Erozija česticama mikrovalno sintetirane kompozitne aluminij oksidne - cirkonij oksidne keramike

Degiacinto, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:062144

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dario Degiacinto

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec, dipl. ing.

Student:

Dario Degiacinto

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem asistentici Ivani Bunjan, stručnoj suradnici Rei Veseli te asistentu Milanu Vukšiću na pruženoj pomoći, savjetima i susretljivosti tijekom izrade ovog završnog rada.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2016-06-6000 *Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije* (WECOR).

Dario Degiacinto

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala i mehatronika i robotika

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dario Degiacinto** Mat. br.: 0035205769

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Erozija česticama mikrovalno sinterirane kompozitne aluminij oksidne - cirkonij oksidne keramike**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Particle erosion of microwave sintered zirconia-alumina composite ceramics**

Opis zadatka:

Sinteriranje je najvažniji postupak u proizvodnji dijelova od tehničke keramike. Tijekom ovog postupka dolazi do spajanja čestica praha reakcijama u čvrstom stanju za što su potrebne visoke temperature. Mikrovalno sinteriranje može se koristiti za ugrijavanje različitih materijala pri čemu se koriste mikrovalovi, tj. elektromagnetski valovi čija je frekvencija u rasponu od 300 MHz do 300 GHz.
U ovom radu je potrebno:
1) Navesti primjenu i svojstva kompozitne aluminij oksidne - cirkonij oksidne keramike.
2) Opisati postupak mikrovalnog sinteriranja.
3) Izraditi uzorke mikrovalno sinterirane kompozitne keramike s različitim udjelima cirkonijevog oksida.
4) Ispitati otpornost na eroziju česticama uzoraka kompozitne keramike.
5) Analizirati rezultate i dati zaključak.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
28. studenog 2019.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. KERAMIKA 2
2.1. Podjela keramike 2
2.2. Svojstva tehničke keramike 5
2.3. Aluminijeva oksidna keramika 8
2.4. Cirkonijeva oksidna keramika 9
2.5. Kompozitna keramika 10
2.6. Aluminijeva oksidna keramika ojačana cirkonijevim oksidom 12
3. POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE 14
3.1. Sirovine i aditivi 15
3.2. Priprava mase 15
3.3. Oblikovanje 15
3.3.1. Suho prešanje 16
3.3.2. Izostatičko prešanje 17
3.3.3. Mokro (vlažno) prešanje 17
3.3.4. Ekstrudiranje 17
3.3.5. Injekcijsko lijevanje (prešanje) 18
3.3.6. Suspenzijsko lijevanje 18
3.3.7. Lijevanje folija 19
3.4. Sinteriranje 21
3.4.1. Konvencionalno sinteriranje 22
3.4.2. Sinteriranje plazmom 23
3.4.3. Mikrovalno sinteriranje 24
3.4.3.1. Usporedba s konvencionalnim sinteriranjem 24
3.4.4. Hibridno mikrovalno sinteriranje 26
3.5. Završna obrada 27
4. TRIBOLOGIJA 28
4.1. Mehanizmi trošenja 28
4.1.1. Abrazija 28
4.1.2. Adhezija 30
4.1.3. Umor površine 31
4.1.4. Tribokorozija 31
4.2. Procesi trošenja 32
4.2.1. Klizno trošenje 33
4.2.2. Kotrljajuće trošenje 34

4.2.3. Udarno trošenje 35
4.2.4. Izjedanje 35
4.2.5. Abrazijsko trošenje 37
4.2.6. Erozija česticama 38
4.2.7. Erozija kapljevinom 39
4.2.8. Kavitacijska erozija 40
5. EKSPERIMENTALNI DIO 42
5.1. Izrada uzoraka 42
5.1.1. Postupak izrade uzoraka 42
5.2. Tribološko ispitivanje 45
5.3. Rezultati i analiza dobivenih vrijednosti 47
6. ZAKLJUČAK 49
LITERATURA 50
PRILOZI 52

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema primjeni [1] 2
Slika 2. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [1] 3
Slika 3. Shematski prikaz predstavnika skupine jednokomponentnih sustava [1] 3
Slika 4. Shematski prikaz predstavnika višekomponentnih sustava [1] 4
Slika 5. Shematski prikaz predstavnika neoksidne keramike [1] 4
Slika 6. Područja vrijednosti tvrdoća i savojne čvrstoće pojedinih keramika [1] 5
Slika 7. Razdioba čvrstoće keramike i metala [1] 6
Slika 8. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće odabranih materijala [1] 6
Slika 9. Orijentacijska područja toplinske rastezljivosti i toplinske vodljivosti odabranih materijala [1] 7
Slika 10. Shematski prikaz nanokompozita [3] 11
Slika 11. Postupak proizvodnje keramike [1] 14
Slika 12. Postupci oblikovanja tehničke keramike [8] 16
Slika 13. Jednoosno suho prešanje, jednostrano i dvostrano, s područjima različitog zgušnjavanja [1] 16
Slika 14. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [8] 17
Slika 15. Ekstrudiranje [8] 17
Slika 16. Injekcijsko prešanje [9] 18
Slika 17. Postupak suspenzijskog lijevanja [10] 18
Slika 18. Postupak lijevanja folija [11] 19
Slika 19. Shematski prikaz principa sinteriranja 21
Slika 20. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1] 23
Slika 21. Shematski prikaz sinteriranja plazmom [14] 23
Slika 22. Shematski prikaz konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja [15] 24
Slika 23. Usporedba sinteriranja u konvencionalnoj peći i mikrovalnog sinteriranja [17] 25
Slika 24. Jedinični događaj abrazije [21] 28
Slika 25. Abrazija u dodiru dva tijela (a) i tri tijela (b) [21] 29
Slika 26. Shematski prikaz mikromehanizama trošenja materijala [21] 30
Slika 27. Jedinični događaj adhezije [21] 30
Slika 28. Jedinični događaj umora površine [21] 31
Slika 29. Jedinični događaj tribokorozije [21] 32
Slika 30. Shema tribosustava kod kliznog trošenja [21] 33
Slika 31. Shema tribosustava kod kotrljajućeg trošenja [21] 34
Slika 32. Shematski prikaz tribosustava kod udarnog trošenja [21] 35
Slika 33. Shematski prikaz tribosustava kod izjedanja [21] 36
Slika 34. Shematski prikaz tribosustava kod abrazijskog trošenja [21] 37
Slika 35. Shematski prikaz tribosustava kod erozije česticama [21] 38
Slika 36. Jedinični događaj sudara čestice s trošenom površinom [21] 39
Slika 37. Shematski prikaz tribosustava kod erozije kapljevinom [21] 40
Slika 38. Shema tribosustava kod kavitacije [21] 40
Slika 39. Keramička suspenzija 42
Slika 40. Planetarni kuglični mlin 43
Slika 41. Gipsani kalup 43
Slika 42. Peć za hibridno mikrovalno sinteriranje 44
Slika 43. Komora unutar peći 44
Slika 44. Brušeni uzorak 45
Slika 45. Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju česticama 45
Slika 46. Shematski prikaz ispitivanja [3] 46

Slika 47. Vage korištene pri ispitivanju 46
Slika 48. Graf trošenja pojedinih uzoraka 47

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba nekih svojstava keramike, metala i polimera [2] 8

Tablica 2. Primjeri primjene aluminijeve oksidne keramike [1] 9

Tablica 3. Primjeri primjene cirkonijeve oksidne keramike [1] 10

Tablica 4. Usporedba svojstava aluminijeva oksida, cirkonijevog oksida i aluminijevog oksida ojačanog cirkonijevim oksidom [4],[5],[6] 12

Tablica 5. Prednosti i nedostaci postupaka oblikovanja tehničke keramike [1] 20

Tablica 6. Mikrostruktura s obzirom na željena svojstva [12] 22

Tablica 7. Usporedba karakteristika konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja [15] 25

Tablica 8. Postupci obrade tehničke keramike [1] 27

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	GPa	Modul elastičnosti
F	N	Sila
F_N	N	Normalna komponenta sile
F_T	N	Tangencijalna komponenta sile
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
HV_{10}	-	Tvrdoća po Vickersu (opterećenje 98,1 N)
K_{IC}	$MPa \cdot m^{1/2}$	Lomna žilavost
OKS	-	Otpornost oksidaciji
R	Ω	Električna otpornost
REZ	-	Rezljivost
R_m	MPa	Vlačna čvrstoća
R_{mK}	MPa	Srednja čvrstoća keramike
R_{mM}	MPa	Srednja čvrstoća metala
R_{ms}	MPa	Savojna čvrstoća
R_{mt}	MPa	Tlačna čvrstoća
T_{maks}	°C	Maksimalna radna temperatura
v	m/s	Brzina
Δm	mg	Gubitak mase kod trošenja
α	K^{-1}	Toplinska rastezljivost
λ	W/m·K	Toplinska vodljivost
ρ	g/cm^3	Gustoća
ρ/ρ_s	%	Relativna gustoća
θ	°C	Temperatura sinteriranja
ω	m/s	Kutna brzina

SAŽETAK

U ovom radu opisane su podjele i svojstva tehničke keramike, dan je pregled postupaka izrade tehničke keramike, objašnjeni su mehanizmi trošenja materijala te je provedeno ispitivanje otpornosti mikrovalno sinterirane kompozitne aluminijeve oksidne keramike ojačane cirkonijevim oksidom na eroziju česticama silicijeva karbida. Napravljena su tri uzorka s različitim udjelima cirkonijeva oksida i nakon ispitivanja uspoređen je gubitak mase za tri različita kuta trošenja.

