeфект definirana je kroz omjer generiranog naboja Q i iznosa primjenjene sile F .

$$d = \frac{Q}{F} \quad (\text{C/N}) \quad (4)$$

Naponska konstanta

Naponska konstanta g za direktan piezoeфект definirana je omjerom jakosti električnog polja E i naprezanja σ .

$$g = \frac{E}{\sigma} \quad (\text{Vm/N}) \quad (5)$$

Iz zavisnosti kapaciteta kondenzatora (C), napona (U) i pohranjenog naboja (Q) slijedi da je:

$$Q = C \cdot U \quad (C) \quad (6)$$

te je energija kondenzatora W_{el} izražena preko naboja:

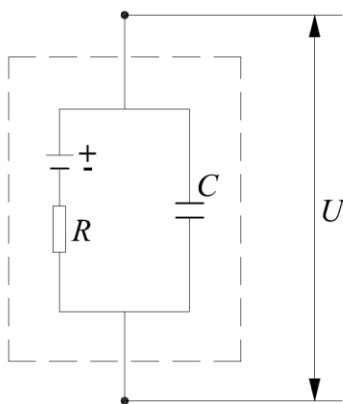
$$W_{el} = \frac{Q^2}{2 \cdot C} \quad (J) \quad (7)$$

gdje je:

Q - generirani naboj na piezopretvorniku (C).[8]

C - kapacitet kondenzatora (F).

Pri promjeni opterećenja, piezopretvornik se ponaša kao izvor električne energije. Njegova unutarnja (nadmjesna) električna shema može se prikazati paralelnim spojem istosmjernog izvora i kondenzatora kapaciteta jednakog kapacitetu piezopretvornika. Shema piezopretvornika prikazana je na slici 6.



Kazalo:

R - električni otpor piezopretvornika,

C - kapacitet piezopretvornika,

U - napon na elektrodama.

Slika 6: Električna shema piezopretvornika [8]

3. PIEZOMATERIJALI

Većina čvrstih tvari posjeduje više ili manje izražena piezoelektrična svojstva. Uzrok piezoelektričnosti nalazi se u asimetričnosti kristala. Prirodni piezoelektrici su minerali kristalne građe od kojih je kvarc u najširoj uporabi.

Piezoelektrični materijali mogu biti dielektrici i feroelektrici. Neki piezoelektrični materijali imaju mogućnost spontane polarizacije koja se smanjuje s povišenjem temperature, te su klasificirani kao piroelektrični materijali.

U slučaju nekih od ovih piroelektričnih materijala, ta spontana polarizacija se može preorijentirati upotrebom vanjskog električnog polja. Ti materijali se klasificiraju kao feroelektrični materijali, te posjeduju piroelektrične i piezoelektrične karakteristike.

3.1. Kristali

Kristali kao piezoelektrični materijali prevladavaju u određenim primjenama, kao u npr. oscilatorima, kod radara i satova, akustičnim filterima u televizorima, korelatorima analognih signala i dr. Među kristale se ubrajaju: kvarc, litijski niobat, litijski tantalid, amonijum-dihidrogen-sulfat, litijski sulfat-monohidrat i Rochellova sol.

Kod kvarca je Curiejeva temperatura je relativno visoka (573 °C), pa je kvarc stabilan pri visokotemperaturnim primjenama. Curiejeva temperatura je temperatura iznad koje feromagnetična tvar gubi svoja feromagnetska svojstva i postaje paramagnetična. Pri temperaturama nižim od Curiejeve, momenti atoma unutar magnetskih domena su jednako usmjereni. Približavanjem temperature Curievoj temperaturi, gibanje atoma sve više narušava usmjerenost domena. Pri Curievoj temperaturi ukupna magnetizacija jednaka je nuli tako da materijal postaje paramagnetičan. Kvarc je jeftin je u odnosu na druge materijale pa je stoga i jedan od najčešće primjenjivanih piezoelektričnih materijala. Litij niobat i tantalat se koriste u infracrvenim detektorima. Rochellova sol je pogodna za primjene u vodi i kao elektroakustični pretvornik.

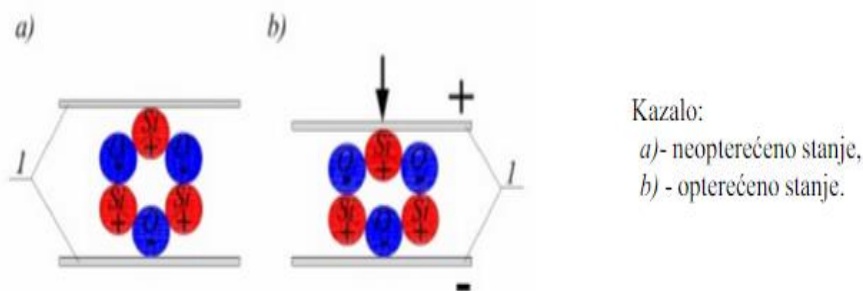
3.1.1. Kvarc

Kvarc je kristalna struktura silicijevog dioksida (SiO_2) i spada u skupinu prirodnih piezoelektričnih materijala. To je najčešće korišten neferoelektričan piezoelektrični materijal (slika 7.)



Slika 7: Kristali kvarca [5]

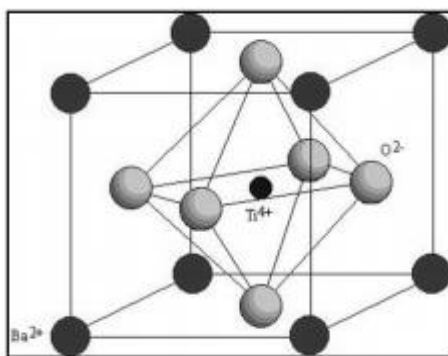
U kristalu kvarca u neopterećenom stanju, ioni silicija (kation 4^+) i kisika (anion 2^-) su u električnoj i geometrijskoj ravnoteži ali posjeduju dipolni moment budući da os između pozitivne i negativne polarizacije nije identična osi geometrijske simetrije i zbog toga imaju tendenciju polarizacije. Primjenom opterećenja i deformacijom kristala, geometrijska i električna ravnoteža je narušena pomicanjem iona silicija i kisika što rezultira viškom negativnog naboja na jednoj plohi kristala. Na taj način stvara se razlika električnog potencijala na plohama kristala. Pomaci pod opterećenjem su na atomskoj razini. Desno usmjereni kvarc razvija pozitivan naboj kad je pritisnut, a negativan kad se razvlači. Koeficijent učinkovitosti elektromehaničke pretvorbe (koeficijent sprege, k) za kvarc je također vrlo nizak, tipično oko 0,1, a permitivnost $\epsilon_r = 4$. Slika 8. je prikazuje piezoelektrični efekt na kristalu kvarca.



Slika 8: Piezoelektrični efekt na primjeru kristala kvarca [3]

3.2. Piezoelektrične keramike

Drugu skupinu piezoelektričnih materijala čine piezoelektrične keramike. Kod polikristalne keramike s polarnim granulama, kaotičnost orijentacije granula vodi ka ne-piezoelektričnosti. Piezoelektričnost se postiže s jakim istosmjernim električnim poljem na temperaturama nešto ispod Curiejeve. U keramičkom materijalu domene nikad ne mogu biti potpuno poravnate zbog ograničenja simetrije, ali se usmjeravaju u smjeru osi narinutog polja. Piezoelektrične keramike većinom posjeduju neuređenu perovskitnu strukturu koja je prikazana na slici 9. Naziv perovskitna keramika odnosi se na grupu materijala općenite formule ABO_3 . Ove keramike imaju istu strukturu kao mineral kalcijevog titanida ($CaTiO_3$).



Slika 9: Perovskitna kristalna struktura [4]

A i B predstavljaju dva kationa različite veličine, a kisik je anion. Atomi A veći su od atoma B. U nedeformiranoj kubičnoj jediničnoj ćeliji, prikazanoj na slici 9, B kation okružen je sa šest aniona (oktaedarski sustav). Manji kationi (Ti, Zr, Sn, Nb, itd.) zauzimaju centralne oktaedarske B pozicije, a veći kationi (Pb, Ba, Sr, Ca, Na itd) ispunjavaju međuprostor smještajući se između oktaedara na A pozicije. Ova struktura omogućava višestruke zamjene iona na A i B pozicijama što dovodi do brojnih korisnih, ali složenih jedinjenja poput $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe,Ta})\text{O}_3$ i $(\text{K,Bi})\text{TiO}_3$.

Piezoelektrične keramike koje imaju ovu strukturu jesu sljedeće:

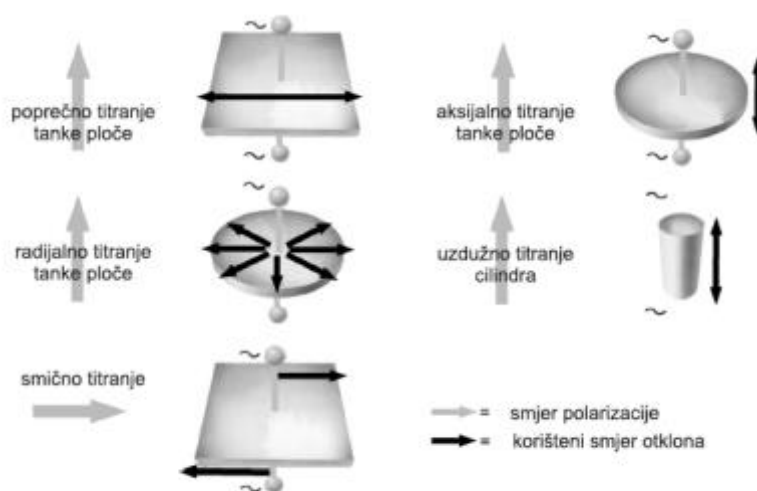
- barij-titanat (BaTiO_3),
- olovo titanat (PbTiO_3),
- olovni cirkonat-titanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ili PZT),
- olovni-lantan-cirkonat-titanat ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x}\text{O}_3$ ili PLZT),
- olovni-magnezij-niobid ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ili PMN). [5]

Izvedbeni oblici piezoelektrične keramike su:

- jednoslojna tehnologija - piezokeramika se sastoji od jednog sloja,
- višeslojna tehnologija - piezokeramičke komponente se sastoje od više aktivnih piezokeramički slojeva.

Danas je uobičajena izrada piezokeramičkih diskova, ploča, traka, prstenova, kugli, cjevčica i mnogobrojnih drugih posebnih geometrijskih oblika. Zbog svoje kompaktnosti, piezokeramički pretvarači zauzimaju manji volumen, a kao aktuatori odlikuju se malom potrošnjom energije. Za velike pomake koriste se višeslojni aktuatori koji također mogu proizvoditi i velike sile.

Kako bi vanjski napon ostao malen, pojedinačni slojevi se priključuju električki paralelno. Aktuator je uređaj koji kontrolirano pretvara električnu energiju (ili neku drugu) u mehaničku energiju. Piezoelektrični aktuatori pretvaraju električnu energiju u pomak. Pogodni su za mala pomicanja i induciraju osrednje sile. Primjena piezoelektričnih keramika u izradi senzora i aktuatora temelji se na osnovnim vrstama titranja, slika 10.

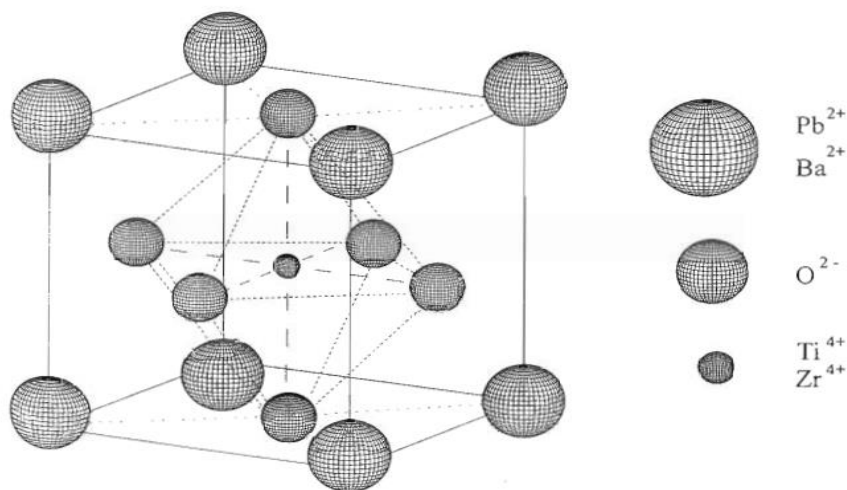


Slika 10: Temeljni oblici titranja piezokeramičkih materijala [6]

Piezokeramika ima široka područja primjene u elektronici, industriji vozila, medicini, gradnji strojeva i aparata te u širokoj potrošnji. Piezokeramički dijelovi se primjenjuju kao pretvarači u telekomunikacijama, akustici, hidroakustici, ispitivanjima materijala, ultrazvučnoj obradi, brizganju fluida, mjerenju protoka, mjerenju razine, mjerenju udaljenosti te u medicini. U obliku aktuatora nalaze se u mikropumpama, optičkim sustavima, niskotlačnoj tehnici, u tekstilnim strojevima i Brailleovim modulima (omogućuju čitanje slijepim osobama). Kao senzori reagiraju na silu, tlak i ubrzanje te omogućuju kontrolu različitih procesa.

3.2.1. Barijev titanat

Barijev titanat, BaTiO_3 , ima strukturu perovskita i izuzetno visoku relativnu dielektričnost, zbog čega se rabi kod kondenzatora, ali se primjenjuje i kao piezoelektrični keramički materijal. 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 uključuju izradu samoregulirajućih grijaćih elemenata za niske i mrežne napone, elemente za odgađanje ukapčanja (start motora, demagnetiziranje) te kao zaštita od preopterećenja. Otkriće barijevog titanata, BaTiO_3 se dogodilo 1947.god. i pokazalo je da je moguće postići permanentnu polarizaciju polikristalinih materijala izlaganjem električnom polju pod određenim uvjetima. Istraživanje je pokazalo da grupa materijala koji imaju strukturu perovskita postižu najbolja piezoelektrična svojstva. Međutim, potrebno je napomenuti da se do ove strukture došlo tek nakon što se ustvrdilo da čisti BaTiO_3 ima do tada neshvaćene mogućnosti generiranja mehaničke i akustične snage. S veličinom generirane snage, rasla je i temperatura kristala, a s njom i fizikalne karakteristike i veličine jedinične ćelije kristala. Zbog toga je kasnije atom Ba zamijenjen s atomima Pb. [6] Struktura takvog kristala prikazana je slikom 11.



Slika 11: Struktura perovskita [6]

Na taj način se smanjio utjecaj temperature na promjenu fizikalnih dimenzija jedinične ćelije kristala i proširilo se područje u kojem se javljaju fazne transformacije kristala. Tako

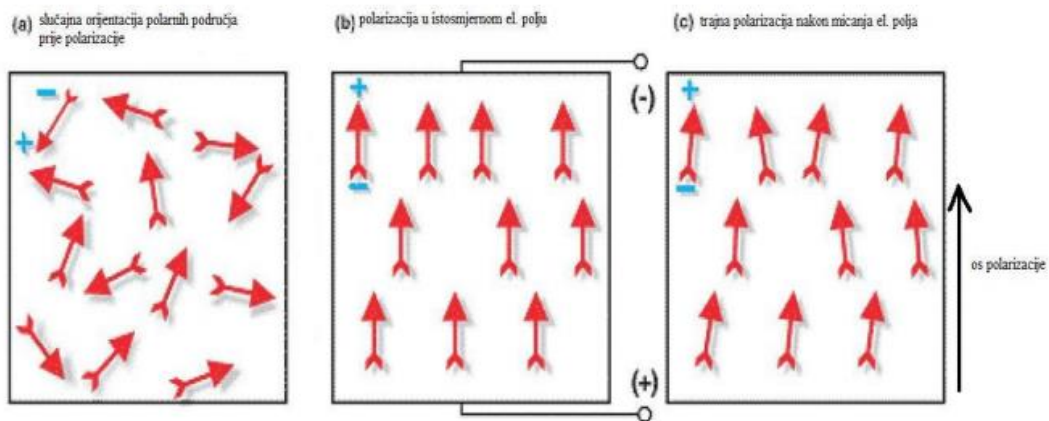
modificirani piezoelektrični materijal posjeduje mogućnosti emitiranja velike snage uz smanjene mehaničke i dielektrične gubitke.

Supstitucijom olova umjesto barija Curiejeva temperatura se sa 130° C na 330° C. Tako je došlo do stvaranja danas najkorištenijeg piezoelektričnog keramičkog materijala, olovnog cirkonat-titanata.

3.2.2. Olovni cirkonat – titanat

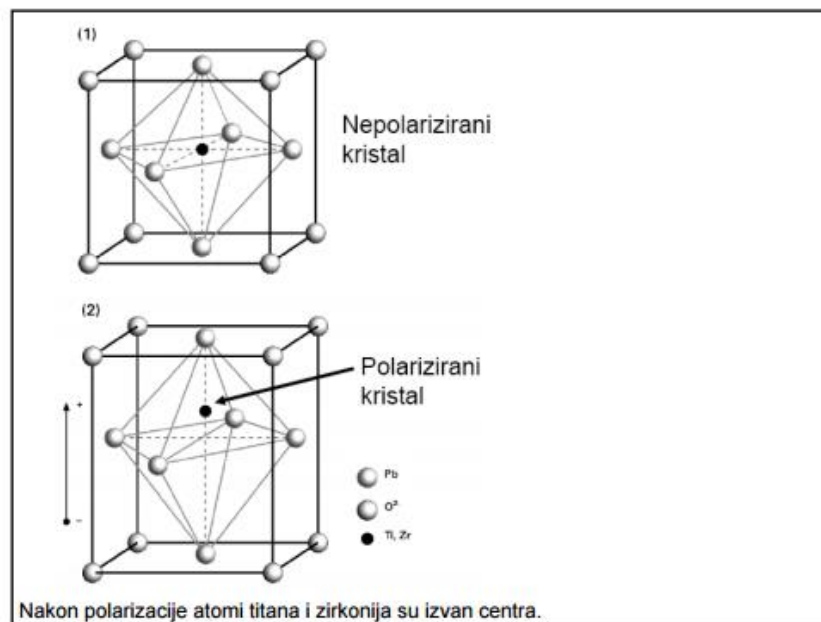
Danas najvažniji piezoelektrični keramički materijali temelje se na sustavu kristala mješanaca olovnog cirkonata i olovnog titanata, što se zajedničkim imenom naziva olovni cirkonat-titanat (PZT). Specifično svojstvo ove keramike je velika relativna dielektričnost, a ovisi o molarnom omjeru olovnog cirkonata i olovnog titanata, kao i o supstituciji i udjelu dodatnih elemenata. Relativna dielektričnost ili relativna dielektrična permitivnost ϵ_r je fizikalna veličina koja opisuje električnu propusnost tvari u odnosu na dielektričnu permitivnost vakuumu. Ovisi o temperaturi i frekvenciji vanjskog električnog polja.

Zbog toga je moguće proizvesti više modifikacija materijala s različitim specifikacijama. Olovni cirkonat-titanat prerađuje se u polikristalnom obliku. Dva uobičajena postupka oblikovanja su tlačno lijevanje i lijevanje folija nakon čega se sirovci sinteriraju. Orijevanje električnih dipola pod djelovanjem električnog polja je ilustrirano na slici 12., dok je na slici 13. polarizacija kristala olovnog cirkonat-titanata.



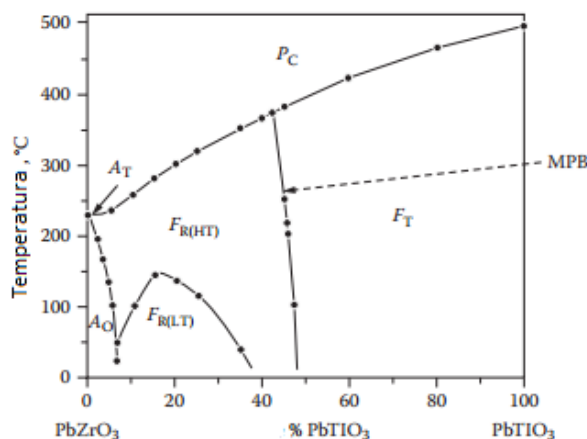
Slika 12: Proces polarizacije [3]

Ima više vrsta PZT keramika. One su dvojne kombinacije PbZrO_3 (antiferoelektrik) i PbTiO_3 (feroelektrik). Zr i Ti zauzimaju B mjesto u općoj formuli nasumično. Na sobnoj temperaturi uz omjer cirkonija i titana 52/48 dobivaju se piezoelektrični materijali koji se lako polariziraju. Tvrdе PZT keramike se dopiraju akceptorskim ionima K, Na na A mjestu ili Fe, Al i Mn na B mjestu u općoj formuli. Dopiranje snižava piezoelektrična svojstva.



Slika 13: Prikaz polariziranog i nepolariziranog kristala olovnog cirkonat-titanata [5]

Meka PZT keramika dopirana je donorskim ionima La na A mjestu ili Nb, Sb na B mjestu opće formule. Na slici 15 je prikazan fazni dijagram stanja PZT-a u ovisnosti o temperaturi i masenom udjelu PbTiO_3 .



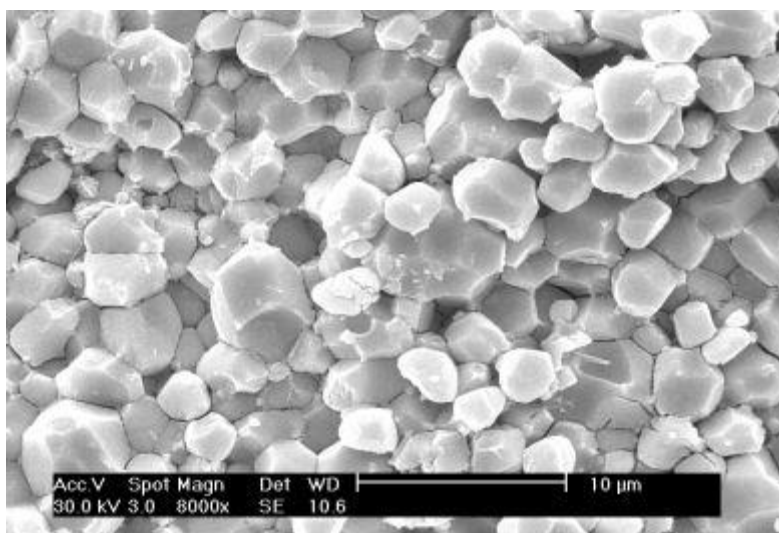
Slika 14: Fazni dijagram olovnog cirkonat-titanata [10]

3.2.3. *Proizvodnja piezoelektrične keramike*

Izrada većih komada piezoelektrične keramike započinje sa pripremom praha. Prah se zatim preša do željenog oblika i veličine, a onda se takvi oblici obrađuju u mehanički čvrste i guste keramike. Važniji procesi koji utječu na karakteristike i osobine proizvoda su priprema praha, kalcinacija (sušenje) praha i sinteriranje. Sljedeći koraci su završna obrada, obrada elektrodama i polarizacija primjenom polja jednosmjernih struja radi orijentacije dipola i induciranja piezoelektričnosti. Olovni oksid, titan oksid i cirkonijev oksid su glavne komponente olovnog cirkonat-titanata (PZT). Zavisno od primjene, različite primjese služe za poboljšavanje svojstava. PZT keramike se rijetko koriste bez dodavanja dodataka zbog modificiranja nekih od njihovih svojstava. Prahovi se mogu miješati putem suhog ili mokrog mljevenja. Obje metode imaju prednosti i mane. Mokro mljevenje je brže nego suho, ali se onda u dodatnom postupku mora ukloniti sredstvo koje se koristi za mokro mljevenje. Najčešća metoda proizvodnje PZT keramike je mokro mljevenje u etanolu. Vibracijski mlin se može koristiti umjesto konvencionalnog kugličnog mlina jer se na taj način smanjuje mogućnost kontaminacije praha. Kalcinacija je ključana operacija u izradi PZT keramike.

Za kristalizaciju je bitno da ovaj korak bude izvršen potpuno, jer se tijekom ovog koraka formira Perovskitna struktura. Cilj je da se uklone bilo koji organski dodatci i voda koja je ostala nakon miješanja, da nastane reakcija sa oksidima kako bi se formirala tražena fazna struktura, te da se omogući bolja homogenost materijala tijekom i nakon postupka sinteriranja.

Nakon žarenja, prahu se dodaje vezivno sredstvo, a zatim se mješavina oblikuje suhim prešanjem u kalupu u slučaju jednostavnih oblika, ili ekstruzijom za kompliciranije oblike. Dobiveni otpresci se sinteriraju u peći, gdje pod djelovanjem temperature dolazi do spajanja čestica praha i okrupnjavanja zrna, te sagorjevanja vezivnog sredstva i zgušnjavanja. Na slici 16. je prikazana mikrostruktura PZT keramike snimljena SEM mikroskopom.



Slika 15: Mikrostruktura PZT keramike snimljena SEM mikroskopom [8]

Glavni problem kod sinteriranja PZT keramike je nestabilnost PbO na oko 800°C. Da bi se minimizirao ovaj problem, PZT uzorci se sinteriraju u prisustvu izvora olova, poput PbZrO₃, i stavljaju u zatvorene kalupe. Zasićivanjem atmosfere sinteriranja sa PbO minimaliziran je gubitak olova.

Sinteriranje se u tom slučaju može izvesti na temperaturama koje variraju između 1200-1300 °C. Usprkos i tim mjerama, obično se izgubi 2-3 % polaznog sadržaja olova. Nakon rezanja i oblikovanja u željene oblike primjenjuje se obrada elektrodama i koristi se snažno polje jednosmjerne struje radi orijentiranja domena u polikristalnoj keramici. Polariziranje jednosmjernim strujama može se raditi na sobnoj temperaturi ili na višim temperaturama, zavisno od materijala i sastava.

Proces polarizacije samo djelomično poravnava usmjerenja dipola u polikristalnoj keramici, a rezultirajuća polarizacija je niža nego kod monokristala. Jedan problem koji se često javlja je odstupanje od stehiometrije. Ovaj problem se često javlja uslijed nečistoća u sirovinama, kao i gubitka olova tijekom sinteriranja i bez sumnje dovodi do značajnih variranja karakteristika PZT keramike. Kao posljedica toga, elastična svojstva mogu varirati i do 5 %, piezoelektrična svojstva 10 %, dielektrična svojstva 20 %. [9] Piezoelektrične i dielektrične osobine generalno trpe i ukoliko postoji nedostatak homogenosti koji je nastao zbog nedovoljno dobrog miješanja.

3.3. Piezoelektrični polimeri

Piezoelektrično ponašanje polimera je zamjećeno prvi put 1969. To ponašanje proizlazi iz kristalnih područja, koja se stvaraju u polimerima za trenutku skrućivanja. Najpoznatiji piezoelektrični polimeri su: polivinidilen-florid (PVDF), polivinidilenski florid - trifluoroetilenski kopolimer (P(VDF-TrFE)). Elektromehanička svojstva piezoelektričnih polimera su značajno niža od keramika. Relativna dielektrična konstanta se kreće između 6 i 12, faktor učinkovitosti elektromehaničke pretvorbe (faktor sprege) oko 0,2, a Curiejeva temperatura oko 100 °C.

3.3.1. Poliviniliden florid

Poliviniliden fluorid (PVDF) pripada u skupinu polifluoretilena. To je skupina polimernih materijala s ugljikovodičnom strukturom makromolekula u kojima su vodikovi atomi djelomično ili potpuno zamijenjeni atomima fluora. PVDF se dobiva polimerizacijom viniliden- fluorida, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, slobodnim radikalima u suspenziji ili emulziji pod tlakom i uz temperaturu i do 100°C .

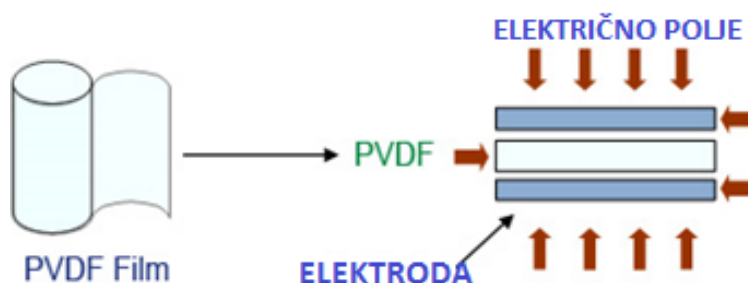
Polimer proizveden u suspenziji više je kristalan i boljih svojstava, dok se polimer dobiven u emulziji lakše prerađuje, pretežno ekstruzijom i injekcijskim prešanjem. Tipična mehanička i električna svojstva PVDF filma debljine 9-110 μm prikazana su u tablici 1. [3]

Tablica 1: Mehanička i električna svojstva PVDF [3]

Svojstvo	Mjerna Jedinica	PVDF
MEHANIČKA SVOJSTVA		
Gustoća	g/cm^3	1,75
Vlačna čvrstoća	N/mm^2	50...60
Istezljivost	%	30...60
Tlačna čvrstoća	N/mm^2	60
Modul elastičnosti	N/mm^2	2000...3000
Tvrdoća (shore)		80
Temperatura stalne upotrebe	$^\circ\text{C}$	-30...+140
ELEKTRIČNA SVOJSTVA		
Relativna dielektrična konstanta (relativna permitivnost) ϵ_r		12...13
Apsolutna dielektrična konstanta (apsolutna permitivnost) ϵ	10^{-12} F/m	106...113
Nabojna piezoelektrična konstanta d_{31}	$10^{-12} \frac{\text{m/m}}{\text{V/m}}$	23
Nabojna piezoelektrična konstanta d_{33}	$10^{-12} \frac{\text{m/m}}{\text{V/m}}$	-33
Naponska piezoelektrična konstanta g_{31}	$10^{-3} \frac{\text{V/m}}{\text{N/m}^2}$	216
Naponska piezoelektrična konstanta g_{33}	$10^{-3} \frac{\text{V/m}}{\text{N/m}^2}$	-330
Elektromehanički koeficijent sprezanja k_{31}	%	12
Elektromehanički koeficijent sprezanja k_t	%	14
Kapacitet	pF/cm^2 pri 1KHz	380 za 28 μm

Polimer PVDF nije prirodni piezoelektrik pa se nužno provodi proces polarizacije (slika 17.). Tanki PVDF film prvo se razvlači u uzdužnom smjeru pri temperaturi 60 °C da bi se dobila orijentacija kristala u određenom smjeru. Da bi svojstva bila snažno izražena na tanki film PVDF-a stavljaju se elektrode (Al, Ni, Au...) te se izlaže jakom električnom polju u određenom vremenskom trajanju.

Piezoelektrična svojstva dobivena ovim postupkom na sobnoj temperaturi ostaju očuvana do 500 MHz te nestaju na graničnoj temperaturi 120 °C, koja se još naziva Curiejeva temperatura. Nivo piezo aktivnosti ovisi o iznosu produljenja, vremenu izloženosti električnom polju, jakosti polja i temperaturi.



Slika 16: Proces polarizacije PVDF filma [9]

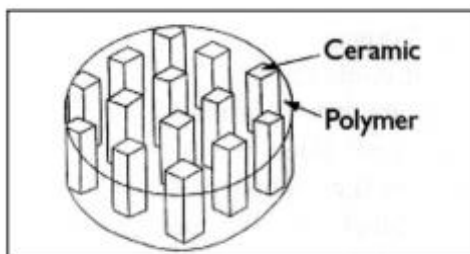
3.4. Piezoelektrični kompozitni materijali

Uz monolitne materijale, kompozitni (složeni) materijali iskazuju piezoelektrična svojstva ako se tvore od piezoelektričnih keramika i polimera. Piezoelektrični kompozitni materijali imaju neke jedinstvene osobine i funkcije kao što su poboljšani dinamički odziv, visoka osjetljivost na slabe hidrostatičke valove te otpornost na mehanička oštećenja. Također, puno su bolji za oblikovanje od same PZT keramike. Kompozitni piezoelektrični materijali, poznati i kao "piezokompoziti" složeni su uglavnom od dvije komponente. Dvofazne piezokompozite čine keramički materijal (uglavnom PZT) i polimer. Polimer može biti piezoelektrični materijal (npr. PVDF) ili neki materijal bez mogućnosti piezoelektričnog efekta, kao što je epoksidna smola, poli(tetrafluoretilen) (PTFE), polietilen, poli(propilen) ili poli(vinilklorid).

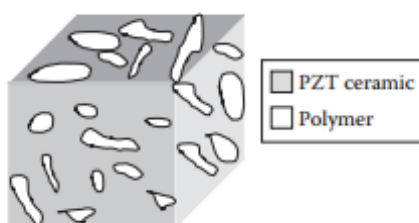
Kombinacija keramičkog i polimernog materijala utječe na bolju duktilnost i žilavost, zbog udjela polimerne faze. Piezokompoziti se klasificiraju prema načinu kako su dvije faze upotrebljene u materijalu. Klasifikacija za tip kompozitno piezoelektričnog materijala se radi prema izrazu n_1-n_2 , gdje je n_1 i n_2 zauzimaju vrijednosti između 1,2, i 3. [10]

Brojevi označavaju smjerove u kojima su faza 1 (keramički materijal) i faza 2 (polimer) spojeni u 3 dimenzije. Na slikama 18 i 19 prikazani su neki kompozitni piezoelektrični materijali. Kombinacije su :0-3, 1-3, 3-3, od kojih su 0-3 i 1-3 najčešće korištene. Svojstva kompozita su određena sljedećim faktorima:

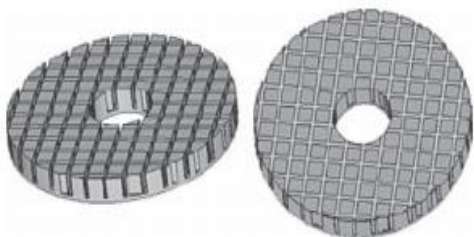
- svojstvima konstituenata,
- volumnim udjelima konstituenata,
- raspodjelom i oblikom konstituenata,
- vrstom tehnologije za proizvodnju kompozita.



Slika 17: Piezoelektrični kompozitni materijal [4]



a) 3-3 piezoelektrični kompozit,



b) 1-3 piezoelektrični kompozit.

Slika 18: Primjeri piezoelektričnih kompozita [10]

4. PRIMJENA PIEZOELEKTRIČNIH MATERIJALA

Piezoelektrični efekt općenito ovisi o temperaturi. Tako pri temperaturama ispod 50 K obični materijali gube velik dio svoje piezoelektričnosti. No, otkriveni su i materijali koji imaju obrnuto svojstvo - jače izražen efekt pri vrlo niskim temperaturama, što pokazuje da se piezoelektrični efekt može koristiti i pri niskim temperaturama, što je važno za niskotemperaturnu fiziku. Elektromehanički pretvornici pretvaraju električnu energiju u mehaničku i obrnuto. Koriste se pasivno i aktivno. Pasivno se piezoelektrična svojstva koriste da bi se proizveo napon iz vanjskog naprežanja. Ovaj način uključuje hidrofone, podvodne prislusne naprave, mikrofone, fonograme, mjerne trake dinamičkog naprežanja, senzore vibracija i dr. U aktivnom modu se koriste za slanje akustičkih signala u medij.

To uključuje nerazorne metode ispitivanja, određivanje položaja ribe ili dubine, tintne pisače, mikropozicijske naprave, mikropumpe, ultrazvuk u medicini. Na slici 20 je prikazan primjer tintnog pisača.