Ključne riječi: tehnička keramika, trošenje, aluminijev oksid, cirkonijev oksid, erozija česticama, silicijev karbid, mikrovalno sinteriranje

SUMMARY

This thesis describes the subdivisions and properties of technical ceramics, provides an overview of technical ceramics' fabrication processes, explains the wear mechanisms of the material, and tests the resistance of microwave sintered composite aluminum oxide ceramics reinforced with zirconium oxide to particle erosion by silicon carbide particles. Three samples were made, each with different proportions of zirconium oxide and the loss of mass was compared for three different wear angles after the testing.

Key words: technical ceramics, wear, aluminium oxide, zirconium oxide, particle erosion, silicon carbide, microwave sintering

1. UVOD

Tehnička keramika široko je rasprostranjena u primjeni zahvaljujući svojim izvrsnim mehaničkim i toplinskim svojstvima. Na svojstva keramike znatno utječe postupak izrade. Korištenjem jedne vrste keramike kao matrice i druge kao ojačala dobiva se nova, kompozitna keramika s drugačijim, često boljim svojstvima od njezinih konstituenata. Jedno od svojstava koje se na taj način može poboljšati je otpornost na trošenje.

Trošenje materijala tijekom eksploatacije negativna je pojava koja može imati značajne posljedice te može nastati na mnogo načina. Iako je trošenje materijala neizbježno, pravilnim izborom materijala ta brzina trošenja može se usporiti. U ovom radu opisane su podjele i svojstva tehničke keramike, dan je pregled postupaka izrade tehničke keramike, objašnjeni su mehanizmi trošenja materijala te je provedeno ispitivanje otpornosti mikrovalno sinterirane kompozitne aluminijeve oksidne keramike ojačane cirkonijevim oksidom na eroziju česticama silicijeva karbida.

2. KERAMIKA

Keramika je naziv za anorganske, nemetalne materijale koji su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te svoja specifična svojstva postižu nakon postupka pečenja (sinteriranja) pri visokim temperaturama.

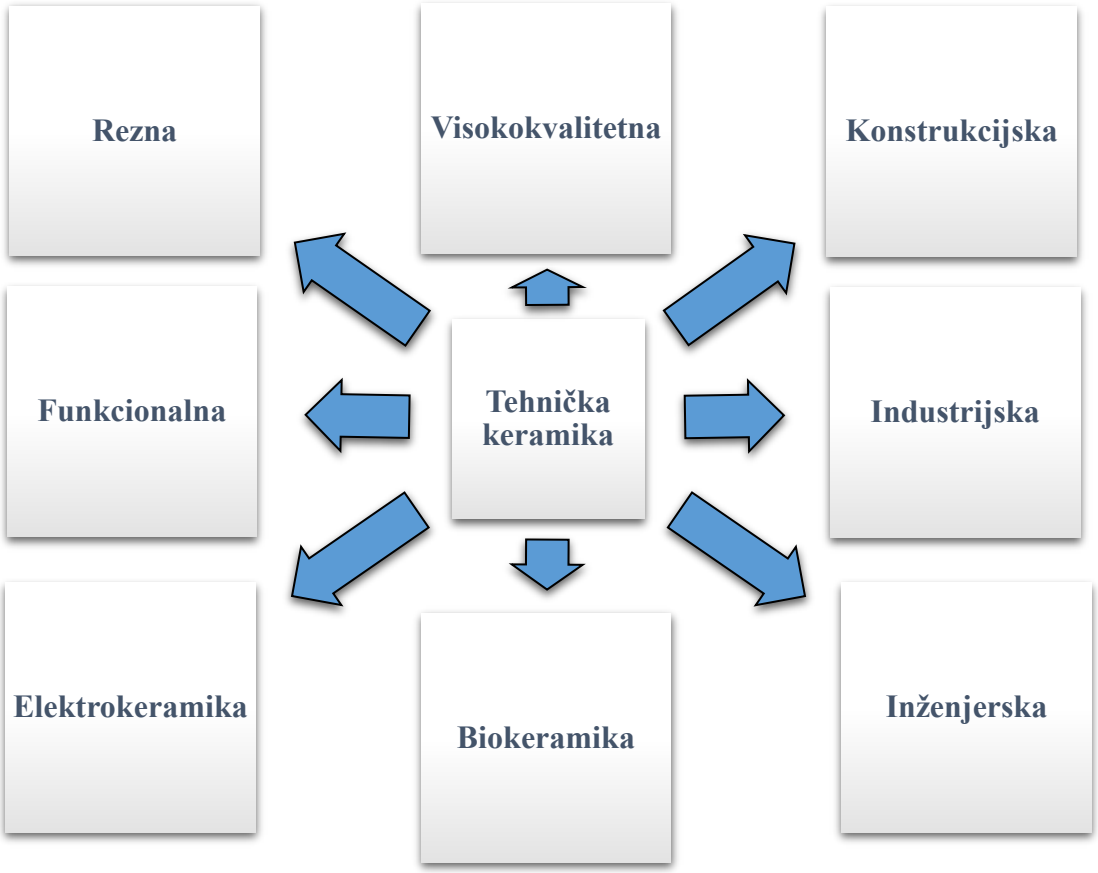
2.1. Podjela keramike

Prema veličini zrna keramika se dijeli na:

Gruba keramika – veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm, koristi se za opeke i druge konvencionalne vatrostalne materijale.

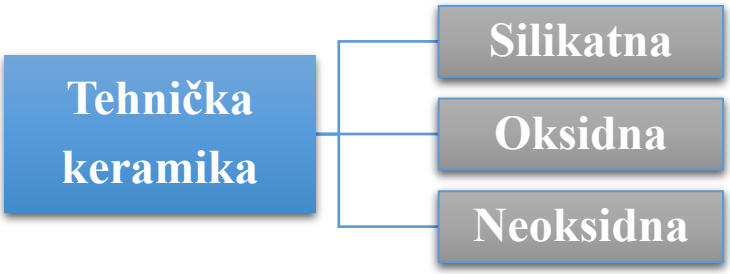
Fina keramika – veličina zrna manja od 0,1 mm, tu spadaju tehnička keramika, keramika za fino posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice te brusna sredstva na keramičkoj osnovi.

Prema primjeni tehnička keramika dijeli se na [1]:



Slika 1. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema primjeni [1]

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika dijeli se na:



Slika 2. Shematski prikaz podjele tehničke keramike prema kemijskom sastavu [1]

Silikatna keramika najstarija je vrsta keramike. U nju se ubrajaju porculan, steatit, kordijerit i mulit. Bitno je jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Primjenjuje se u termotehnici, mjernoj i regulacijskog tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

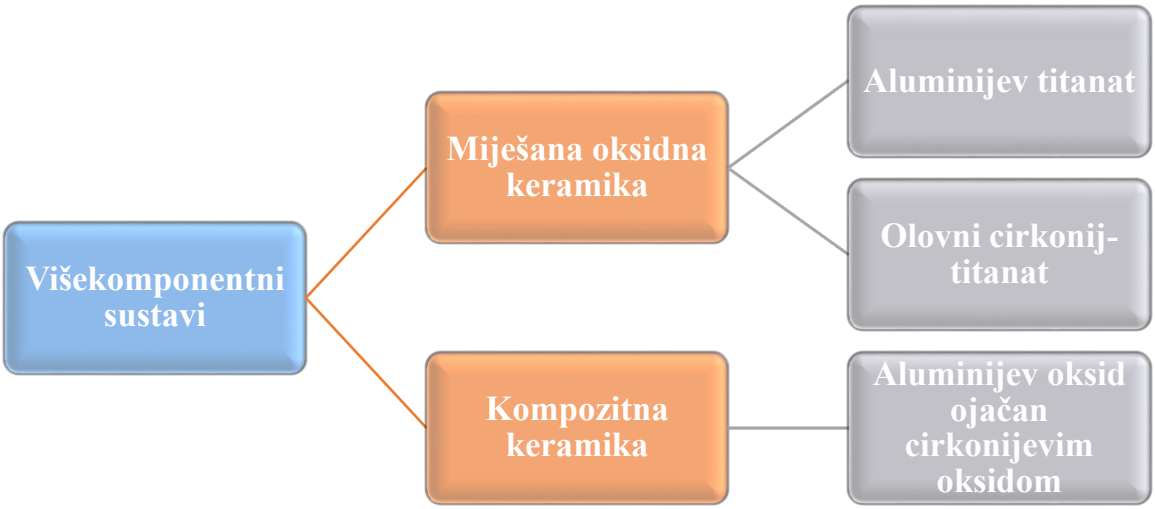
Oksidna keramika podrazumijeva materijale koji se uglavnom sastoje od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida te imaju izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine su proizvedene sintetičkim načinom i imaju velik stupanj čistoće.

Neki predstavnici skupine jednokomponentnih sustava su [1]:



Slika 3. Shematski prikaz predstavnika skupine jednokomponentnih sustava [1]

Predstavnici višekomponentnih sustava:



Slika 4. Shematski prikaz predstavnika višekomponentnih sustava [1]

Oksidna keramika primjenjuje se u elektrotehnici i elektronici, vrlo često i kao konstrukcijska keramika te za neelektrične primjene. Najznačajnija svojstva ove podskupine keramike su lomna žilavost, otpornost na trošenje, visokotemperaturna otpornost te korozijska postojanost.

Neoksidna keramika su materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija, te svaki od tih elemenata daje određeno svojstvo. Primjerice, karbidi posjeduju električnu vodljivost, a nitridi su primjenjivi pri visokim temperaturama zbog velikog udjela kovalentnih veza. Ostala važna svojstva ove podskupine su velik modul elastičnosti, velika čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost na koroziju i trošenje.

Najvažniji predstavnici neoksidne keramike su [1]:



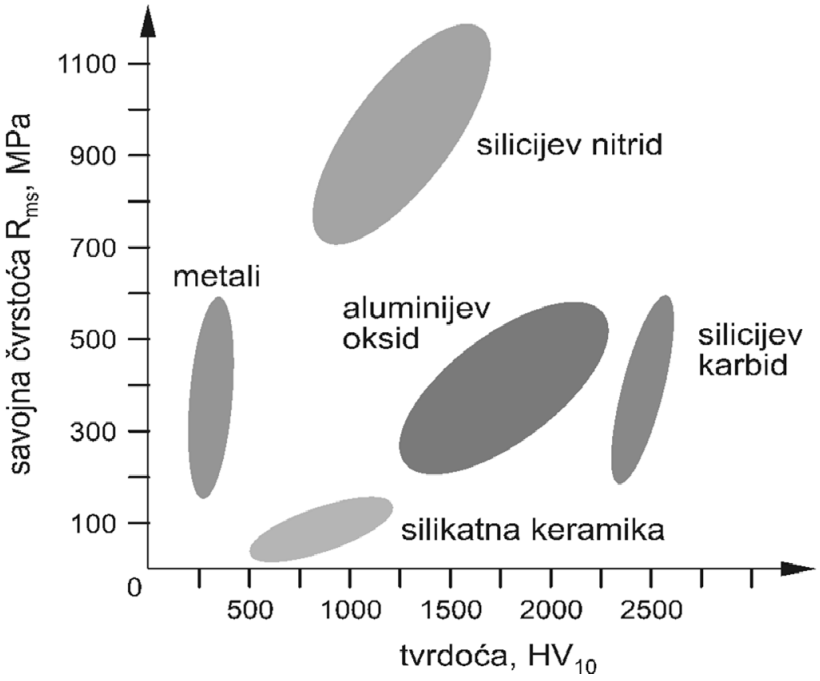
Slika 5. Shematski prikaz predstavnika neoksidne keramike [1]

2.2. Svojstva tehničke keramike

Primjene keramičkih proizvoda temelje se na specifičnim svojstvima koja nisu dostižna drugim materijalima, a to su:

Velika tvrdoća

S četiri puta većom tvrdoćom od nehrđajućeg čelika, tehnička keramika ujedno ima i jako dobru otpornost na trošenje, te je bolje prikladna za tribotehničke situacije.
Nedostatak tog svojstva je slaba mogućnost plastične deformacije i razgradnje koncentracije naprezanja, što rezultira krhkim lomom, bez prethodne najave u materijalu.



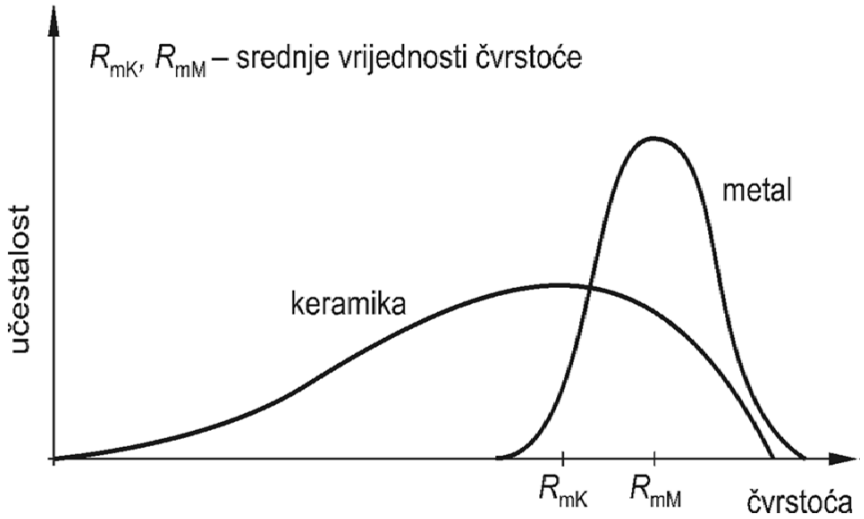
Slika 6. Područja vrijednosti tvrdoća i savojne čvrstoće pojedinih keramika [1]

Velika čvrstoća

Na čvrstoću keramičkih materijala jako utječu sastav, veličina zrna sirovine i dodatnih materijala te uvjeti i postupci proizvodnje. Tehnička keramika odlikuje se vrlo velikom čvrstoćom pri visokim temperaturama, stoga imaju prednost kod upotrebe na visokim radnim temperaturama pred metalnim superlegurama.

Tlačna čvrstoća keramike je 5 do 10 puta veća od savojne, te se zato keramika prvenstveno koristi za tlačna opterećenja.

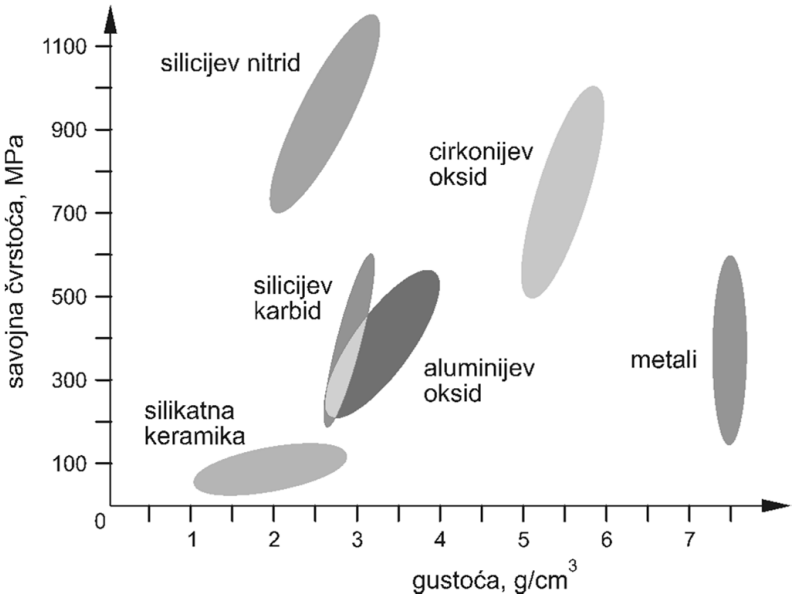
S druge strane, vlačna čvrstoća je vrlo mala, često i do 20 % manja od savojne. Iako se generalno izbjegava vlačno naprezanje keramičkih dijelova, ona se i dalje može primijeniti za izradu nekih vlačno opterećenih dijelova, kao što su izolatori vodova za transport energije visokim naponom [1].



Slika 7. Razdioba čvrstoće keramike i metala [1]

Niska gustoća

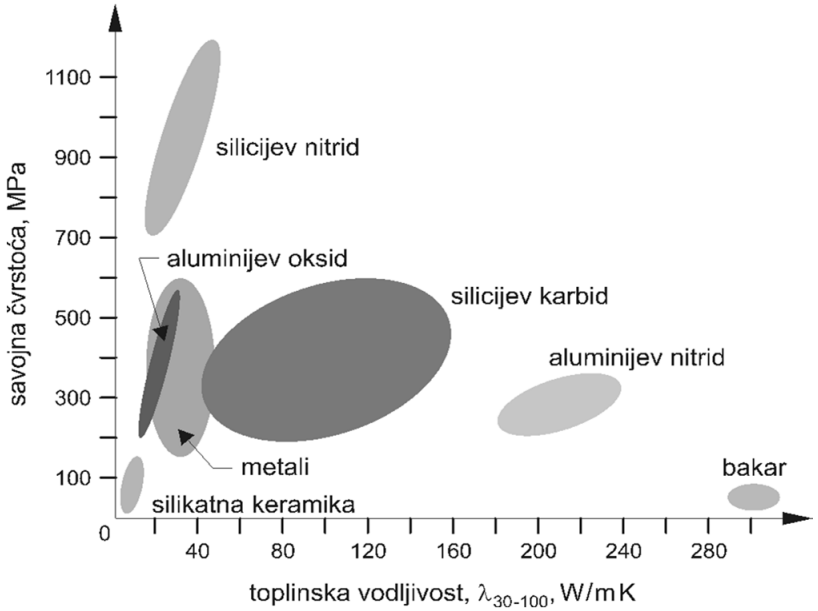
Gustoća keramike iznosi 20 % do čak 70 % gustoće čelika. Prednost ovog svojstva je mogućnost smanjenja mase kod pokretnih dijelova u strojarstvu.



Slika 8. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće odabranih materijala [1]

Izvrstan električni i toplinski izolator

Tehnička keramika se zbog svoje niske toplinske vodljivosti najčešće primjenjuje kao izolator. Izolacijska svojstva mogu se poboljšati povećanjem poroznosti. Materijali poput silicijeva karbida i aluminijeva nitrida su iznimke što se vodljivosti tiče, jer se koriste kao toplinski vodiči [1].



Slika 9. Orijentacijska područja toplinske rastezljivosti i toplinske vodljivosti odabranih materijala [1]

Otpornost na koroziju

Za razliku od metala, keramički materijali smatraju se korozijskim postojanima. Također su kemijski stabilni, što je posljedica njihove mikrostrukture i kemijskog sastava [1].