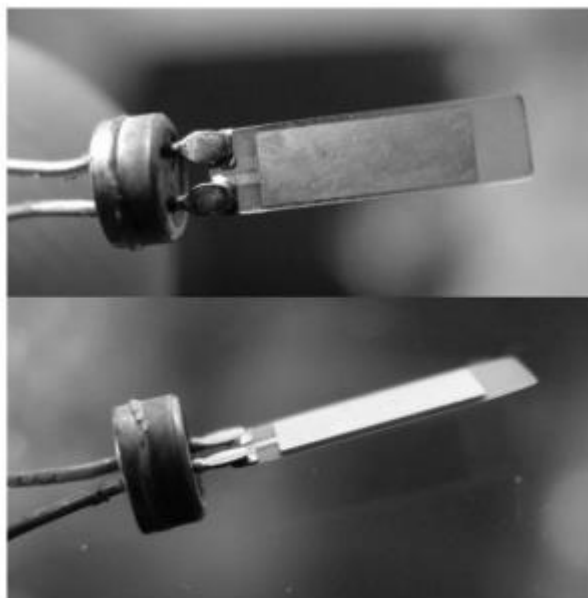


Slika 19: Tintni pisač [4]

Većina ink-jet pisača koristi piezoelektričnu tehnologiju ispisa za stvaranje točkice tinte na papiru. Pri tome se koristi piezoelektrik kroz kojega je probušena kapilara u kojoj se nalazi tinta.

Kada se dovede napon na piezoelektrik, kristal se skuplja, 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. Poznata primjena piezoelektričnog efekta je i u plinskim upaljačima, u kojima se pritiskom na piezoelektrik generira električna iskra koja pali smjesu plinova. Najpoznatiji primjeri uporabe piezoelektrika u svakodnevnom životu su ručni satovi, koji koriste precizno oblikovan kristal kvarca kao izvor oscilacija precizno određene i konstantne frekvencije. Takvi oscilatori koriste se i u svakom elektroničkom računalu kao generatori takta za procesor, sabirnicu itd.

Primjer kvarcnog oscilatora je prikazan na slici 21. Piezoelektrični oscilatori nalaze se i u dojavljivačima i mobilnim telefonima, i odgovorni su za precizan odabir radio frekvencije na kojoj uređaj radi. 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. Piezoelektrici imaju široku primjenu u suvremenoj tehnologiji. Važna je i niska proizvodna cijena i jednostavnost primjene u odnosu na alternativna rješenja. [3]



Slika 20: Kvarcni oscilator [4]

Za potrebe pretvorbe električnih impulsa u mehaničke pomake i obratno, najprikladniji materijali su piezoelektrične keramike i polimerni piezoelektrici. Piezoelektrična svojstva su često kombinirana s nekim drugim fizikalnim svojstvima kako bi se dobili materijali novih svojstava. Tako se na primjer dodatkom lantana u piezoelektrik dobiva optički proziran produkt koji ima važna elektro-optička svojstva.

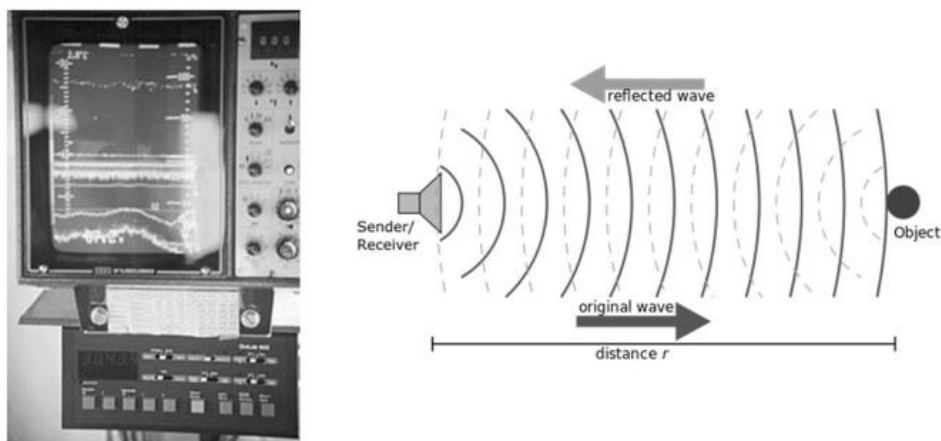
Takav materijal se naziva PLZT i koristi se kao osnova pri izradi optičkih memorija. Inače, većina čvrstih tvari su piezoelektrične, sa više ili manje izraženim efektom. Tako je piezoelektrični efekt opažen u drvetu, kristalima šećera, ledu i kostima, a moguće je da piezoelektrični efekt u kostima ima i fiziološku ulogu. Zatim postoje „tanki“ zvučnici koji koriste piezoelektričnu polimernu membranu. Primjer zvučnika je prikazan na slici 22.



Slika 21: Zvučnik [4]

Poznata je još jedna vrsta zvučnika koja se često koristi u jeftinim uređajima kao zvučni alarm (video igre, budilice...). Takvi zvučnici su građeni od piezoelektrične keramike prilijepljene epoksidnom smolom za komad metala.

Također i precizne digitalne vage koriste piezoelektrike za vrlo točno određivanje mase te najrazličitiji mikrofoni, detektori pritiska, akcelerometri sonarni uređaji koji se koriste za istraživanje podmorja, otkrivanje podmornica i jata riba. Na slici 23 prikazan je princip rada sonara.



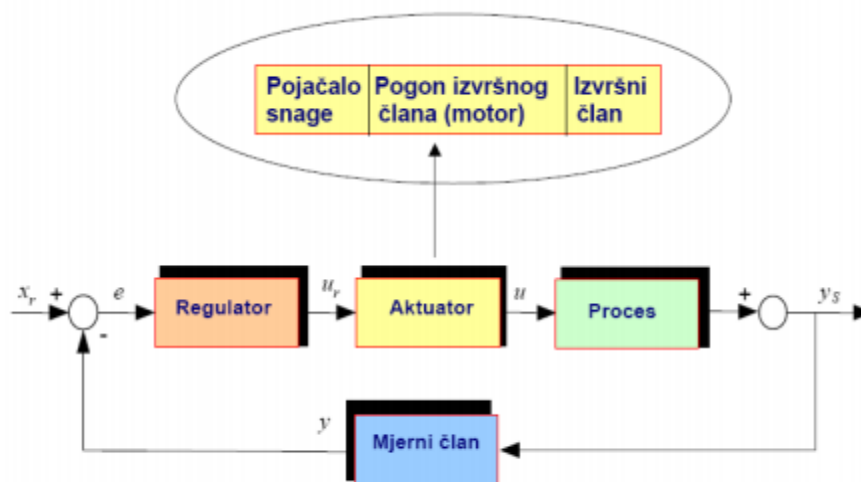
Slika 22: Sonarni uređaj [4]

5. AKTUATORI

Aktuatori su uređaji koji pretvaraju električne ili fluidne ulaze u mehaničke izlaze, kao što su pozicija, sila ili moment. Oni zahtijevaju korištenje elektriciteta, pneumatskog pritiska, hidrauličkog pritiska, itd. Aktuatori su smješteni u mnogim proizvodima za korisničke, industrijske, medicinske i vojne primjene. Klasifikacija i procjena najvažnijih aktuatora, dijeli se u tri glavne grupe:

1. elektromehanički aktuatori,
2. aktuatori koji koriste snagu fluida,
3. alternativni aktuatori koncepti (inteligentni, mikroaktuatori).

Na slici 24 je prikazan položaj aktuatora u regulacijskom krugu.

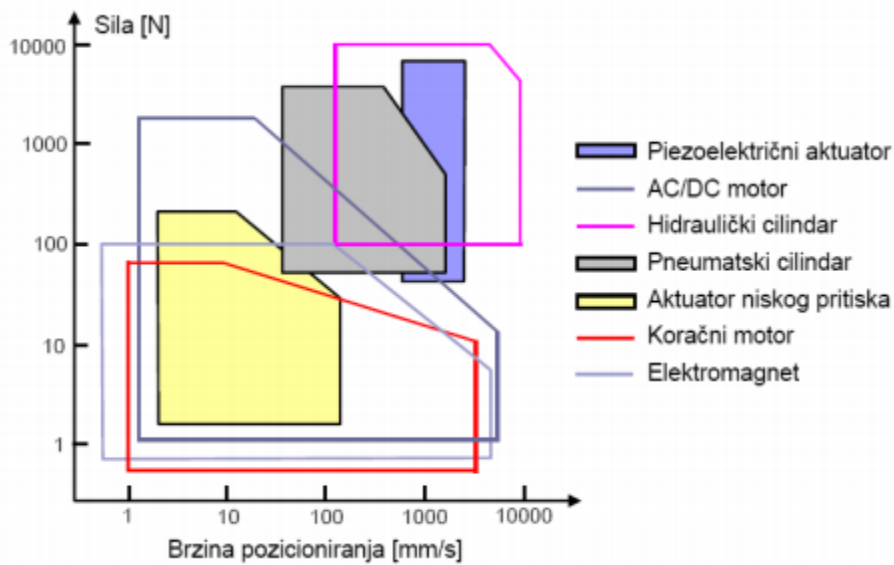


Slika 23: Položaj aktuatora u regulacijskom krugu [11]

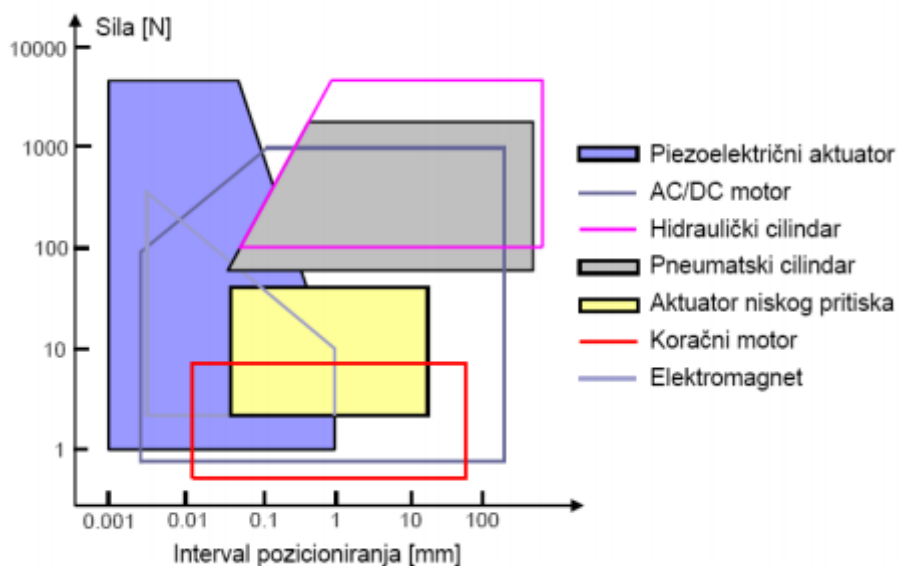
Izbor aktuatora se može provesti prema više načela od kojih su najčešća:

- ovisnost sile i linearne brzine pozicioniranja,
- ovisnost sile i intervala pozicioniranja
- odnos energija-težina.

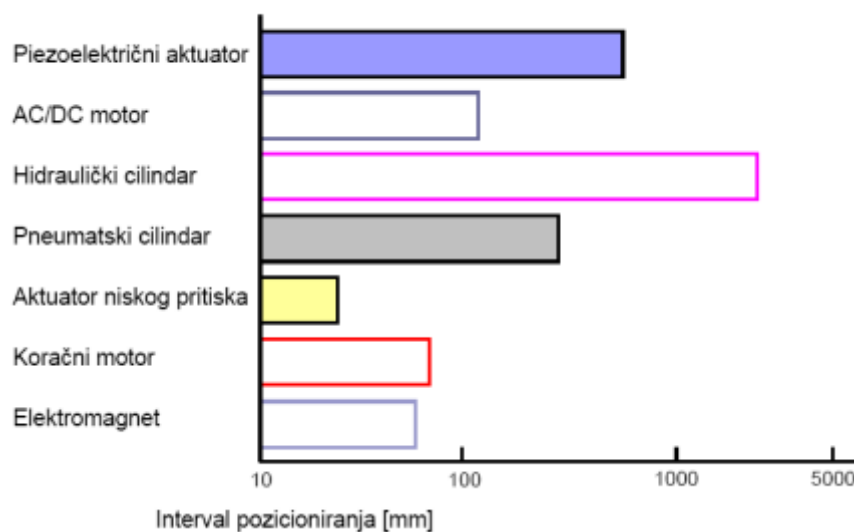
Na slikama 25, 26 i 27 su prikazane navedene karakteristike u logaritamskom mjerilu i vidljivo je da piezoelektrični aktuatori omogućuju vrlo brza, precizna pozicioniranja u širokom intervalu.



Slika 24: Ovisnost sile o brzini pozicioniranja [11]



Slika 25: Ovisnost sile o intervalu pozicioniranja aktuatora [11]



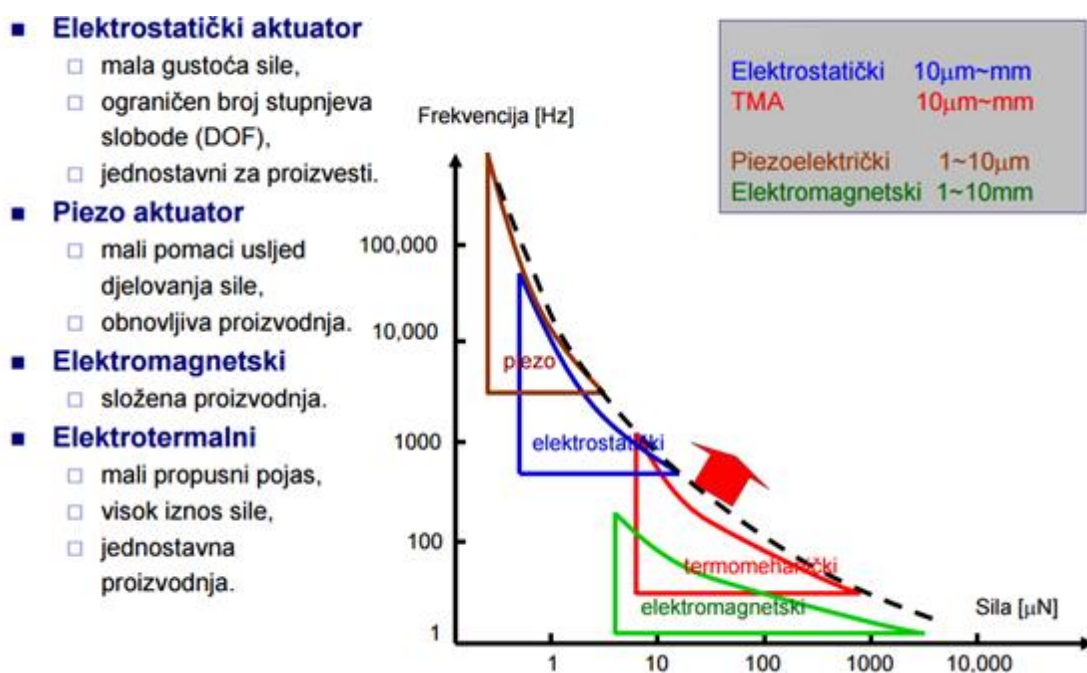
Slika 26: Usporedba intervala pozicioniranja[11]

Aktuator je uređaj koji kontrolirano pretvara električnu energiju (ili neku drugu) u mehaničku energiju. Elektromagnetski aktuatori pretvaraju energiju elektromagnetskog polja u mehaničku energiju koja stvara kretanje. Elektromagnetski aktuatori su pogodni za “srednje” pogonske momente i sile. Pneumatski aktuatori pretvaraju energiju koju ima pritisak tlaka u kretanje. Pneumatski aktuatori su pogodni za manje pomake. Hidraulički aktuatori pretvaraju energiju pritiska tečenja fluida u pomak. Hidraulički aktuatori su pogodni za ostvarivanje velikih sila i srednjih pomaka. Piezoelektrični aktuatori pretvaraju elektrostatičku energiju u pomak površina. Pogodni su za male pomake i srednje sile.

5.1. Mikroaktuatori

Kao što je u prethodnom poglavlju spomenuto, piezoelektrični aktuatori pripadaju trećoj skupini aktuatora, točnije mikroaktuatora, zajedno sa elektrostatičkim, elektrotermalnim i elektromagnetskim aktuatorima. Kod elektrotermalnih aktuatora se koristi fenomen termalnog (toplinskog) bimorfizma, tj. da svaki materijal ima karakteristično širenje pri promjeni temperature. Oni generiraju veliku silu i mogu ostvariti velike pomake. Ovi aktuatori imaju veliku vremensku konstantu i njihov rad jako ovisi o temperaturi pa je upravljanje istima komplicirano.

Elektrostatički aktuatori koriste elektrostatički (kapacitativni) efekt gdje se sila generira promjenom elektrostatičke energije, tj. promjenom napona ili količine naboja. Generiraju se male sile i mali pomaci, a potrebni su veliki naponi. Elektromagnetski aktuatori koriste elektromagnetski efekt gdje se sila generira promjenom magnetskog polja koje djeluje na magnetski materijal, a pogodni su za male sile. Na slici 28 i tablici 2 prikazana je usporedba različitih mikroaktuatora.



Slika 27: Odnos frekvencije i sile za različite vrste mikroaktuatora [13]

Tablica 2: Parametri djelovanja za različite vrste mikroaktuatora [13]

Vrsta mikroaktuatora	Max. pomak	Max. sila	Max. brzina	Sila/ područje	Izrada	Napon
Termalni	~100 μm	1-10 mN	10s -1kHz	1	dobra	1-5V
Elektrostatički	1	10 ⁻²	10 ²	10 ⁻⁴	dobra	~100V
Elektromagnetski	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ¹	10 ⁻²	složena	1-5V
Piezo	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ²	10 ⁻²	složena	10-100V

6. PIEZOELEKTRIČNI AKTUATORI

Piezoelektrični aktuatori koriste elektrostatički pritisak kristala za pomak komponenti. Primjenom obrnutog (inverznog) piezoelektričnog efekta ostvaruje se promjena dimenzija kristala uslijed djelovanja električnog polja čime se generira pomak ili ako je gibanje ograničeno javlja se sila. Piezoelektrični aktuatori pretvaraju električni signal u precizno navođeni pomak u svrhu točnog pozicioniranja. Konstruirani su u veličinama manjim od 1 cm³. Primjeri piezoelektričnih aktuatora su prikazani na slici 29.



Slika 28: Piezoelektrični aktuatori [11]

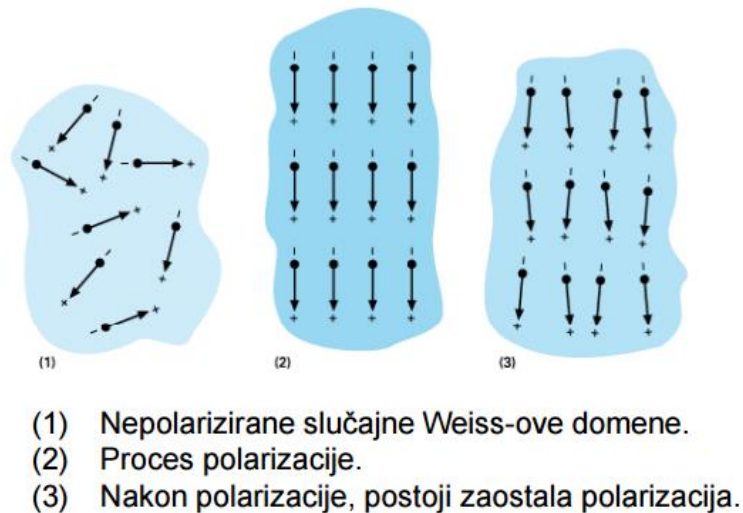
Karakteristike piezoelektričnih aktuatora obuhvaćaju nanometarske pomake uz visoke frekvencije jer svoje kretanje izvode iz kristalne krutine (solid-state crystalline). Oni nemaju rotirajućih ili kliznih dijelova koji bi mogli prouzročiti trenje tako da ne zahtijevaju održavanje i nisu podložni trošenju. Piezoelektrični aktuatori mogu pomicati teške terete, čak i do nekoliko tona. Radni naponi variraju od 100 V za niskonaponske aktuatore (keramički slojevi debljine od 20 do 100 μm) pa sve do 1000 V za visokonaponske aktuatore (keramički slojevi debljine od 0,5 do 1 mm). Najveća je prednost piezoelektričnih aktuatora da ne moraju imati kompleksan dizajn, a mogu generirati sile s vrlo brzim odzivom za nisko naponske primjene. Ova vrsta aktuatora pokazuje blago histerezni učinak, ali to ne utječe na funkcionalnost aktuatora ako se ovo svojstvo uzme u obzir prilikom dizajniranja proizvoda. Jedno od područja primjene ovih piezoelektričnih aktuatora su brizgalice u automobilskim motorima.

Razvijene piezo brizgalice rade mnogo brže i preciznije od prethodno korištenih ventila sa solenoidima (elektromagnetima). Također, omogućavaju veoma precizno doziranje goriva koje se ubrizgava u cilindre. [12]

6.1. Parametri piezoelektričnih aktuatora

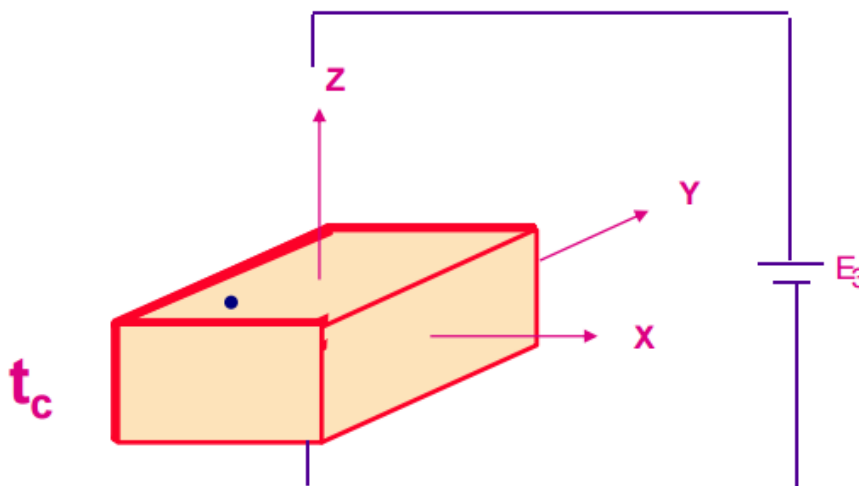
Za proizvodnju piezoelektričnog aktuatora prvenstveno je potreban piezoelektrični materijal. Piezoelektrička keramika, posebno PZT keramika je najviše korištena vrsta materijala za proizvodnju aktuatora. PZT kristali imaju simetrične kubične jedinične ćelije. Na temperaturama nižim od Curiejeve, struktura se deformira i postaje nesimetrična. Jedinične ćelije pokazuju sposobnost spontane polarizacije. Piezoelektrične keramike koje ne pokazuju samo-polarizaciju moraju se polarizirati primjenom jakog električkog polja na materijal uz njegovo istovremeno zagrijavanje.

Grupe dipola sa usmjerenom orijentacijom se nazivaju Weissovim domenama. Weissove domene se slučajno orijentiraju u neobrađenom keramičkom materijalu, prije nego što proces polarizacije završi. U svrhu usmjerene polarizacije primjenjuje se električno polje veće od 2000 V/mm, na zagrijanu piezoelektričnu keramiku.[14] Zbog feroelektričnih svojstava materijala, moguće je primijeniti permanentnu silu na različite domene korištenjem jakog električkog polja. Takav proces se naziva poling. Neke piezoelektrične keramike zahtijevaju visoke temperature polarizacije. Kada se primijeni električno polje na polarizirane piezoelektrične materijale, povećavaju se povoljno orijentirane Weissove domene usmjerene u smjeru električnog polja, dok one druge iščezavaju. Rezultat je promjena dimenzija, dakle kontrakcija ili rastezanje piezoelektričnog materijala. Na slici 30 je prikazana polarizacija Weissovih domena piezoelektričnog materijala.



Slika 29: Polarizacija Weiss-ovih domena piezoelektrične keramike [10]

Zbog neizotropnih svojstava piezo materijala, njihova piezoelektrična svojstva nisu jednaka u svim smjerovima već ovise o smjeru polarizacije. U koordinatnom sustavu prikazanom na slici 31 smjer ili os polarizacije koji se uspostavlja primjenom jakog električnog polja između dvije elektrode podudara se sa osi Z koordinatnog sustava. Za linearne aktuatora, najznačajnija su piezoelektrična svojstva duž osi polarizacije zbog najvećih vrijednosti svojstava.[10]



Slika 30: Piezoelektrični element u koordinatnom sustavu [10]

Pozitivan napon u smjeru osi Z (smjer polarizacije) uzrokovat će kontrakciju u smjeru osi X i Y koja je definirana izrazima:

$$\varepsilon_x = d_{31} \cdot U/t_c \quad (8)$$

$$\varepsilon_y = d_{31} \cdot U/t_c \quad (9)$$

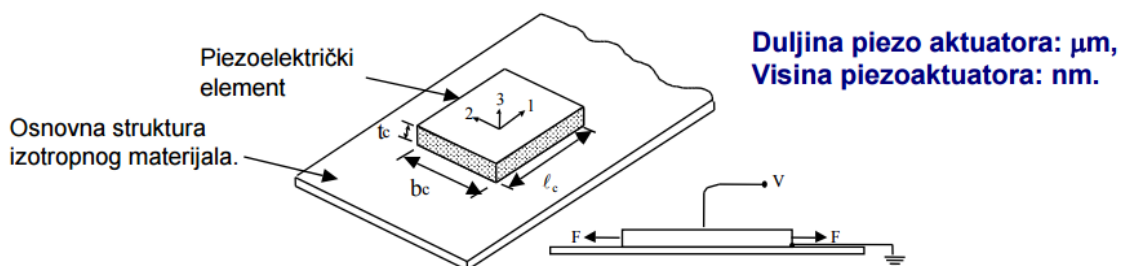
te produljenje u smjeru osi Z:

$$\varepsilon_z = d_{33} \cdot U/t_c \quad (10)$$

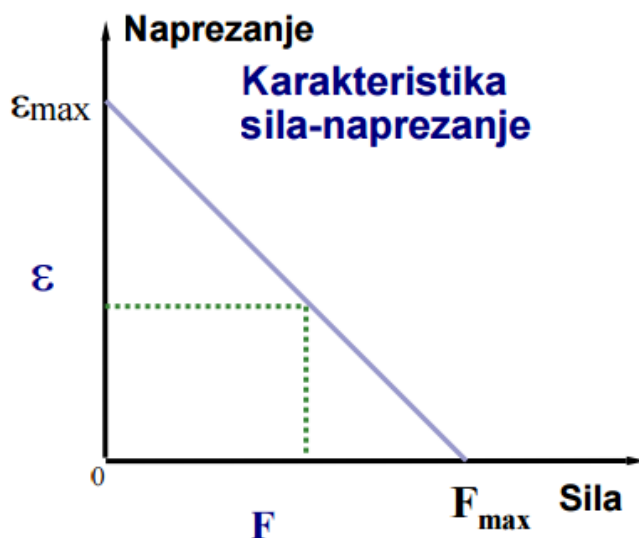
gdje su d_{31} i d_{33} su piezoelektrični koeficijenti naprezanja, U je napon, a t_c je debljina piezo elementa. Električni potencijal (napon) u X i Y smjerovima rezultirat će smičnim naprezanjem.[14] Glede piezoelektričnog aktuatora, to znači da će maksimalno naprezanje iznositi:

$$\varepsilon_{max} = d_{31} \cdot V/t_c \quad (11)$$

Na slici 32 je prikazan koordinatni sustav piezoelektričnog aktuatora, dok je na slici 33 prikazan dijagram ovisnosti naprezanja aktuatora o sili blokiranja. F_{max} je maksimalna sila kojom se piezoelektrični aktuator opire deformaciji.

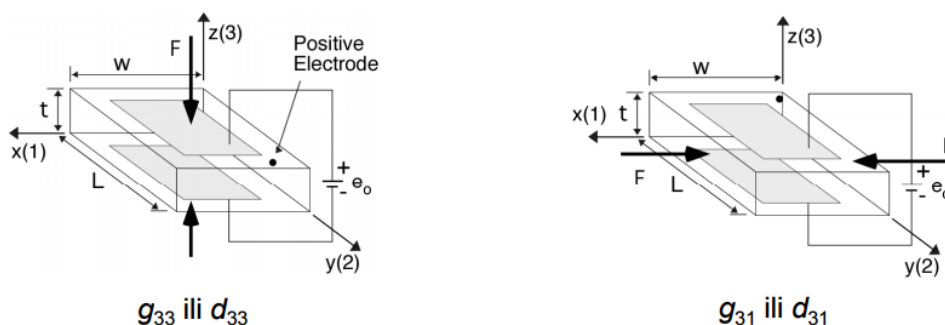


Slika 31: Koordinatni sustav na primjeru piezoelektričnog aktuatora [10]



Slika 32: Naprezanje piezoelektričnog aktuatora u ovisnosti o sili blokiranja[13]

Aktuatori mogu biti polarizirani na način da proizvedu pomak po debljini, dužini i širini. Elementi mogu biti napravljeni u jednom sloju, dva sloja te u obliku višeslojnih izvedbi. Što je više slojeva veći je pomak reda veličine nekoliko desetaka mikrometara, dok se sile kreću u granicama od nekoliko stotina do nekoliko tisuća N. Takvo ponašanje piezoelektričnog materijala je definirano koeficijentom napona g i koeficijentom naprezanja d . Za te piezoelektrične konstante g_{ij} i d_{ij} , prva vrijednost „i“ u indeksu predstavlja os inicijalne polarizacije te je to najčešće os sa kojom su elektrode paralelne. Druga vrijednost „j“ odnosi se na mehaničku os koja je zapravo os narinutog opterećenja ili os naprezanja (slika 34).



Slika 33: Koeficijent napona g i koeficijent naprezanja d obzirom na smjer djelovanja sile [10]

Koeficijent napona se računa kao omjer razvijenog električnog polja [V/m] i primijenjenog pritiska [N/m^2] ili kao omjer razvijenog naprezanja [m/m] i primijenjene gustoće naboja [C/m^2]. Važno je napomenuti da je lakše računati konstantu g iz polje/pritisak relacije te se zbog toga koeficijent napona uglavnom koristi za opažanje. Koeficijent naprezanja d izračunava se kao omjer razvijenog naprezanja [m/m] i primijenjenog polja [V/m], tj. omjer gustoće naboja [C/m^2] i primijenjenog pritiska [N/m^2].[13]

Osim ova dva koeficijenta, izrazito bitno je i statičko i dinamičko ponašanje piezoelektričnog aktuatora jer ono predstavlja pomak uslijed djelovanja napona. Statička i dinamička osjetljivost ovih aktuatora ovisi o primijenjenom naponu, odnosno promjeni tog napona, pa je kapacitet samog piezoelektričnog aktuatora je od ogromne važnosti. Uzima se da je $C \sim 10^{-9}$ F.[14] Unutarnji otpor piezoelektričnog aktuatora je relativno velik i iznosi $R \sim 10^{11} \Omega$. Zbog toga je otpor drugih komponenti sustava u koji se aktuator ugrađuje, kao što su kablovi, pojačala ili mjerni uređaji, također utjecajna varijabla u primjeni piezoelektričnih aktuatora.

6.2. Tipovi piezoelektričnih aktuatora

Piezoelektrični aktuatori dijele se u više skupina prikazanih na slici 35.

- Longitudinalni i transferzalni

Kada električko polje ima isti polaritet i orijentaciju kao originalno polje polarizacije postavljeno uzduž pojedinačne ploče piezokeramike, tada se piezokeramika širi u longitudinalnom smjeru (tj. duž osi polarizacije) i skuplja se u transferzalnom smjeru (okomito na os polarizacije).

- Unimorfni

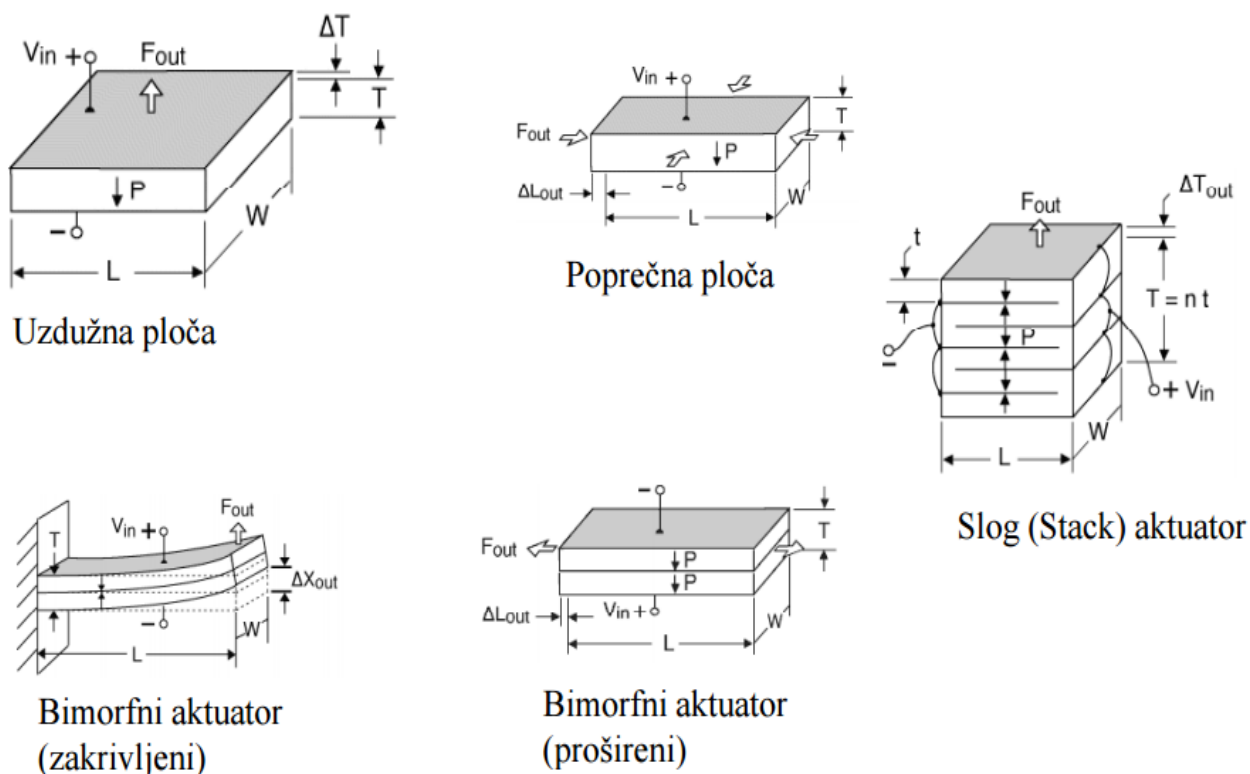
To je jednoslojni piezoelektrični element postavljen na podlogu. Mogu se proizvesti tako da se izdužuju, iskrivljuju ili uvijaju ovisno o polarizaciji i obliku elektrode. □

- Bimorfni

To su dvoslojni elementi koji se mogu izdužiti, iskriviti ili uvijati ovisno o polarizaciji i konfiguraciji ožičenja slojeva. Između dva sloja piezokeramike se ugrađuje podmetač koji povećava mehaničku silu i čvrstoću, ali smanjuje pomak. □

- Višeslojni aktuatori ili slog aktuatori

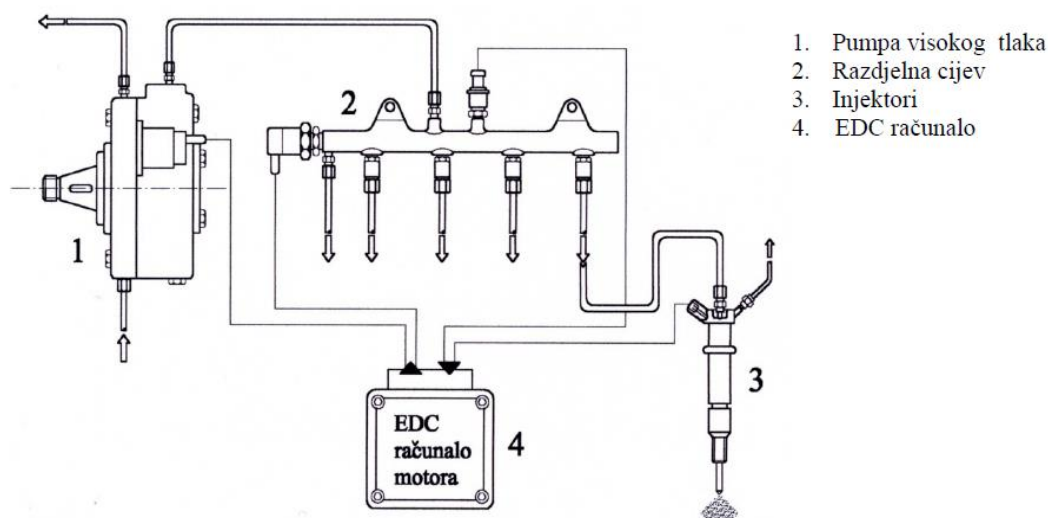
Ovi aktuatori su sastavljeni od više slojeva kombiniranih u monolitnu strukturu. Sićušni pomaci svakog pojedinačnog sloja sudjeluju u ukupnom pomaku. Ukupni pomak predstavlja algebarsku sumu pojedinačnih pomaka, pa zbog toga svi slojevi moraju biti u fazi. Standardno se primjenjuju naponi od 10 do 50 V. Ovaj aktuator najviše karakterizira pojava histereze.