U tablici 1. navedena su neka svojstva keramike, metala i polimera:

Tablica 1. Usporedba nekih svojstava keramike, metala i polimera [2]

Svojstvo	Keramika	Metali	Polimeri
Gustoća	niska do visoka	niska do visoka	niska
Tvrdoća	visoka	srednja	niska
Čvrstoća	niska	visoka	srednja
Otpornost trošenju	visoka	srednja	niska
Vlačna čvrstoća	niska do srednja	visoka	niska
Tlačna čvrstoća	visoka	srednja do visoka	niska do srednja
Modul elastičnosti	srednji do visoki	nizak do visok	nizak
Dimenzijska stabilnost	visoka	niska do srednja	niska
Toplinska rastezljivost	niska do srednja	srednja do visoka	visoka
Toplinska provodljivost	srednja	srednja do visoka	niska
Otpornost na toplinski umor	niska	srednja do visoka	visoka
Električna otpornost	visoka	niska	visoka
Kemijska otpornost	visoka	niska do srednja	srednja
Otpornost oksidaciji	srednja do visoka	niska	niska
Obradljivost	srednja	niska	srednja

2.3. Aluminijeva oksidna keramika

Najvažniji je materijal iz grupe oksidne keramike, s najširom primjenom. Najznačajnija svojstva aluminijeve oksidne keramike su [1]:

- Velika čvrstoća i tvrdoća,
- Temperaturna stabilnost,
- Visoka gustoća,
- Dobar električni izolator,
- Velika otpornost na abrazijsko trošenje,
- Dobra korozijska postojanost pri višim temperaturama.

Najtvrđa je oksidna keramika [3], što za posljedicu ima da joj je lomna žilavost vrlo niska. U primjenama se najčešće koriste sintetički materijali s udjelom aluminijeva oksida u rasponu od 80 % do 99 % te je također moguće da keramika s istim udjelom oksida, ali od različitih proizvođača, ima različita mehanička svojstva, što je posljedica različitih receptura praha [1].

Zbog vrlo dobrog omjera cijene i kvalitete ova vrsta keramike primjenjuje se u raznim područjima, neka od tih navedena su u tablici 2.:

Tablica 2. Primjeri primjene aluminijeve oksidne keramike [1]

Područje primjene	**Primjeri komponenata**
industrija sanitarija	brtveni elementi
elektrotehnika	izolacijski dijelovi
elektronika	supstrati
strojogradnja i postrojenja	dijelovi otporni na trošenje
kemijska industrija	komponente otporne na koroziju komponente otporne na pare, taljevinu i trosku pri visokim temperaturama filtri
mjerna tehnika	zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
medicina	implantati
visoke temperature	sapnice plamenika nosive cijevi grijača

2.4. Cirkonijeva oksidna keramika

U posljednje vrijeme ova keramika poprima sve veći značaj zbog svojih iznimno povoljnih svojstava, a najvažnija od tih su:

- Velika lomna žilavost,
- Toplinska rastezljivost slična sivim ljevovima,
- Velika savojna i vlačna čvrstoća,
- Visoka gustoća,
- Velika otpornost na trošenje i koroziju,
- Mala toplinska vodljivost,
- Vodljivost kisikovih iona.

Cirkonijev oksid pojavljuje se u monoklinskoj, tetragonskoj i kubičnoj kristalnoj modifikaciji. Da bi se stabilizirala kubična modifikacija, cirkonijevom oksidu dodaju se stabilizatori poput magnezijeva oksida, kalcijeva oksida i itrijevog oksida te se tu razlikuje nekoliko vrsta [1]:

- FSZ – potpuno stabilizirani cirkonijev oksid („fully stabilized zirconia“)
  Zadržava kubičnu visokotemperaturnu strukturu i nakon hlađenja te se ne događa nepovoljna nagla promjena volumena

- PSZ – djelomično stabiliziran cirkonijev oksid („partially stabilized zirconia“)
  Ima veliko tehničko značenje, sadrži grubozrnatu kubične strukturu s tetragonskim fazama koja može ostati metastabilna i pri sobnoj temperaturi, što za posljedicu ima sprječavanje transformacije u monoklinsku fazu i povezano je s povećanjem čvrstoće i žilavosti.

- TZP – polikristalni tetragonski cirkonijev oksid

Zbog vrlo fine, metastabilne tetragonske strukture, ovaj materijal se odlikuje iznimno dobrim mehaničkim svojstvima, s čvrstoćom iznosa većeg od 1500 MPa. Sitnozrnata struktura postiže se primjenom vrlo finih prahova i niže temperature sinteriranja [1].

Primjenjuje se više u elektrotehnici i medicini nego za dijelove konstrukcija i uređaja, a neka od područja primjene navedena su u tablici 3.:

Tablica 3. Primjeri primjene cirkonijeve oksidne keramike [1]

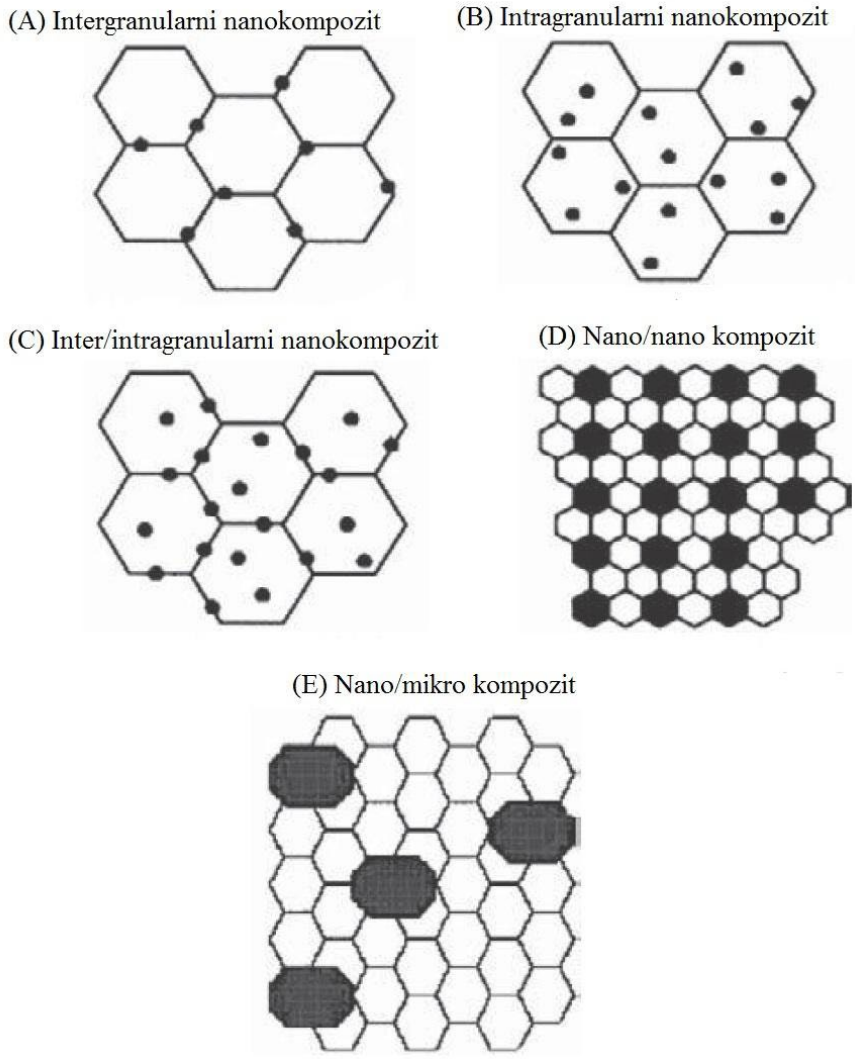
Područje primjene	**Primjeri komponenata**
obrada odvajanjem čestica	oštrice za rezanje čvrstih i tvrdih materijala, abraziv i prah za poliranje (manje kvalitetan ZrO_2)
obrada deformiranjem	žigovi
nuklearna postrojenja	obloga gorivih elemenata u nuklearnom reaktoru, inertna matrica za uništavanje viška plutonija, skladištenje nuklearnog otpada
strojogradnja i postrojenja	dijelovi ventila, dijelovi pumpi za kemikalije i otpadne vode, ležajevi
tekstilna industrija	vodilice konca
medicina	koštani i zubni implantati (umjetni zubi; umjetni kuk, koljeno i sl.)
visoke temperature	vatrootporne obloge u raznim postrojenjima (peći, ložišta), dijelovi ventila u ljevaonicama, toplinski izolatori
elektronika / elektrotehnika	čvrsti elektroliti, senzori kisika, gorivi članci

2.5. Kompozitna keramika

Kompoziti su materijali nastali spajanjem više komponenti u cilju dobivanja materijala potpuno novih i poboljšanih svojstava. Cilj je iskorištavanje prednosti i smanjivanje nedostataka koje bi te komponente imale zasebno. Kompozit se sastoji od matrice i ojačala. Keramički se materijali često upotrebljavaju kao ojačanje pri izradi kompozita. Oni kompoziti kod kojih keramika ima funkciju matrice nazivaju se kompoziti s keramičkom matricom ili CMC, prema engl. nazivu „ceramics matrix composite“. Keramički kompoziti su do sada vrlo usko orijentirani. Na primjer, CMC se primjenjuje u vrlo posebnim okolnostima gdje se može iskoristiti svojstvo izdržavanja visokih temperatura. Također veliku primjenu nalaze u zrakoplovstvu [3].

Danas se posebna pažnja pridaje različitim vrstama nanostrukturiranih materijala – materijalima čija su kristalna zrna manja od 100 nm – pa tako i nanostrukturiranim kompozitima. Nanokompozit je kompozitni materijal u kojem barem jedna fazna domena ima bar jednu dimenziju reda veličine nanometra. Sinteza nanokompozita zahtijeva kontrolu difuzije prilagodbom parametara proizvodnog procesa.

Prema svojoj strukturi, nanokompoziti se mogu podijeliti u pet skupina:



Slika 10. Shematski prikaz nanokompozita [3]

Osnovna razlika između navedenih vrsta nanokompozita je u rasporedu konstituenata tj. u načinu kako se čestice ojačala ugrađuju u matricu osnovnog materijala [3]:

a) intergranularni (međuzrnati) nanokompoziti: zrna ojačala nanoveličine izlučena su po granicama zrna matrice

b) intragranularni (unutarzrnati) nanokompoziti: zrna ojačala nanoveličine nalaze se unutar zrna materijala matrice

c) hibridni ili mješoviti inter/intragranularni nanokompoziti: nanofaza ojačala pojavljuje se unutar zrna druge faze, kao i po granicama zrna

d) nano/nano kompoziti: obje su faze nanometarskih veličina i disperzirane su jedna u drugoj

e) nano/mikro kompoziti: granični slučaj – zrna matrice su manje veličine od zrna ojačala

2.6. Aluminijeva oksidna keramika ojačana cirkonijevim oksidom

U praksi se za ovaj materijal najčešće koristi naziv ZTA („zirconia toughened alumina“). Prednost aluminijevog oksida je njegova relativno niska cijena, dok je najveći nedostatak vrlo niska lomna žilavost. S druge strane, cirkonijev oksid je relativno žilav ali zato vrlo skup materijal. Korištenjem praha cirkonijevog oksida za ojačavanje aluminijevog oksida dobivaju se nova svojstva koja najviše ovise o međusobnom omjeru udjela aluminija i cirkonija, ali i o vođenju procesa izrade, odnosno mehanizmu transformacijskog očvrsnuća. Korištenjem relativno malog volumnog udjela cirkonijeva oksida (10 % - 20 %) poboljšavaju se:

- Savojna čvrstoća,
- Lomna žilavost K_{IC},
- Modul elastičnosti,
- Toplinska rastezljivost.

Ukoliko se koristi veći udio cirkonijeva oksida može se postići stvaranje pločica u strukturi, što pridonosi poboljšanju svojstava materijala te su dobivena svojstva poput savojne čvrstoće, modula elastičnosti i toplinskih svojstava bolja u odnosu na Y-TZP materijale [1].

U tablici 4. su za usporedbu navedena neka svojstva 95 % čistog aluminijevog oksida, itrijevim oksidom stabiliziranog polikristalnog cirkonijevog oksida (Y-TZP 4000) i ZTA s 20 % udjela cirkonijeva oksida.

Tablica 4. Usporedba svojstava aluminijeva oksida, cirkonijevog oksida i aluminijevog oksida ojačanog cirkonijevim oksidom [4],[5],[6]

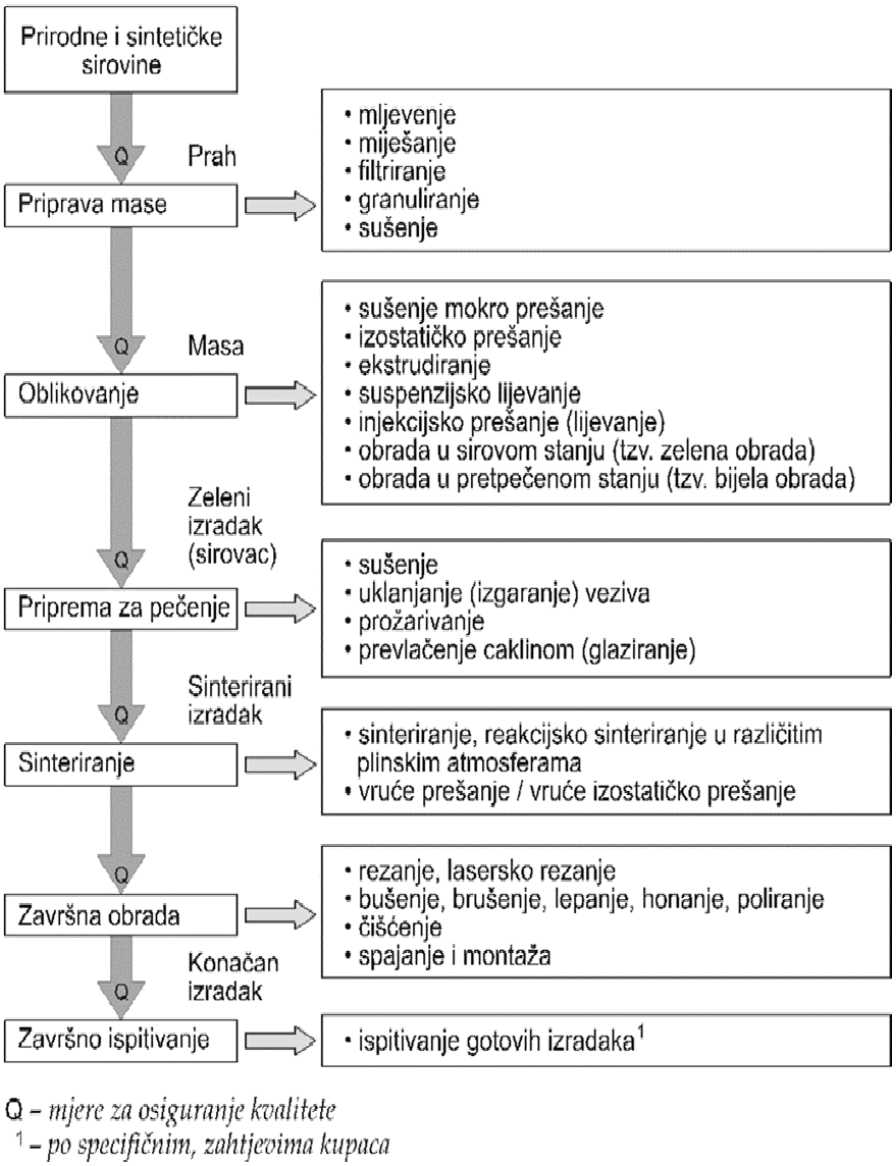
Svojstvo	**Al_2O_3 (95 %)**	**Y-TZP 4000**	**ZTA-20**
Gustoća, g/cm^3	3,65	6,07	4,30
Tvrdoća HV	11,5	12,5	14,4
Lomna žilavost, MPa·m$^{1/2}$	3 - 4	10	6
Savojna čvrstoća, MPa	310	1380	621
Vlačna čvrstoća, MPa	151	690	350
Tlačna čvrstoća, MPa	1827	2485	2758
Modul elastičnosti, GPa	303	210	338
Maksimalna radna temperatura, °C	1650	500	1500
Toplinska provodnost, W/m·K	19	2,2	24

Ojačani aluminijev oksid koristi se u uvjetima gdje su potrebna svojstva povećane čvrstoće, tvrdoće i otpornosti na trošenje. Neki primjeri su [7]:

- zubni implantati,
- rezne oštrice,
- za izradu izolacijskih dijelova elektrokirurških uređaja koji koriste visoku frekvenciju za rezanje tkiva,
- brtve ventila,
- slojevi neprobojnih prsluka,
- dijelovi pumpi,
- senzori kisika,
- razni ulošci koji se ugrađuju u ljudsko tijelo,
- dijelovi proteza potkoljenica, stopala, ruku,
- dijelovi umjetnih zglobova koljena ili kuka koji se ugrađuju u tijelo i trebaju biti netoksični.

3. POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE

Na temeljna svojstva keramičkih materijala utječe se odabirom sirovine i postupka proizvodnje. Vrsta praha, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava proizvoda [1].



Slika 11. Postupak proizvodnje keramike [1]

3.1. Sirovine i aditivi

Osnovni zahtjevi proizvodnje, kao i troškovno najpovoljniji postupci proizvodnje, određuju odabir sirovine prema vrsti, čistoći, veličini zrna, specifičnoj površini, kao i daljnja pomoćna sredstva (aditive):

- (anorganska) pomoćna sredstva za sinteriranje i (uglavnom organska) pomoćna sredstva za oblikovanje,
- sredstva za tečenje,
- plastifikatori
- očvršćivači.

Aditivi imaju sličnu važnost kao i sama sirovina.

3.2. Priprava mase

Za pripravu mase postoje dvije mogućnosti:

a) Proizvođači keramike dobivaju sirovine i sami poduzimaju daljnje korake priprave. Za različite postupke oblikovanja moraju se pripraviti specifične završne mase:

   - suspenzije – za lijevanje,
   - granulati – za prešanje,
   - keramička „tijesta“ (oblikovljive mase) – za ekstrudiranje.

b) Proizvođači keramike dobivaju pripravljene mase i počinju s oblikovanjem keramičkog procesa.