Slika 34: Tipovi piezoelektričnih aktuatora [10]

6.3. Piezokeramički aktuatori u suvremenim motorima sa unutarnjim izgaranjem

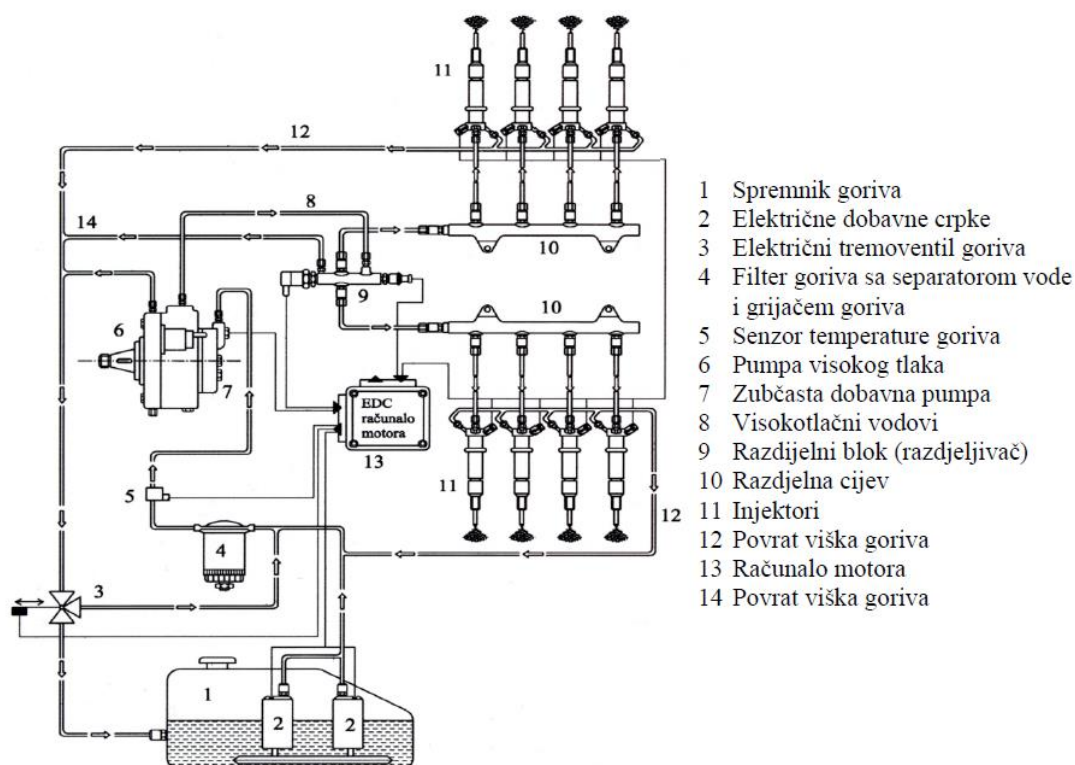
Piezokeramički aktuatori u suvremenim motorima koriste se u *Common rail* sustavu (CR) diesel motora. Kao što i prijevod riječi kaže, iz jedne tračnice koja je smještena po cijeloj duljini motora, prostire se zajednički duguljasti spremnik goriva visokog pritiska iz kojeg se raspodjeljuje gorivo prema svim cilindrima odnosno njihovim injektorima. Prednost ove vrste ubrizgavanja goriva leži u činjenici što taj sistem nudi veliku mogućnost mijenjanja, oblikovanja i prilagođavanja tlaka i vremena trajanja ubrizgavanja neovisno o broju okretaja motora. Razlog tome je odvojena proizvodnja tlaka u visokotlačnoj pumpi od sustava ubrizgavanja goriva. Na slici 35 su prikazani dijelovi motora *Common rail* sustava.



Slika 35: Dizelski motor s common rail sustavom. [17]

Pumpa visokog tlaka zadužena je za stvaranje permanentnog visokog tlaka u razdjelnoj cijevi. Maksimalni iznos tlaka u cijevi iznosi 1600 bara, dok se kod gospodarskih vozila taj iznos penje i do 1800 bara. Veličina tlaka ubrizgavanja regulira se pomoću regulacijskog ventila ugrađenog u samu cijev.[16] Eventualni višak goriva se preko regulacijskog ventila vraća nazad u spremnik goriva. Injektori su kratkim vodovima povezani s razdjelnom cijevi. Treća generacija *Common rail* sustava umjesto magnetskih koriste injektore s piezokeramičkim aktuatorima.

Njihova je velika prednost u odnosu na magnetske brizgaljke u smanjenoj težini injektora, čak 270 g u odnosu na 490 g. Također, piezokeramički aktuatori imaju manje unutarnje trošenje, a zbog manje mase u pokretu moguće je višefazno ubrizgavanje. Čak i do 7 ubrizgavanja u jednom ciklusu.



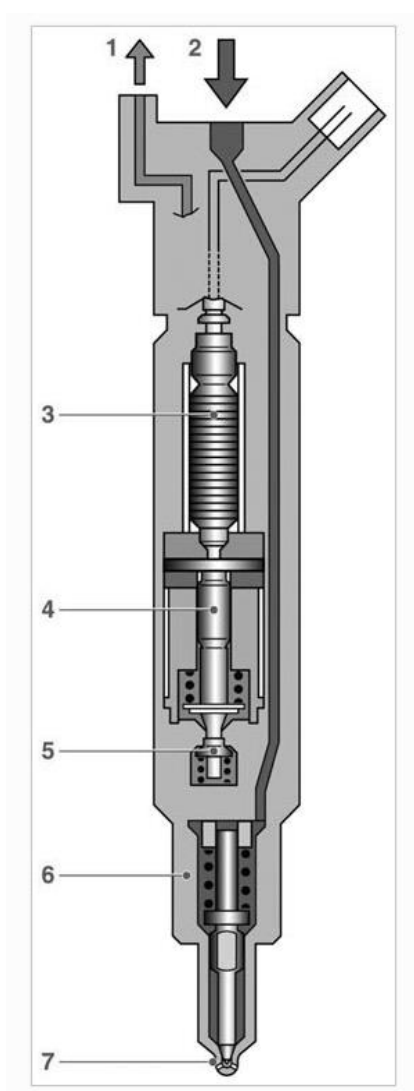
Slika 36: Common rail sustav treće generacije s piezokeramičkim aktuatorom za V8 dizelski motor [17]

Prvi *Common rail* napravio je Bosch 1997. godine. Serijska ugradnja piezo-brizgaljki u dizelske motore započela je sredinom 2003. godine, te od tada one sve više istiskuju brizgaljke s magnetskim ventilima. Razlog tome leži u:

- porastu snage motora (+7 %),
- smanjenoj emisiji štetnih plinova iz motora (−20 %),
- smanjenoj potrošnji goriva (−3 %),
- smanjenju buke motora (−3 dB),
- manjoj ugradbenoj veličini i manjoj masi brizgaljke,

- mogućnosti doziranja vrlo malih količina goriva od čak $1,5 \text{ mm}^3$,
- realizaciji višefaznog ubrizgivanja goriva uključujući i naknadno ubrizgavanje goriva,
- smanjenom razmaku između dva ubrizgavanja goriva, koji u jednom ciklusu može biti manji od 100 mikrosekundi (μs), što je nemoguće ostvariti magnetskim brizgaljkama.

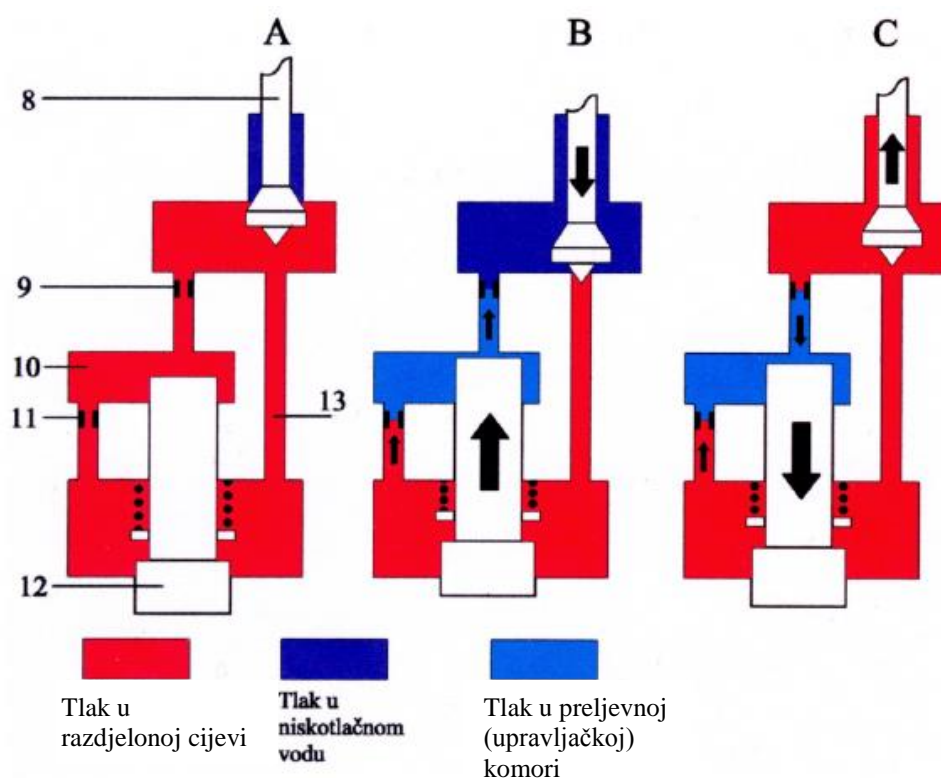
Piezo-brizgaljka (slika 37) se sastoji od priključaka odvoda za ulaz (2) i izlaz viška goriva iz brizgaljke (1), piezokeramičkog aktuatora (3), priključaka visokog tlaka (4), kontrolnog ventila (5), mlaznice (6) i otvora za ubrizgavanje (7).



Slika 37: Piezo brizgaljka [14]

Prilikom procesa izrade piezokeramičkog aktuatora, između slojeva keramike se ugrađuju elektrode na koje se prilikom rada motora u automobilu dovodi uzbudni napon od 150-200 V i struja jakosti 15 A. Kako su elektrode sinterirane s kristalima piezokeramike u procesu proizvodnje, piezoaktuator se rastegne, a igla brizgaljke se podigne i gorivo se kroz sitne otvore na sapnici ubrizga u cilindar motora. Vrijeme koje je potrebno za ovu reakciju od dolaska signala do podizanja igle iznosi maksimalno 150 mikrosekundi (μs).[16]

Da bi se u potpunosti razumio način rada piezo-brizgaljke treba objasniti način rada servoventila. Servoventil je prikazan na slici 38 u sve tri faze njegovog rada.



Slika 38: Servoventil [17]

Kao što se to može i vidjeti, sastavni dijelovi servoventila su: upravljački ventil (8), izlazna prigušnica (9), upravljačka komora igle (10), ulazna prigušnica (11), igla brizgaljke (12) i prenosni kanal (13).

U fazi A igla brizgaljke je zatvorena, te nema ubrizgavanja goriva i pobudnog napona na elektrodama piezokeramičkog aktuatora, a u upravljačkoj komori je maksimalni tlak. U fazi B upravljački signal EDC-računala aktivira piezokeramički aktuator, a upravljački ventil zatvara prenosni kanal zbog čega tlak u upravljačkoj komori naglo pada, a igla brizgaljke se otvara i gorivo se ubrizgava u motor. Istodobno višak goriva preko izlazne prigušnice otječe preko priključka natrag u rezervoar automobila. [17]

U fazi C se prekida napajanje naponom piezokeramičkog aktuatora pa se upravljački ventil vraća u prvobitni položaj oslobađajući ponovno prenosni kanal. Gorivo zatim ponovno, preko ulazne i izlazne prigušnice, počinje ulaziti u upravljačku komoru u kojoj tlak počinje naglo rasti. Igla brizgaljke se počinje kretati prema dolje i pri tome zatvara otvore na sapnici. Gorivo se prestaje ubrizgavati u motor.

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Cilj rada

Eksperimentalni dio ovog rada proveden je u tvrtki Selk d.d. smještenoj u Kutini. Selk d.d. jedno je od uspješnijih hrvatskih poduzeća koje zapošljava velik broj ljudi i gotovo cjelokupnu svoju proizvodnju elektronskih komponenti na bazi keramike za automobilsku industriju, mobilne i telefonske uređaje, te ostale aparate, vrijednu oko dva milijuna eura mjesečno plasira u izvoz. Najveći kupci poduzeća su Siemens i Bosch. Ispitivanja su provedena na uzorcima njihovih piezokeramičkih aktuatora. Cilj ovog rada je bilo utvrđivanje razlika dobivenih svojstava pojedinih aktuatora u ovisnosti o dvije različite paste za metaliziranje. Druge dvije utjecajne varijable u procesu ispitivanja bile su napon i struja procesa polarizacije pojedinih uzoraka. Na temelju toga izrađen je eksperimentalni dizajn (plan pokusa) i analizirane su vrijednosti dobivene za dvije različite paste za metalizaciju i njihov utjecaj na promjenu svojstava kapaciteta i produljenja piezokeramičkog aktuatora obzirom na napon i struju prilikom polarizacije.

7.1.1. *Proces proizvodnje ispitivanih aktuatora*

Proces proizvodnje u Selk d.d. kreće od već dobivenog poluproizvoda, tj. od već sastavljenog višeslojnog piezokeramičkog materijala s isprintanim unutarnjim elektrodama. Prvi korak koji se radi podrazumijeva optičku kontrolu mikroskopom te naknadnu kontrolu ultrazvukom, kako bi se promjenom brzine širenja zvuka otkrile pore, pukotine i mogući lomovi u materijalu. Nakon ovog koraka, slijedi brušenje čeonih i bočnih površina, zbog čega je potrebna nova optička kontrola. Sljedeći proces je metalizacija aktuatora prilikom kojeg se principom sitotiska nanosi metalna pasta na aktuator. Pasta se zatim sinterira kako bi se vanjske elektrode spojile sa unutarnjim elektrodama. Nakon toga se radi toplinska polarizacija piezokeramike, pri niskom naponu i visokoj temperaturi, iznad Curiejeve temperature za PZT keramiku. Sljedeći koraci su lemljenje vanjskih elektroda na metalizirani sloj i lakiranje kako bi se osigurala izolacija između elektroda na aktivnim stranama.

Završni korak predstavlja druga polarizacija aktuatora, zajedno sa nizom testova koji se rade kako bi se ustvrdila konačnih svojstava dobivenog piezokeramičkog aktuatora. Prvi test se provodi prije procesa druge polarizacije, prilikom kojeg se aktuator koji je opterećen vanjskom tlačnom silom od 500 N, u vremenskom periodu od 20 sekundi priključuje na napon od 300 V. Svrha testa je postići vrijednost unutarnjeg naprezanja materijala od 1500 N kako bi se stvorile mikropukotine paralelne sa elektrodama i time osigurala bolja elastičnost materijala. Zatim se aktuator polarizira pri naponu od 200 V i frekvenciji 500 Hz u trajanju od 60 sekundi na temperaturi 150 °C. Nakon ovog koraka piezokeramički aktuator se hladi te obavezno električno prazni zbog zaostalog otpora u materijalu. Po završetku druge polarizacije, ponovno se provodi test opterećenja od 500 N pri naponu od 300 V. Sljedeći testovi su mjerenja signala. Prilikom prvog se mjeri kapacitet aktuatora i gubitak energije na aktuatoru pri visokom naponu od 195 V u razmaku od ukupno 25 pulseva, dok se prilikom drugog testa mjeri rezonantna frekvencija i kut faze materijala pri niskom naponu od samo 1 V. Zatim se mjeri otpor piezokeramike i izolacije aktuatora i završno, mjeri se produljenje cijelog aktuatora, koje predstavlja njegovo osnovno svojstvo i svrhu pri radu u motoru s unutarnjim izgaranjem.

7.2. Analiza parametara standardne proizvodnje

Prije početka izrade eksperimentalnog dizajna, regresijskom analizom su provjereni parametri polarizacije i postignute vrijednosti konačnog produljenja i kapaciteta piezokeramičkog aktuatora te njegova duljina na kraju procesa proizvodnje u standardnim uvjetima proizvodnje u Selk d.d. Regresijska analiza je ispitivanje ovisnosti jedne zavisne varijable o jednoj ili više, nezavisnih varijabli s ciljem da se utvrdi analitički izraz takve povezanosti. To se još naziva modelom. Analiza modela jednostavne linearne regresije obuhvaća:

- procjenu nepoznatih parametara (nakon formiranog dijagrama rasipanja na kojem je uočeno postojanje linearne veze),
- ocjenu reprezentativnosti regresijskog modela (procjene pokazatelja reprezentativnosti modela: procjena varijance regresije, procjena standardne devijacije regresije),
- utvrđivanje ostalih statističko-analitičkih pokazatelja,

- izračunavanje elemenata jednadžbe analize varijance, testiranje hipoteza o parametrima u regresijskom modelu i ispitivanje ispunjenja polaznih pretpostavki u modelu (regresijska dijagnostika)

Kako bi se skratilo vrijeme računanja i olakšao grafički prikaz rezultata, analiza je izrađena u programu Minitab 16. Podaci su izmjereni za 40 uzoraka uzetih iz serijske proizvodnje. Mjereni parametri su prikazani u tablici 3 no njihove kvantitativno iznose nije moguće navesti zbog strogih zahtjeva za povjerljivošću i zaštitom podataka.