3.3. Oblikovanje

U ovom koraku odvija se zgušnjavanje praha i dobivanje definiranih oblika koji imaju dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje. Moguće je i naknadno prerađivati sirovce prije pečenja, ali se treba paziti da se različitim postupcima oblikovanja ne stvore i različiti gradijenti gustoće i teksture, jer se pečenjem to može pojačati i dovesti do deformacija i nastajanja zaostalih naprezanja. Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u sljedeće tri glavne skupine [1]:

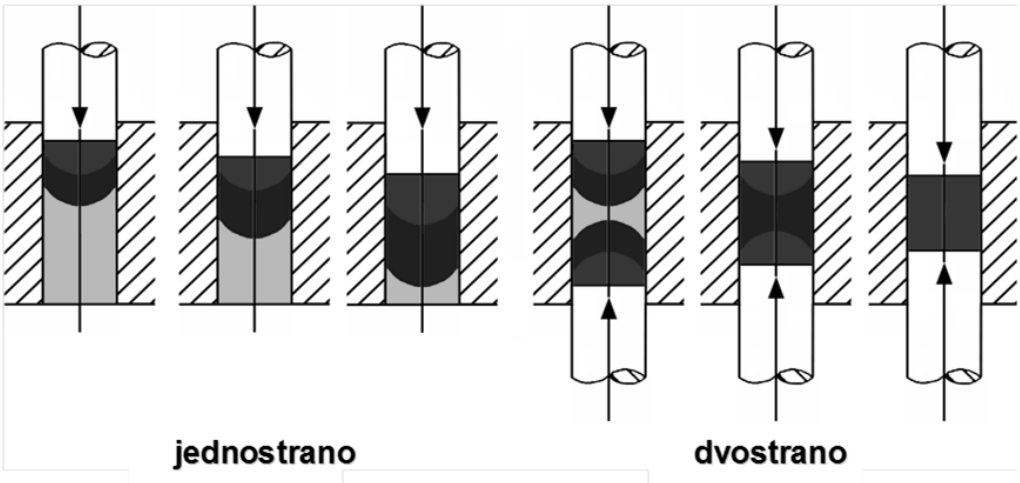
- prešanje (vlažnost 0 % - 15 %)
- plastično oblikovanje (vlažnost 15 % - 25 %)
- lijevanje (vlažnost > 25 %)

Prešanje	• jednosmjerno prešanje • izostatičko prešanje • vruće (izostatičko) prešanje
Lijevanje	• lijevanje suspenzije • lijevanje folija
Plastično oblikovanje	• injekcijsko lijevanje (injekcijsko prešanje) • ekstrudiranje
Ostali	• štrcanje u plamenu • štrcanje u plazmi

Slika 12. Postupci oblikovanja tehničke keramike [8]

3.3.1. Suho prešanje

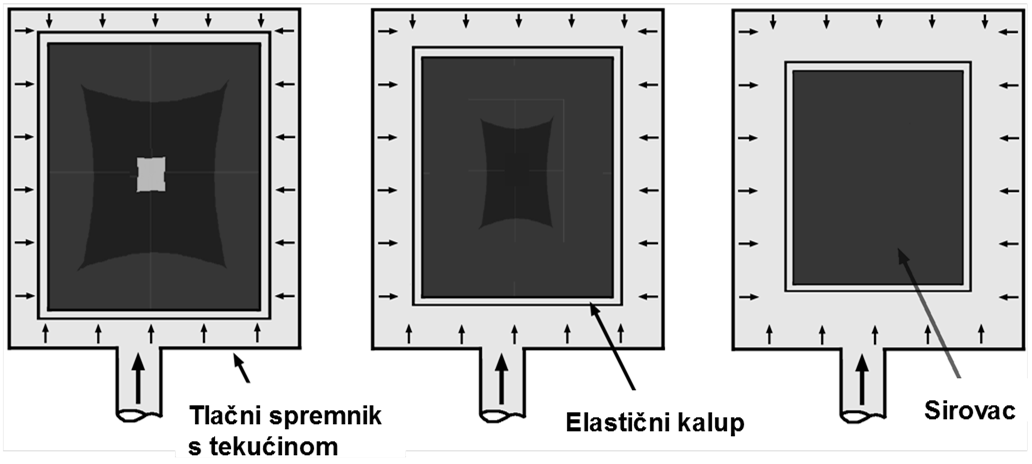
Najviše se koristi za izradu masovnih artikala točnih mjera. Dobro sipljiv granulat zgušnjuje u čeličnoj matrici, koja je profilirana u skladu s oblikom izradka. Postupak se isplati tek kod velikih serija te je prikladan za izradu i jednostavne i komplicirane geometrije obradaka [1].



Slika 13. Jednoosno suho prešanje, jednostrano i dvostrano, s područjima različitog zgušnjavanja [1]

3.3.2. Izostatičko prešanje

Služi za proizvodnju ravnomjerno isprešanih sirovaca pogodnih za daljnju preradu u sirovom stanju. Postupak je prikladan za izradu zahtjevnih prototipova i maloserijskih proizvoda. Moguća je i automatizacija izrade određenih proizvoda (svjećice, kugle za mljevenje, manji klipovi) [1].



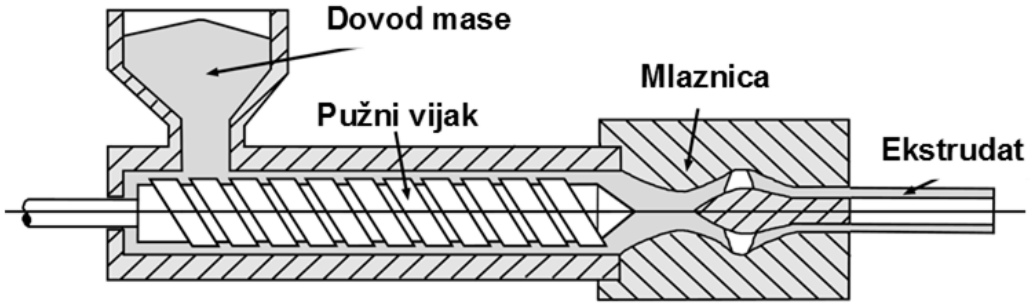
Slika 14. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [8]

3.3.3. Mokro (vlažno) prešanje

Postupak omogućuje oblikovanje izradaka s kompliciranom geometrijom (npr. navoji, utori, bočne rupe itd.). Mase koje se primjenjuju za ovaj postupak imaju vlažnost od 10 % do 15 % te mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja, čime je ograničen i stupanj zgušnjavanja, koji jako ovisi o udjelu vlage u masi i manji je od onog u slučaju suhog prešanja. Također je nužno sušenje prešanog dijela prije sinteriranja.

3.3.4. Ekstrudiranje

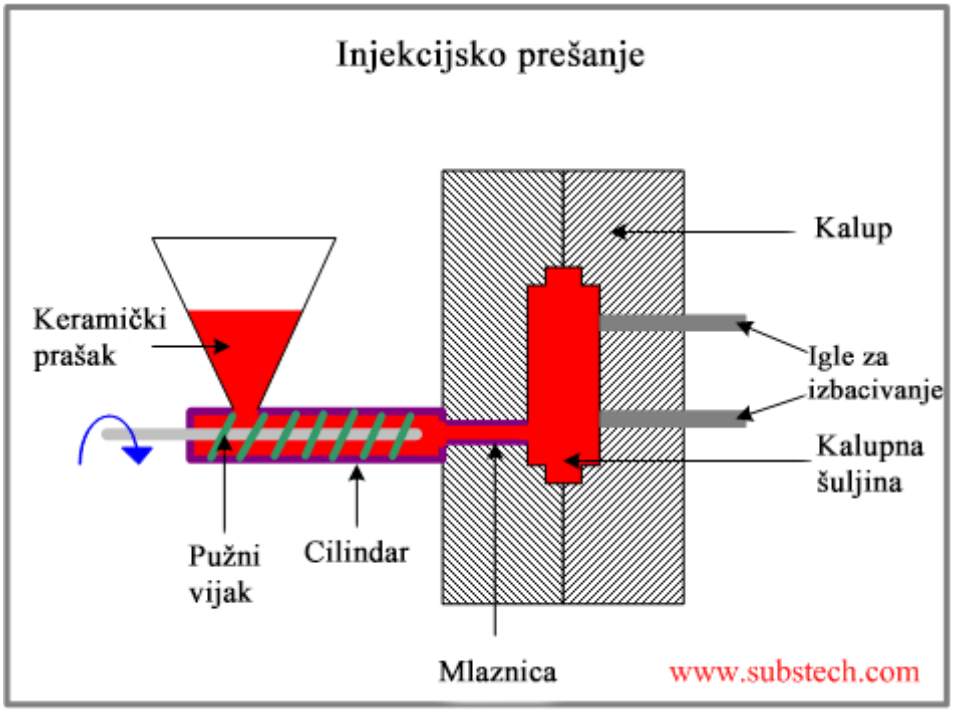
Ovaj se postupak odvija pomoću klipova ili pužnih vijaka u vakuumu. Homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice) tako da je moguće oblikovanje beskonačnih cjevastih oblika. Mogu se posebno dobro proizvoditi rotacijski simetrični dijelovi poput osovina ili cijevi. Važna je optimalna zgusnutost mase. Ako su kalupi za istiskivanje dobro konstruirani, moguća je i proizvodnja kompleksnijih oblika profila [1].



Slika 15. Ekstrudiranje [8]

3.3.5. Injekcijsko lijevanje (prešanje)

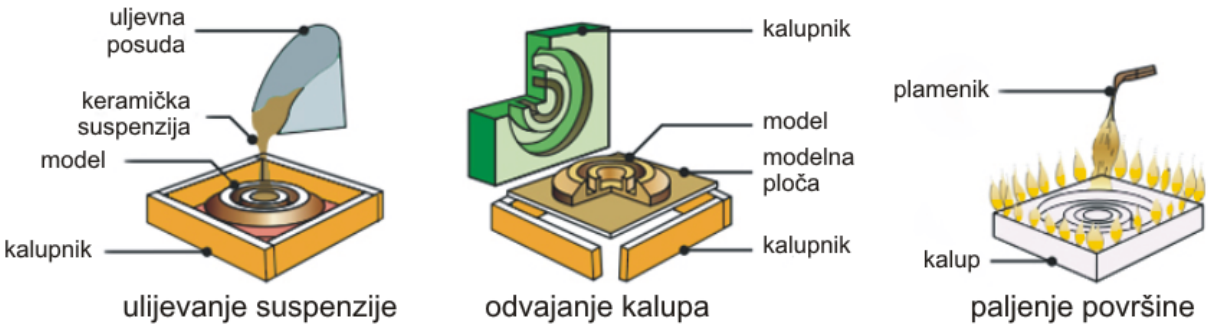
Uglavnom je prikladno za masovnu izradu kompliciranih dijelova. Primjena je ograničena velikim troškovima alata i skupim vezivima [1].