Tablica 3: Izmjereni parametri za piezokeramički aktuator standardne proizvodnje

Uzorak	Kapacitet prije HP polarizacije	Kapacitet nakon HP polarizacije	Duljina prije HP polarizacije	Duljina nakon HP polarizacije	Kapacitet nakon polarizacije	Kapacitet [μF]	Produljenje [μm]	Duljina [mm]
1	*	*	*	*	*	*	*	*
2	*	*	*	*	*	*	*	*
3	*	*	*	*	*	*	*	*
4	*	*	*	*	*	*	*	*
5	*	*	*	*	*	*	*	*
...	*	*	*	*	*	*	*	*
40	*	*	*	*	*	*	*	*

Regresijska analiza za vrijednosti postignutog produljenja i kapaciteta je prikazana na slici 39.

Regression Analysis: Produljenje [μm] versus Kapacitet [μF]

The regression equation is

Produljenje [μm] = 5,91 + 10,1 Kapacitet [μF]

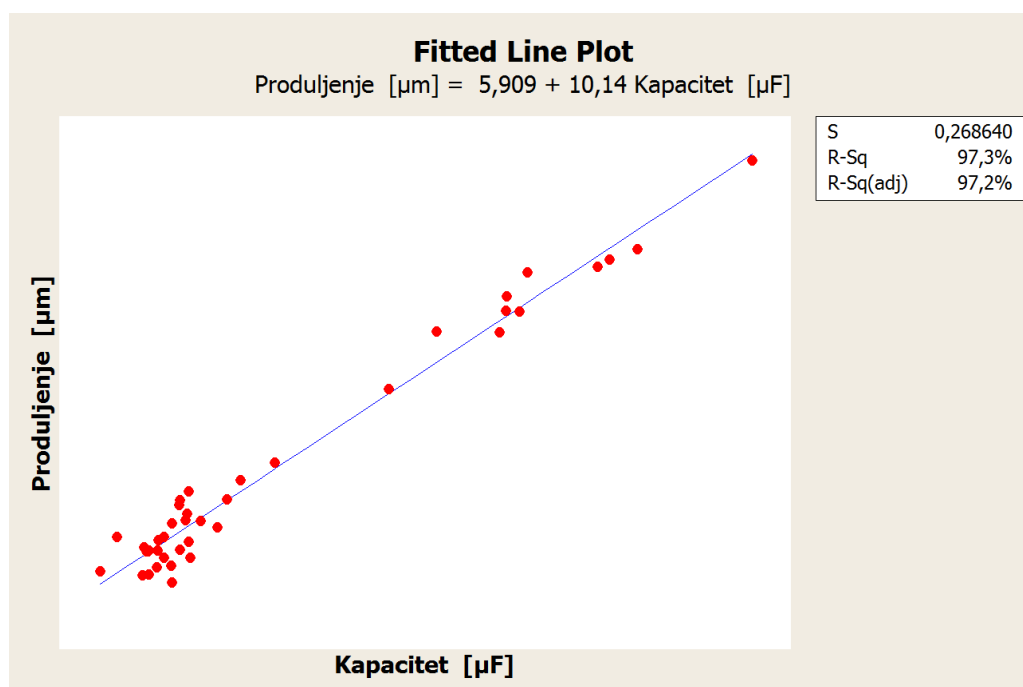
Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	5,909	1,260	4,69	0,000
Kapacitet [μF]	10,1398	0,2749	36,88	0,000

S = 0,268640 R-Sq = 97,3% R-Sq(adj) = 97,2%

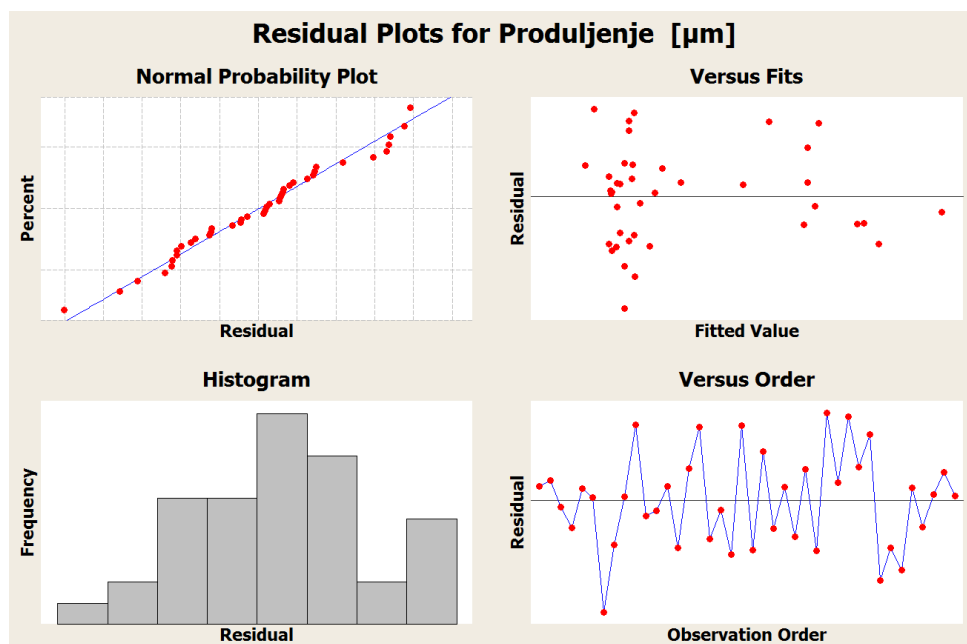
Slika 39: Regresijska analiza

Vrijednost p iz regresijske analize podataka pokazuje povezanost zavisnih veličina, u ovom slučaju, produljenja i kapaciteta. Iznos $p=0,000$ ukazuje na statistički značajnu povezanost između podataka.

Koeficijent determinacije R^2 daje informaciju o tome koliko rasipanja izlaznih podataka potječe od funkcijske ovisnosti parametara, a koliko otpada na tzv. rezidualno ili neobjašnjeno rasipanje. Drugim riječima, R^2 iznosi 97,3% iz čega zaključujemo da ovaj model dobro opisuje ponašanje analiziranih podataka tj. međusobnu ovisnost između parametara kapaciteta i produljenja piezokeramičkog aktuatora. Kako bi se veza između parametara bolje uočila, na slici 40 je prikazan dijagram raspršenosti podataka produljenja u ovisnosti o kapacitetu piezokeramičkog aktuatora.

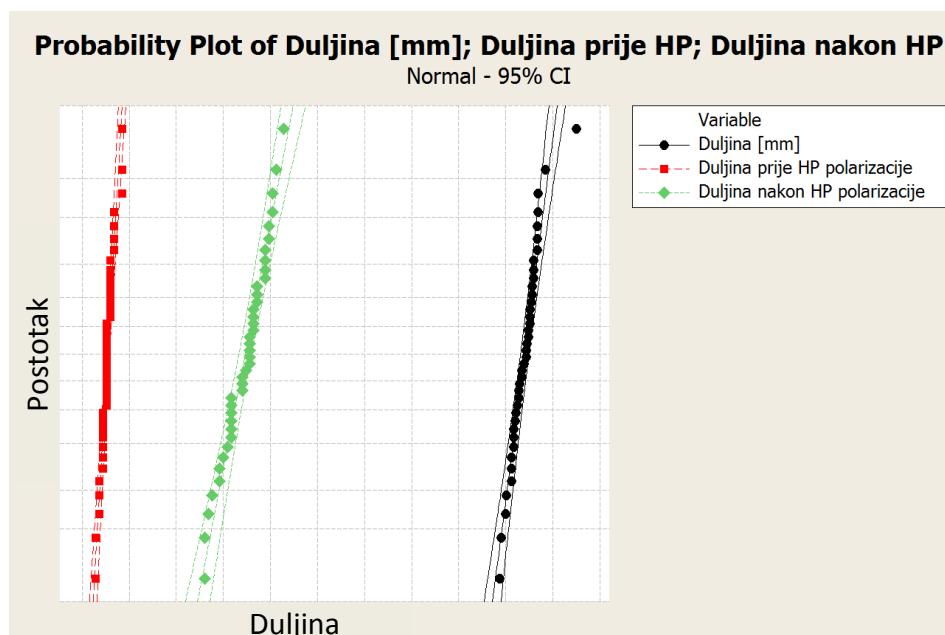


*Slika 40: Dijagram ovisnosti produljenja
o kapacitetu piezokeramičkog aktuatora*

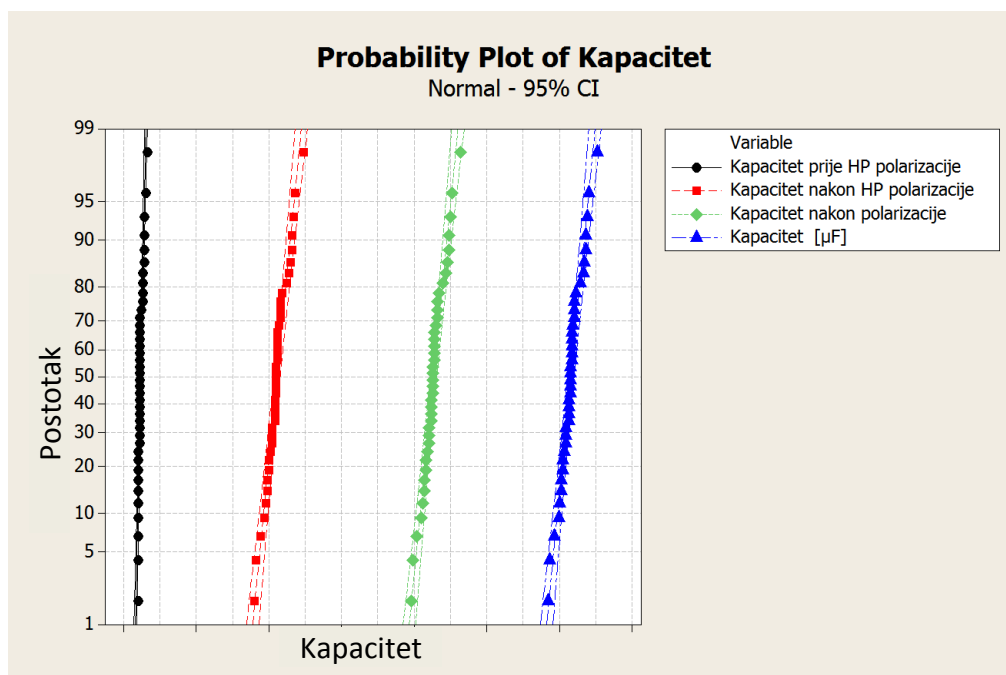


Slika 41: Dijagrami normalne razdiobe podataka

Na slikama 42 i 43 su prikazani dijagrami prema kojima se vidi promjena duljine i kapaciteta aktuatora kroz faze proizvodnog procesa. Vrijednosti izmjerenih podataka nije moguće prikazati jer su to zaštićeni tvornički podaci, ali dijagram jasno pokazuje da se duljina i kapacitet piezokeramičkog aktuatora povećavaju od početnog nepolariziranog stanja do konačnog proizvoda spremnog za ugradnju.



Slika 42: Dijagram vjerojatnosti za p promjenu duljine piezokeramičkog aktuatora



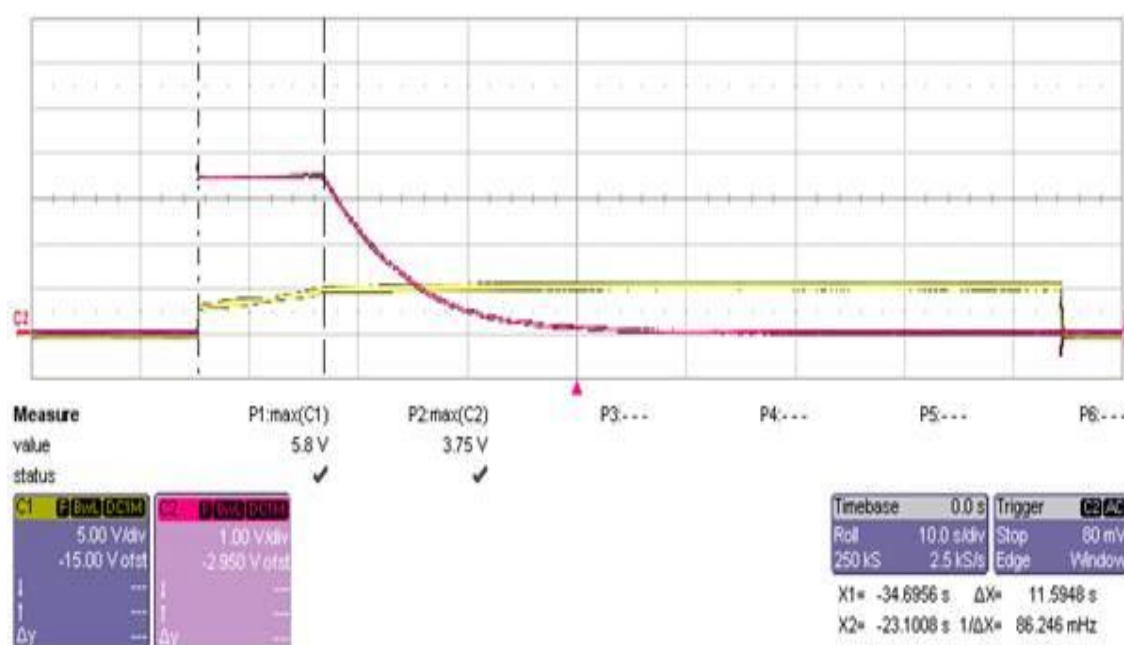
Slika 43: Dijagram vjerojatnosti za promjenu kapaciteta piezokeramičkog aktuatora

7.3. Eksperimentalni dizajn i analiza podataka

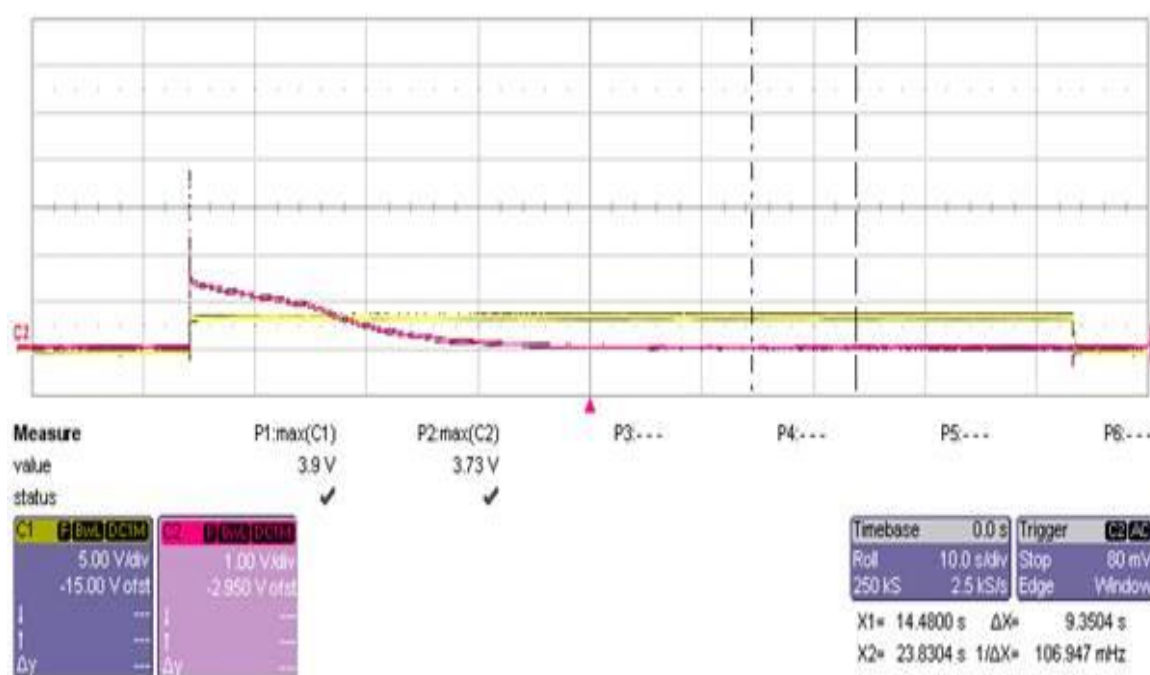
Firma Selk d.d. koristi načela šest sigma metodologije u poslovanju i razvoju proizvoda, što uključuje primjenu naprednih statističkih metoda i alata koji su potrebni za postizanje efikasnosti procesa. U cilju smanjenja troškova i postizanja stalnog poboljšavanja procesa, razvijene su brojne metode i alati upravljanja kvalitetom temeljene na statističkim postavkama. U ovom radu je korištena metoda planiranja pokusa, dok je kao alat korišten program Minitab 16 u kojem je izrađen eksperimentalni dizajn. Metode planiranja pokusa imaju veliku primjenu u raznim disciplinama. Upotreba statističkih metoda planiranja pokusa može znatno povećati efikasnost samog procesa eksperimentiranja i dovesti do boljih i pouzdanijih zaključaka. Planiranje pokusa može se shvatiti kao dio znanstvenog procesa i kao jedan od načina na koji možemo saznati kako sustavi ili procesi rade. Općenito, učimo kroz niz aktivnosti u kojima stvaramo pretpostavke o procesu, obavljamo pokuse kako bi generirali podatke iz procesa, a zatim koristimo informacije iz pokusa kako bi napravili nove pretpostavke koje će nas dovesti do novih pokusa.

Eksperimentalni dizajn (*Design of experiments-DOE*) ili planiranje pokusa je statistička tehnika kod koje je moguće istodobno pratiti utjecaj dvije ili više izlaznih varijabli određenog procesa. Selk d.d. u svojoj standardnoj proizvodnji koristi pastu za metaliziranje koja je od velike važnosti za svojstva piezokeramičkog aktuatora. Pasta za metaliziranje je napravljena od srebra i paladija (u daljnjem tekstu: pasta A) i stoga je njezina cijena vrlo visoka. Kako bi se smanjili troškovi proizvodnje ova pasta se pokušala zamijeniti pastom drugog dobavljača (pasta B) uz pretpostavku zadržavanja istih karakteristika piezokeramičkog aktuatora. ali prilikom procesa polarizacije, na oscilatormetru su uočene promjene u ponašanju i svojstvima piezokeramičkog aktuatora koje mogu utjecati na rad aktuatora u motoru.

Slike 44 i 45 pokazuju mjerenja osciloskopa u trenutku završne polarizacije. Na slici 44 je prikazan uzorak piezokeramičkog aktuatora s pastom A, dok je na slici 45 prikazan uzorak s pastom B. Oba uzorka su polarizirana uz jednake parametre procesa. Za kontrolu procesa koristi se u razvoju definirani parametar Δx , koji predstavlja vrijeme držanja na maksimalnoj jakosti struje.



Slika 44: Graf završne polarizacije za uzorak s pastom A



Slika 45: Graf završne polarizacije za uzorak s pastom B

Žuta linija na slikama predstavlja narinuti napon, dok crvena linija predstavlja jakost struje. Prije procesa završne polarizacije, uzorak piezokeramičkog aktuatora se zagrijava na određenu temperaturu. U trenutku kada je postignuta željena temperatura, uzorak se izlaže naponu konstantne vrijednosti. Kako je piezokeramika zagrijana, njezina struktura stvara manji otpor u odnosu na normalne uvjete, što prema Ohmovom zakonu, omogućava porast iznosa jakosti struje. Za optimalnu polarizaciju, piezokeramiku je potrebno držati određeni vremenski period pri konstantnom naponu i jakosti struje. Hlađenjem piezokeramičkog uzorka, otpor materijala se povećava i dolazi do smanjenja jakosti struje. Time završava proces polarizacije.

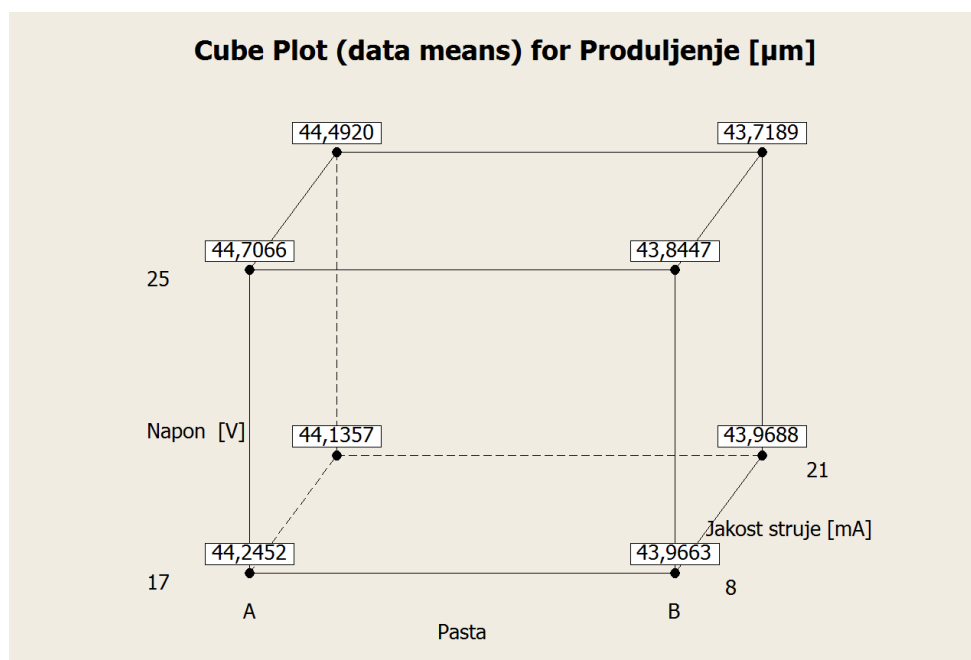
Zaključak koji proizlazi iz usporedbe prikaza na slikama 45 i 46 je da pasta B prilikom procesa polarizacije ne postiže maksimalnu vrijednost jakosti struje koja gotovo trenutno pada. Ako je napon polarizacije jednak za sve uzorke otvara se mogućnost da kombinacija paste B i piezokeramike rezultira drugačijim otporom u odnosu na pastu A zbog čega nije moguće provesti potpunu polarizaciju, što bi moglo imati utjecaj na konačne vrijednosti produljenja aktuatora i kapaciteta.

Nakon što je u prethodnom poglavlju utvrđena ovisnost produljenja i kapaciteta piezokeramičkog aktuatora i provjerena točnost modela za standardne uzorke, napravljen je plan pokusa na dvije razine za tri utjecajna faktora. Kako utjecajni faktori su uzeti napon polarizacije, jakost struje i vrsta paste za metaliziranje. Produljenje aktuatora je uzeto kao jedina odzivna vrijednost. Kapacitet se nije koristio, jer u prethodnom poglavlju je utvrđena linerna ovisnost kapaciteta o produljenju uz značajnu točnost modela. Ukupno je mjereno 320 uzoraka aktuatora, po 40 za svaku skupinu navedenu u tablici 4. U ovoj su tablici prikazani parametri polarizacije i postignuta svojstva piezokeramičkog aktuatora. Pasta A predstavlja pastu za metalizaciju koja se standardno koristi u proizvodnji, dok pasta B predstavlja novu pastu čija se mogućnost primjene razmatra.

Tablica 4: Parametari polarizacije i svojstava različito metaliziranih uzoraka piezokeramičkih aktuatora

Skupina	Pasta	Temperatura sinteriranja [°C]	Napon [V]	Jakost struje [mA]	br. uzoraka	Kapacitet prije HP polarizacije [µF]	Kapacitet nakon HP polarizacije [µF]	Otpor [MΩ]	Duljina prije HP polarizacije [mm]	Duljina nakon HP polarizacije [mm]	Produljenje [µm]
1	A	640	25	21	40	1,372	2,1713	17,7203	27,4925	27,52368	44,492009
2	A	640	25	8	40	1,372	2,1872	18,228	27,4903	27,52406	44,706573
3	A	640	17	21	40	1,364	2,1494	16,3943	27,49196	27,51903	44,135724
4	A	640	17	8	40	1,367	2,1749	17,5206	27,49197	27,5199	44,245199
5	B	595	25	21	40	1,358	2,1213	17,9966	27,49291	27,55453	43,7189
6	B	595	25	8	40	1,356	2,1328	18,122	27,4929	27,5551	43,8447
7	B	595	17	21	40	1,355	2,1411	17,4802	27,4931	27,550369	43,9688
8	B	595	17	8	40	1,356	2,1347	17,2767	27,49137	27,5503	43,96625

Plan pokusa na dvije razine sa tri faktora prikazan je na slici 46.



Slika 46: Plan pokusa

Iz prikaza je vidljivo koja kombinacija faktora daje najveći iznos produljenja, ali nije moguće predvidjeti utjecaje pojedinih faktora ni njihovih interakcija. Stoga su u Minitabu izračunate vrijednosti glavnih utjecaja te međudjelovanja faktora. Vrijednosti su prikazane na slici 47.

Factorial Fit: Produljenje versus Pasta; Napon [V]; Jakost strujEstimated Effects and Coefficients for Produljenje [μm] (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		44,1348	0,002908	15178,98	0,000
Pasta	-0,5202	-0,2601	0,002908	-89,46	0,007
Napon [V]	0,1116	0,0558	0,002908	19,18	0,033
Jakost struje [mA]	-0,1118	-0,0559	0,002908	-19,23	0,033
Pasta*Napon [V]	-0,2973	-0,1486	0,002908	-51,12	0,012
Pasta*Jakost struje [mA]	0,0502	0,0251	0,002908	8,63	0,073
Napon [V]*Jakost struje [mA]	-0,0584	-0,0292	0,002908	-10,04	0,063

S = 0,00822401 PRESS = 0,00432859
 R-Sq = 99,99% R-Sq(pred) = 99,44% R-Sq(adj) = 99,94%

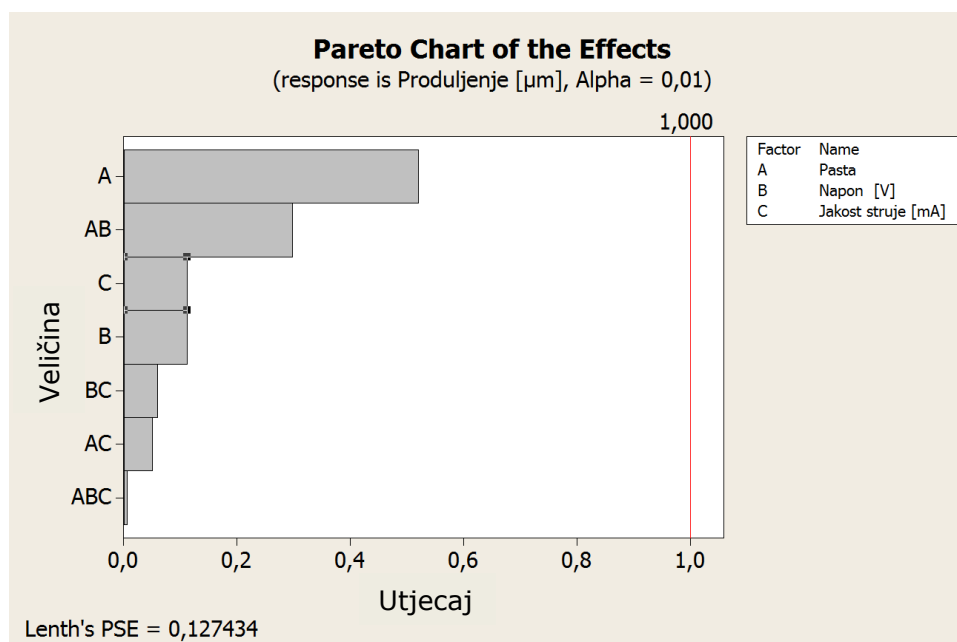
Analysis of Variance for Produljenje [μm] (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F
Main Effects	3	0,591141	0,591141	0,197047	2913,42
Pasta	1	0,541245	0,541245	0,541245	8002,52
Napon [V]	1	0,024888	0,024888	0,024888	367,98
Jakost struje [mA]	1	0,025008	0,025008	0,025008	369,76
2-Way Interactions	3	0,188599	0,188599	0,062866	929,50
Pasta*Napon [V]	1	0,176748	0,176748	0,176748	2613,28
Pasta*Jakost struje [mA]	1	0,005040	0,005040	0,005040	74,51
Napon [V]*Jakost struje [mA]	1	0,006812	0,006812	0,006812	100,71
Residual Error	1	0,000068	0,000068	0,000068	
Total	7	0,779807			

Source	P
Main Effects	0,014
Pasta	0,007
Napon [V]	0,033
Jakost struje [mA]	0,033
2-Way Interactions	0,024
Pasta*Napon [V]	0,012
Pasta*Jakost struje [mA]	0,073
Napon [V]*Jakost struje [mA]	0,063
Residual Error	
Total	

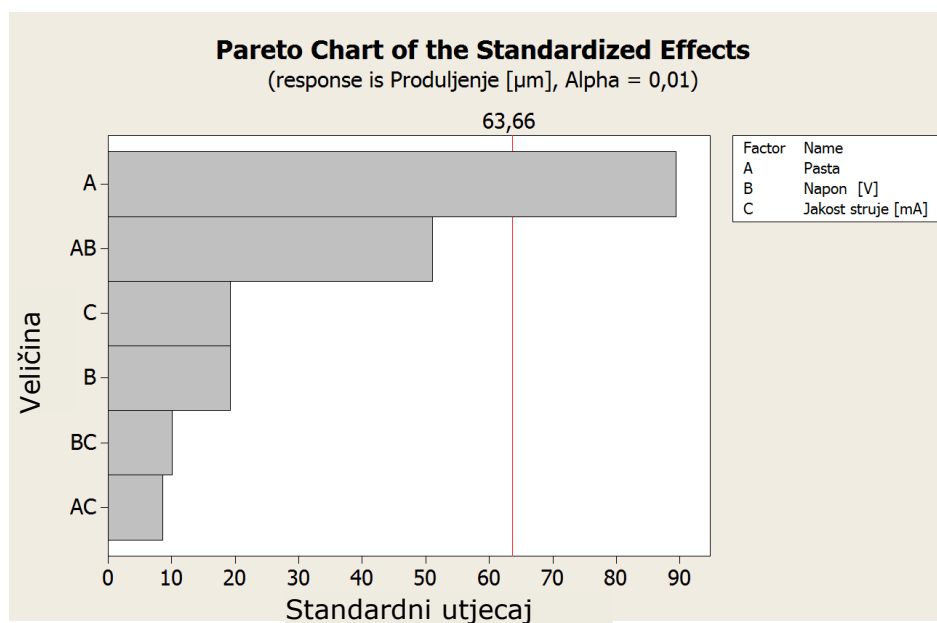
Slika 47: Vrijednosti glavnih utjecaja i međudjelovanja te regresijski koeficijenti

Vrijednosti glavnih utjecaja prikazane su u stupcu 'Effect', a u stupcu 'Coeff' prikazani su regresijski koeficijenti. Pomoću funkcije 'Pareto Chart' dobiven je grafički prikaz efekata na slici 48 iz kojeg je vidljivo da je interakcija između vrste paste, napona i jakosti struje (interakcija ABC) zanemarivo mala.



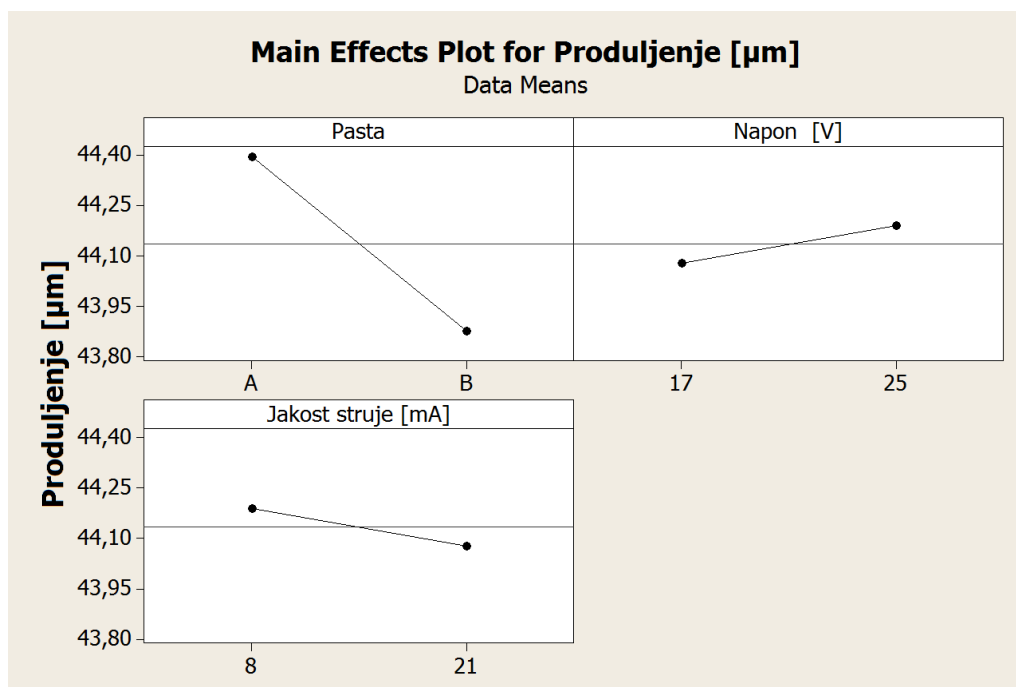
Slika 48: Pareto graf glavnih utjecaja i svih njihovih interakcija

Obzirom na zanemarivo mali iznos ABC interakcije, ona je izuzeta iz pokusa. U dijagramu prikazanom na slici 50 je jasno vidljivo da značajni utjecaj na produljenje piezokermičkog aktuatora jedino ima pasta za metaliziranje.