Slika 16. Injekcijsko prešanje [9]

3.3.6. Suspenzijsko lijevanje

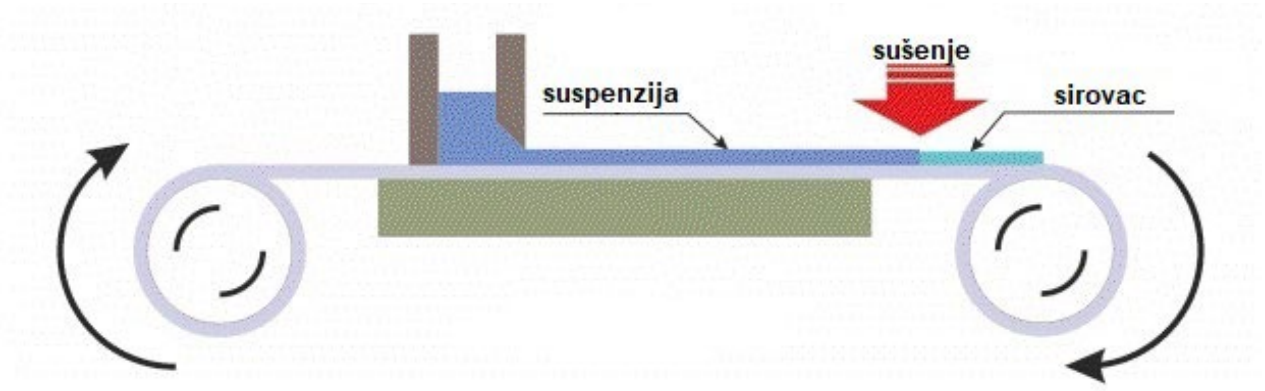
Jednostavan postupak za proizvodnju prototipova i geometrijski kompliciranih dijelova kao i relativno velikih izradaka. Mogu se dobiti tanke stijenke i puna tijela. Pri lijevanju keramičke mase stabilna se suspenzija ulijeva u porozne upijajuće gipsane oblike. Izdvajanjem suspenzijske tekućine na stijenkama stvara se sloj čestica koje u slučaju punog odljevka rastu do konačnog oblika proizvoda [1].



Slika 17. Postupak suspenzijskog lijevanja [10]

3.3.7. Lijevanje folija

Ovim postupkom lijevaju se keramičke suspenzije mase s različitim dodacima na čelične beskonačne trake pogonjene valjcima. Masa kontinuirano curi na traku iz spremnika kroz podesivi otvor, a u smjeru suprotnom tečenju folije struji vrući zrak koji služi za sušenje, tako da se na kraju trake dobiva zelena fleksibilna folija koja se može namotavati i kasnije obrađivati ili direktno rezati, štancati ili kovati. Postupkom lijevanja mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine od 0,25 mm do 1,0 mm. Postupak je također pogodan za izradu supstrata, kućišta, kondenzatora i višeslojnih reaktora [1].



Slika 18. Postupak lijevanja folija [11]

U tablici 5. navedeni su uobičajeni postupci te njihove prednosti i nedostaci:

Tablica 5. Prednosti i nedostaci postupaka oblikovanja tehničke keramike [1]

Postupci oblikovanja	Prednosti	Nedostaci
Suspenzijsko lijevanje	Izrada kompleksnih dijelova Mali trošak materijala	Komplicirana reologija Hrapave površine Problematično stvaranje oblika Ograničena i široka tolerancija oblika
Tlačno lijevanje (u usporedbi sa suspenzijskim lijevanjem)	Brzo izrada komada Mali gubici uslijed sušenja Dobra dimenzijska stabilnost Nema povratnog sušenja Ne zahtijeva mnogo mjesta	Skupi alati Potrebne velike serije Problematične organske otopine
Lijevanje folija	Kontinuirana proizvodnja Tanki slojevi Dobra dimenzijska stabilnost Veliki proizvodni kapacitet	Ograničena geometrija dijelova Veliki investicijski troškovi Nužno sušenje
Injekcijsko lijevanje	Moguća izrada kompleksnih geometrija Male tolerancije Dobra ponovljivost Vrlo dobra kvaliteta površine Oštre konture Velik broj komada	Veliki troškovi alata Veliko trošenje alata Ograničena veličina izradaka Skupo uklanjanje veziva Neuobičajeni gradijenti gustoće
Ekstrudiranje	Kontinuirana proizvodnja Velik proizvodni kapacitet Dijelovi velikih duljina Jeftina proizvodnja	Izražene teksture Nužno sušenje
Suho prešanje	Automatizirani procesi Dobra ponovljivost Dobra dimenzijska stabilnost Ograničeno sušenje Jeftina izrada velikog broja komada	Ograničenja geometrije dijelova Mogući gradijenti gustoće Skupi alati za oblikovanje Skupa priprema praha
Vlažno prešanje (u usporedbi sa suhim prešanjem)	Izrada kompliciranih geometrija Ravnomjerna raspodjela gustoće	Nužno sušenje Slabo zgušnjavanje Veće tolerancije
Izostatičko prešanje	Velike gustoće bez teksture Nema gradijenata gustoće	Kratki radni ciklusi

3.4. Sinteriranje

Tijekom sinteriranja dolazi do spajanja čestica i njihovog međusobnog zgušnjavanja što posljedično dovodi do otvrdnjavanja izratka, smanjenja poroznosti te dobivanja određenih svojstava. Postupak se odvija na visokim temperaturama s ili bez prisutnosti tekuće faze. Te visoke temperature i zgušnjavanje također dovode i do smanjenja volumena, što se naziva skupljanje i navodi se kao postotno smanjenje volumena od sirovca do gotovog izratka. Alati za oblikovanje moraju se stoga dimenzionirati s prekomjerom u odnosu na željene dimenzije izratka da bi se u daljnjim fazama proizvodnje kompenziralo smanjenje volumena.

Tri najčešća principa sinteriranja su:



Slika 19. Shematski prikaz principa sinteriranja

Procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka vrlo su kompleksni i odvijaju se pri različitim brzinama, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi. Primjerice, proizvodi od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće sinteriraju se reakcijama u čvrstom stanju, što znači da su u tom slučaju potrebne i puno više temperature sinteriranja. Mikrostruktura ima veliku ulogu u definiranju svojstava tehničke keramike [1].

U tablici 6. prikazana su svojstva i kakva bi mikrostruktura trebala biti da bi se ta svojstva postigla.

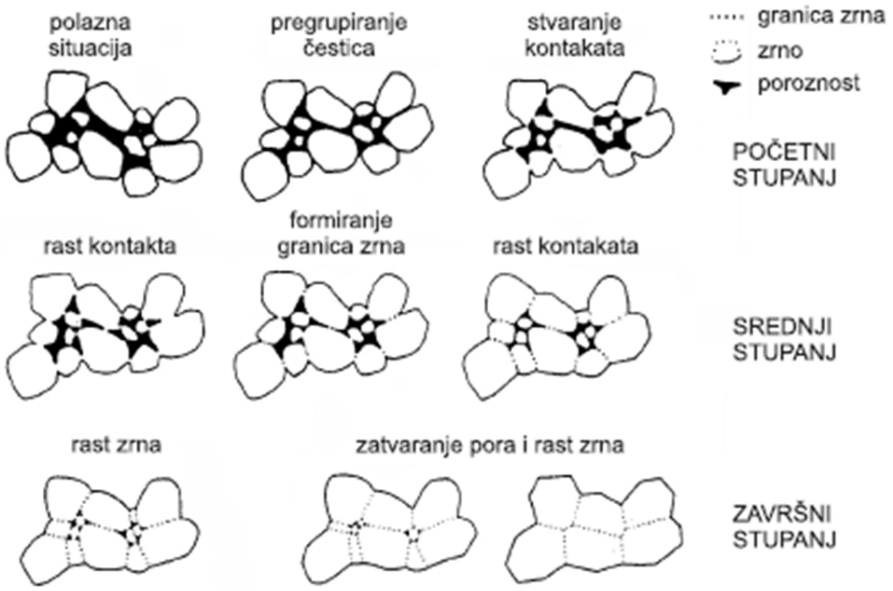
Tablica 6. Mikrostruktura s obzirom na željena svojstva [12]

Svojstvo	Željena mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, ravnomjerna mikrostruktura, bez mikropukotina
Velika otpornost na puzanje	Velika zrna i izostanak amorfne faze na granicama zrna
Prozirnost (transparentnost)	Mikrostruktura bez pora sa zrnima koja su ili puno manja ili puno veća od valne duljine svjetlosti koja se odašilje kroz materijal
Mali dielektrični gubitak (izolator)	Mala, ravnomjerna zrna koja se protežu duž cijele površine mikrostrukture
Visoka žilavost	Tzv. DUPLEX mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera određenog zrna

3.4.1. Konvencionalno sinteriranje

Konvencionalno sinteriranje je postupak zagrijavanja keramičkih čestica u odgovarajućoj atmosferi na visoku temperaturu s ciljem zgušnjavanja i konsolidacije praha. Pri tome je bitno definirati vrijeme trajanja procesa i paziti na brzinu zagrijavanja i hlađenja obratka, kako ne bi došlo do pojave deformacija, zaostalih naprezanja ili nezadovoljavajućih svojstava. Visoke temperature sinteriranja uzrokuju difuziju čestica, rast zrna i zatvaranje pora, čime dolazi do kompresije volumena [1, 8].