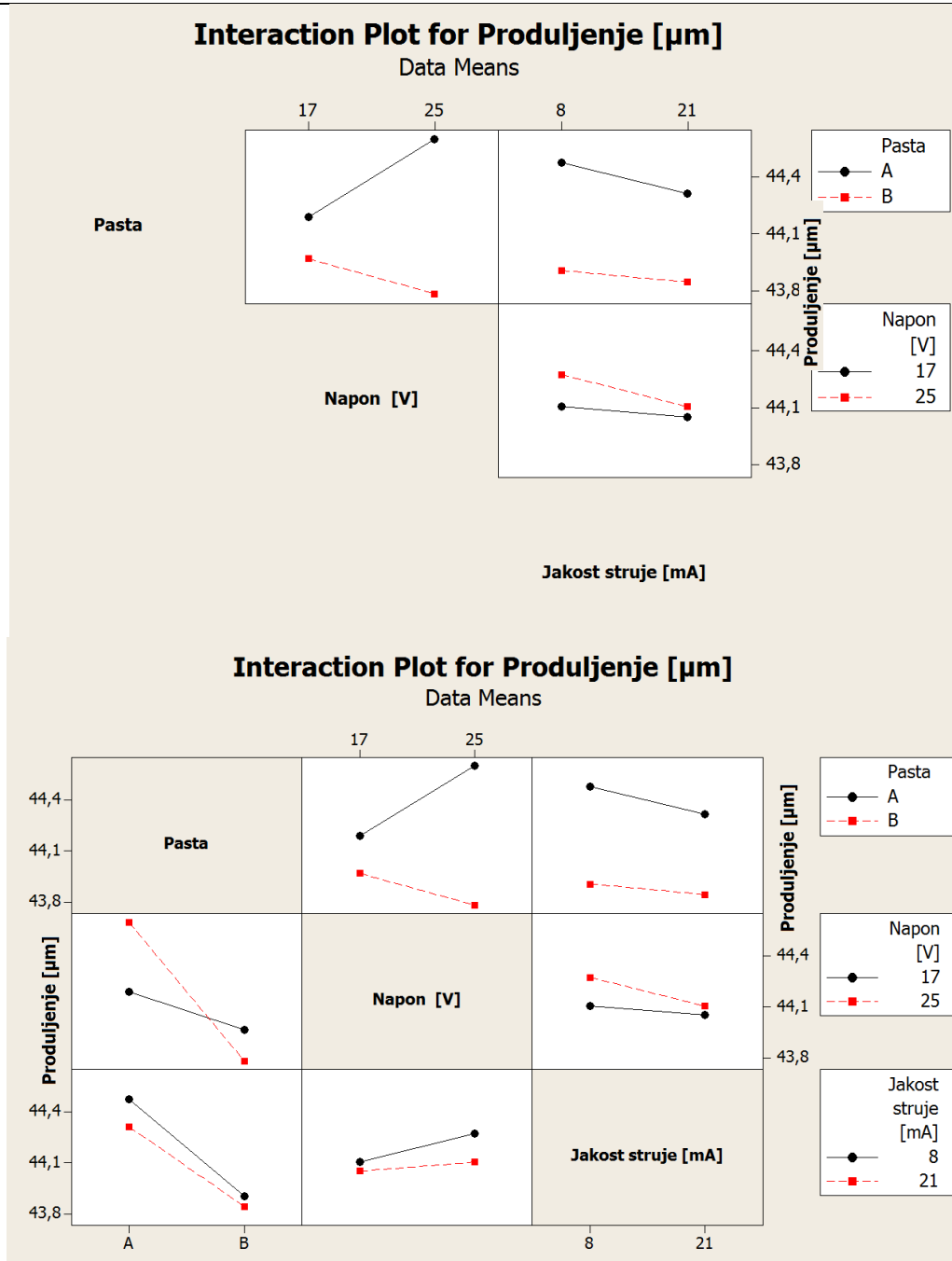


Slika 49: Pareto graf standardnih glavnih utjecaja i njihovih interakcija (bez ABC interakcije)

Premda je prema iznosu produljenja prikazano da vrsta paste za metaliziranje ima najveći utjecaj na vrijednost odziva, interakcija AB koju predstavlja vrsta paste i iznos napona, može se uzeti kao bitan utjecaj u cilju unapređenja i optimiranja proizvodnog procesa. Na slikama 51 i 52 su prikazani dijagrami utjecaja glavnih efekata i njihovih interakcija na iznos produljenja piezokeramičkog aktuatora.



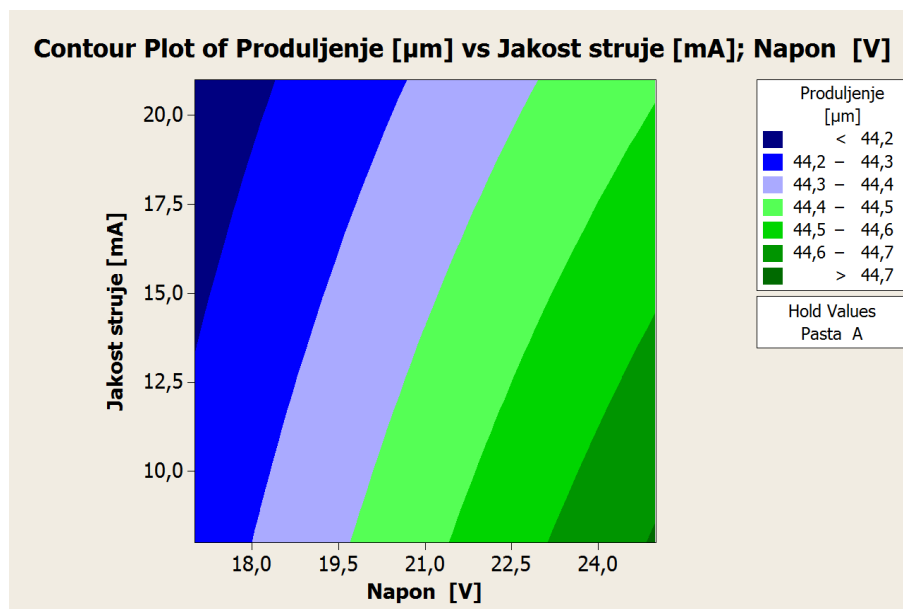
Slika 50: Graf glavnih utjecaja na produljenje piezokeramičkog aktuatora



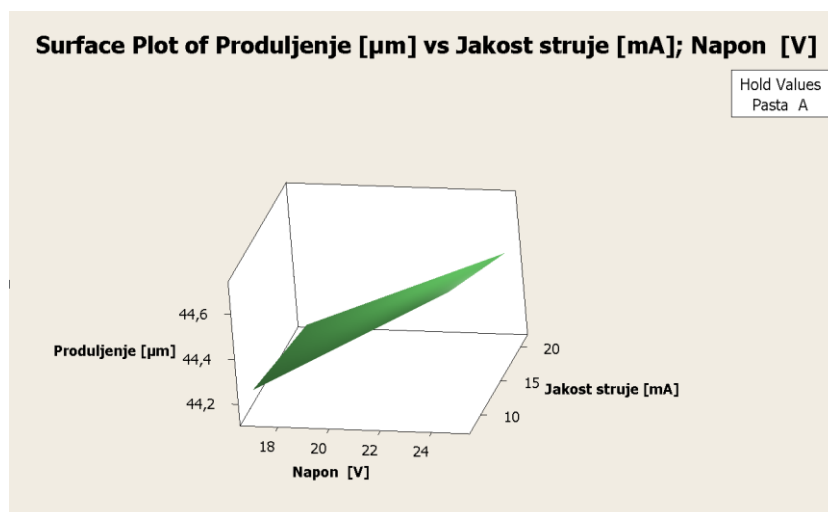
Slika 51: Graf interaktivnih utjecaja na produljenje piezokeramičkog aktuatora

Iz gornjih prikaza je vidljivo je da su kod međudjelovanja AC i BC linije utjecaja gotovo paralelne iz čega se zaključuje da ta međudjelovanja nisu značajna za razliku produljenja aktuatora, dok se kod međudjelovanja AB zaključuje suprotno. Preko regresijskog modela uz pomoć Minitab 16 dobiveni su trodimenzionalni prikazi.

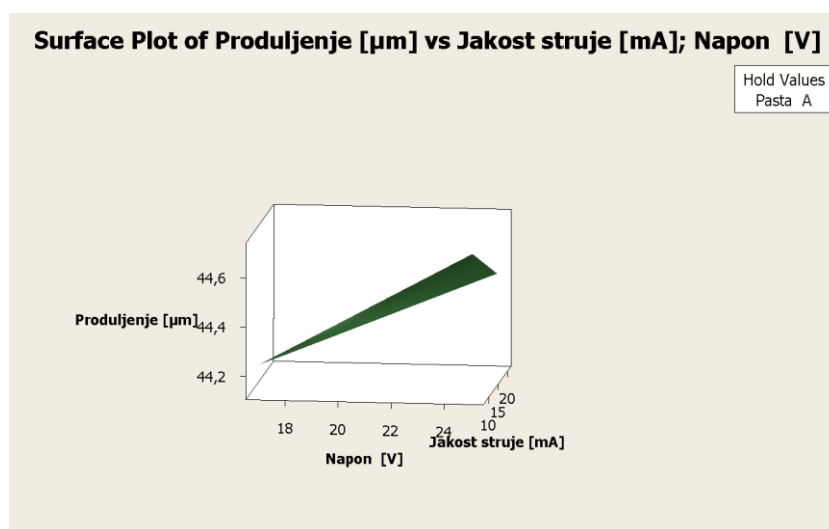
Takvi prikazi se nazivaju grafovi odzivne površine kao i konturne linije konstantnih odziva i olakšavaju interpretaciju podataka. Grafovi za pastu A su prikazani na slikama 53 do 55.



Slika 52: Dijagram konturnih linija za pastu A

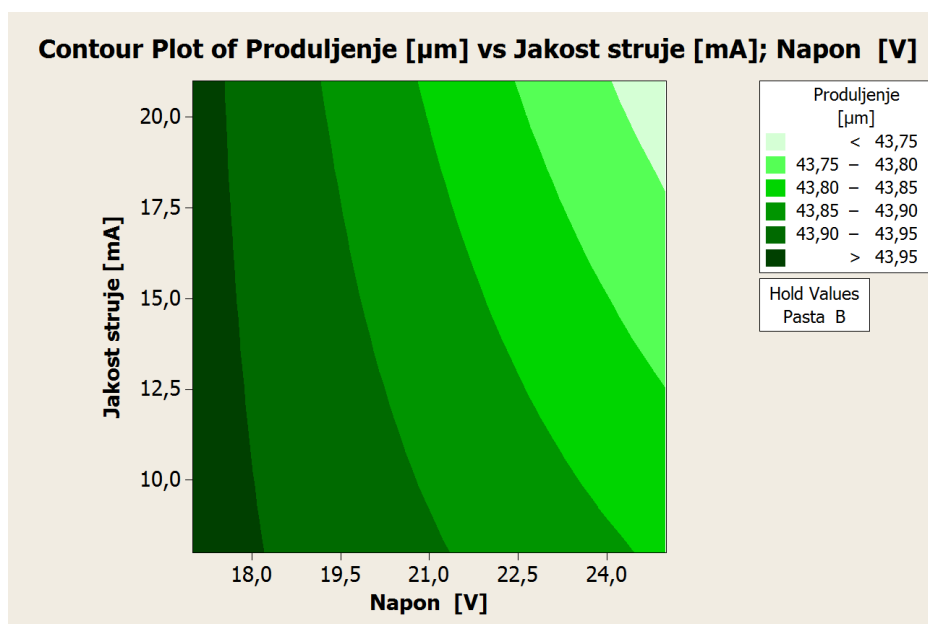


Slika 53: Graf odzivne površine za pastu A (1)

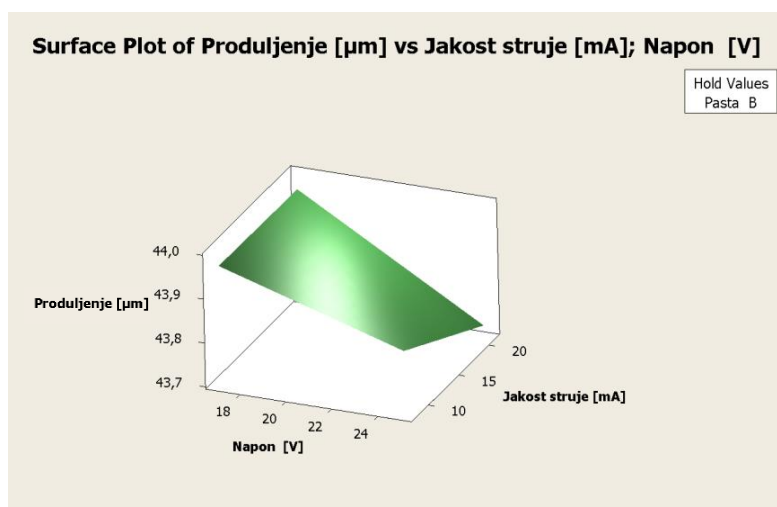


Slika 54: Graf odzivne površine za pastu A (2)

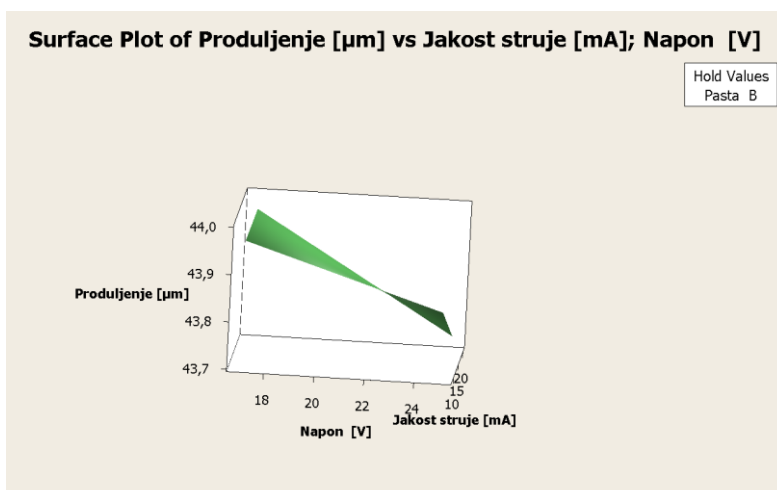
Iz grafa konturnih linija i grafova odzivne površine je moguće zaključiti da pasta A postiže najveće vrijednosti produljenja porastom iznosa napona i smanjenjem iznosa jakosti struje. Naravno, ovaj eksperimentalni dizajn je izrađen unutar postavljenih granica mjerenih veličina i ukoliko bi se željelo provjeriti maksimalno produljenje, bilo bi potrebno proširiti raspon minimalnih i maksimalnih iznosa napona i jakosti struje. Točnije, nije moguće ustvrditi daljnji rast vrijednosti produljenja samo na osnovi podataka kojima je izrađen ovaj eksperimentalni dizajn. Grafovi odzivne površine i konturnih linija konstantnih odziva za pastu B su prikazani na slikama 56, 57, 58.



Slika 55: Dijagram konturnih linija za pastu B



Slika 56: Graf odzivne površine za pastu B (1)



Slika 57: Graf odzivne površine za pastu B (2)

Suprotno pasti A, piezokeramički aktuator koji koristi pastu B kao sredstvo metalizacije, ima najviše vrijednosti produljenja u uvjetima smanjenog iznosa napona i povećanog iznosa jakosti struje. Prema ovom dizajnu, proces proizvodnje uz korištenje paste B je moguć, ali uz optimizaciju parametara jakosti struje i napona prilikom toplinske polarizacije. Uz sve to, izuzetno bitno za napomenuti je i da postizanje najviših vrijednosti produljenja aktuatora, a time i kapaciteta istoga je ostvareno korištenjem paste A.

8. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja moguće je zaključiti sljedeće:

- Nije moguća potpuna polarizacija piezokeramičkog aktuatora metaliziranog jeftinijom zamjenskom pastom što u konačnici utječe na pozitivne vrijednosti produljenja aktuatora koje su nešto niže od onih koje se postižu metalizacijom skupljom pastom na bazi srebra i paladija.
- Istovremena interakcija sve tri utjecajne veličine (vrsta paste, napona, jakosti struje) zanemarivo malo utječe na produljenje piezokeramičkog aktuatora.
- Najveći utjecaj na produljenje ima vrsta paste za metaliziranje.
- Velik utjecaj također ima i odabir paste i iznosa napona polariziranja što se može se uzeti kao bitan čimbenik u cilju unapređenja i optimiranja proizvodnog procesa.
- Najveće vrijednosti produljenja aktuatora metaliziranog pastom srebra i paladija postižu se porastom iznosa napona i smanjenjem jakosti struje dok su za metalizaciju zamjenskom pastom najviši iznosi produljenja zabilježeni pri nižim vrijednostima napona i povećanoj jakosti struje što upućuje na potrebu optimiranja parametara toplinske polarizacije ukoliko se želi pojeftiniti tehnološki proces proizvodnje piezokeramičkih aktuatora.

9. LITERATURA

- [1] Đerek, V., Seminar iz opće fizike III, Piezoelektrični efekt, listopad 2002.
- [2] Filetin, T., Kramer, I., Tehnička keramika, Hrv. društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.,
- [3] Aleksandar Halavanja: Završni rad, FSB, 2010
http://repositorij.fsb.hr/867/1/08_02_2010_Aleksandar_Halavanja_Završni_rad.pdf,
[13.9.2016.]
- [4] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1431337808-0-piezokeramike.pdf,
[14.9.2016.]
- [5] https://www.pfst.unist.hr/~ivujovic/stare_stranice/ppt/pred04.ppt, [14.9.2016.]
- [6] Alan Štimac: Magistarski rad,
https://www.fer.unizg.hr/download/repository/KF-906_Alan_Stimac_magistarski_rad_2.pdf, [14.9.2016.]
- [7] Piezoelektrični pretvarači i senzori, <http://documents.tips/documents/piezoelektricni-pretvaraci-i-senzori.html>, [16.9.2016.]
- [8] Čugura: Mjerenja parametara kumulativnog mlaza linijskog linearnog,
<https://www.scribd.com/doc/307414512/%C4%8Cugura-MJERENJA-PARAMETARA-KUMULATIVNOG-MLAZA-LINIJSKOG-LINEARNOG-REZA%C4%8CA-doc>,
[16.9.2016.]
- [9] http://www.os22oktobarsurcin.edu.rs/pdf/2013_09_21%20RPPO_Cacak.pdf, [16.9.2016.]
- [10] M. S. Vijaya, Piezoelectric materials and devices, CRC Press, 2012.
- [11] <http://www.etf.ucg.ac.me/materijal/1381919848aktuatori2013.pdf>, [15.10.2016]
- [12] D.Krstić: Piezoelectric effect for a propose of stehiometric mixture of fuel and air, 1.
Nacionalna konferencija o kvaliteti života, Kragujevac
- [13] <http://people.etf.unsa.ba/~jvelagic/laras/dok/Lekcija11.pdf>, [10.11.2016.]
- [14] Gus Wright, Fundamentals of Medium/Heavy Duty Diesel Engines, Jones & Bartlett Publishers, 2015.

- [15] Skripta: Materijali u elektrotehničkim proizvodima,
https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Skripta_Materijali_u_elektrotehnickim_proizvodima.pdf [3.11.2016.]
- [16] How Piezo Injectors Work, <http://www.dieselhub.com/tech/piezo-injectors.html>
[5.11.2016.]
- [17] Common rail ubrizgavanje, https://hr.bosch-automotive.com/hr/parts_and_accessories_8/motor_and_systems_4/diesel_5/common_rail_injection_5/common_rail_diesel_motorsys_parts [5.11.2016.]
- [18] Marko Topalušić: Diplomski rad, FSB, 2014
http://repozitorij.fsb.hr/2808/1/09_07_2014_Diplomski_rad_Marko_Topalusic.pdf
[10.11.2016.]
- [19] <https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/upload/newsboard> [21.11.2016.]
- [20] Nedeljko Štefanić: Planovi pokusa
https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/poslijediplomski_studij [21.11.2016.]
- [21] Introduction to Using Minitab _ Statistics,
<https://onlinecourses.science.psu.edu/statprogram/minitab> [25.11.2016.]