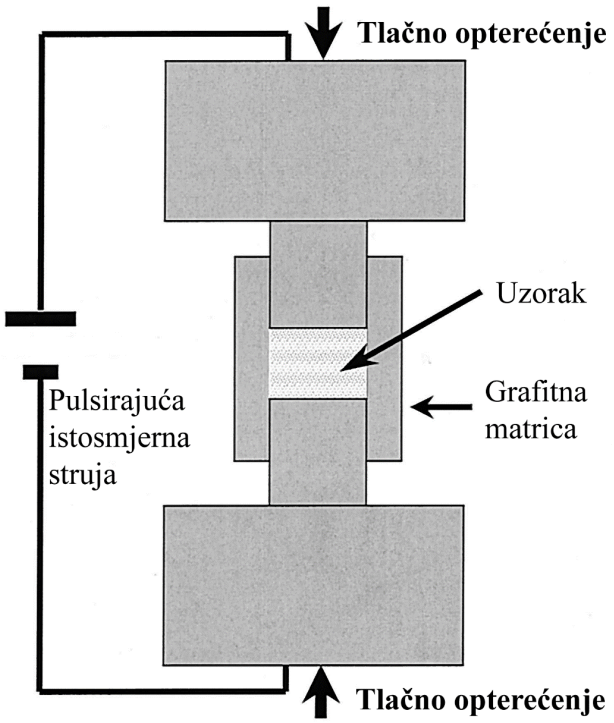
Odvija se u tri stupnja, koji su prikazani na slici.



Slika 20. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]

3.4.2. Sinteriranje plazmom

Ovaj postupak karakterizira znatno brže sraščivanje i zgušnjavanje uzoraka nego što je to kod konvencionalnog sinteriranja. Također se mogu doseći vrlo visoke temperature, čak do temperature taljenja. Jednim eksperimentom je pokazano kako se već nakon 20 minuta sinteriranja pomoću plazme postiglo oko 74 % teoretske gustoće uzoraka dok je uzorcima koji su bili konvencionalno sinterirani za to trebalo 100 minuta. Nedostatak postupka je vrlo visoka cijena, te se primjenjuje samo za male uzorke [13].



Slika 21. Shematski prikaz sinteriranja plazmom [14]

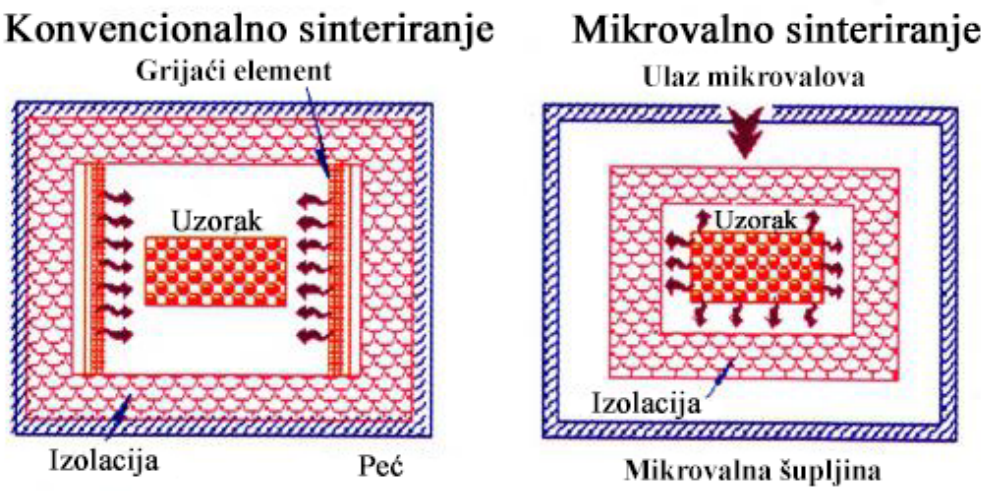
3.4.3. Mikrovalno sinteriranje

Tehnologija mikrovalova koristi se za zagrijavanje još od 1960.-ih godina, najviše za hranu i proizvode na bazi vode, ali također i u telekomunikacijske svrhe. U industriji se primjenjuje za sušenje drva, očuvanje smole i sintezu polimera. Mikrovalno sinteriranje keramike relativno je nov postupak te je rezultat istraživanja provedenih zadnjih 25 godina o utjecaju mikrovalova na materijale i tehnologiju [15].

Mikrovalno sinteriranje koristi mikrovalove, elektromagnetske valove frekvencija od 300 MHz do 300 GHz koji pobuđuju gibanje molekula unutar samog materijala. To gibanje i trenje uslijed međusobnog dodirivanja molekula dovodi do povišenja temperature i procesa srastanja (sinteriranja). Tijekom mikrovalnog sinteriranja električna energija iz mikrovalova pretvara se u toplinsku energiju, a ono što je karakteristično za ovaj postupak je to da se toplina stvara iznutra prema van. Dva faktora koja najviše utječu na brzinu zagrijavanja su apsorbirana snaga i dubina prodiranja mikrovalova [16]. U slučaju većine keramika, mikrovalno zagrijavanje ovisi o dielektričnom gubitku, ali tu su također prisutni i drugi faktori poput ionske i električne vodljivosti, stupnja poroznosti, veličine čestice itd. [15].

3.4.3.1. Usporedba s konvencionalnim sinteriranjem

Za razliku od konvencionalnog postupka sinteriranja koje koristi grijač kao vanjski izvor topline, mikrovalno sinteriranje koristi mikrovalove, te na taj način postiže volumetrijsko zagrijavanje. Mikrovalno sinteriranje ima nekoliko prednosti nad konvencionalnim sinteriranjem. Temperatura je niža, proces je brži, što znači manji trošak energije. Proces je fleksibilan, bolja je kontrola parametara postupka i dobivena fizikalna svojstva su uglavnom bolja nego kod materijala dobivenih konvencionalnim postupcima [15].



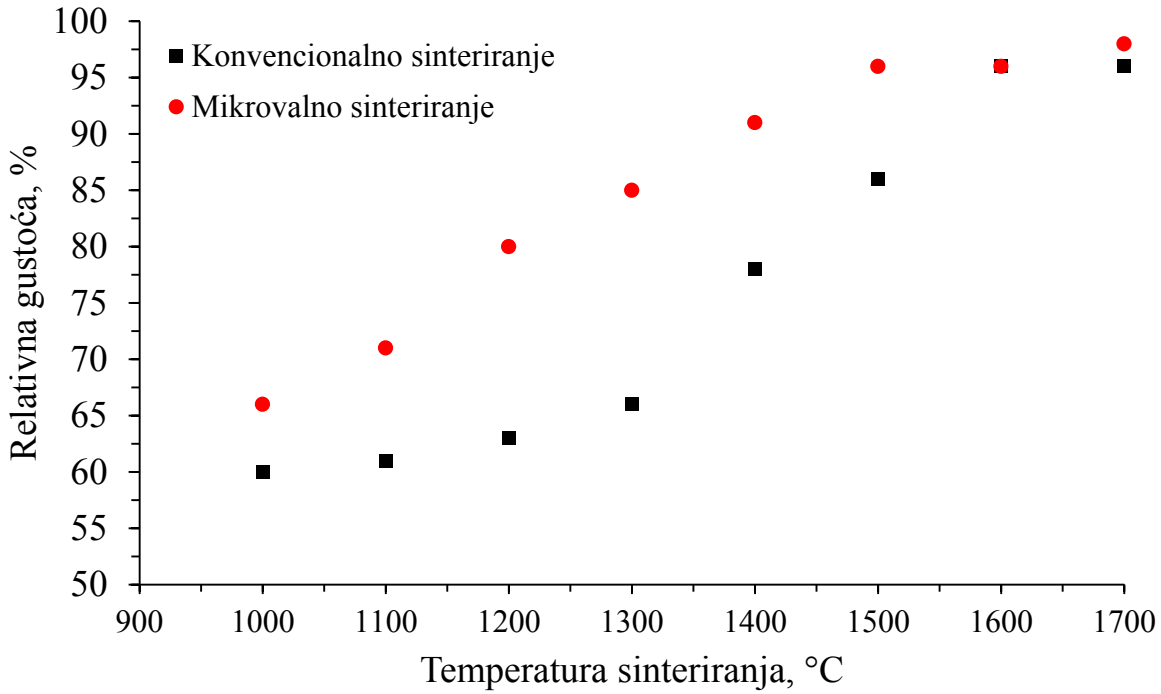
Slika 22. Shematski prikaz konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja [15]

U tablici 7. navedene su karakteristike postupaka za usporedbu.

Tablica 7. Usporedba karakteristika konvencionalnog i mikrovalnog sinteriranja [15]

Konvencionalno sinteriranje	Mikrovalno sinteriranje
Prijenos energije	Pretvorba energije
Vanjski izvor grijanja	Unutarnji izvor grijanja
Toplinski tok izvana prema unutra	Toplinski tok iznutra prema van
Neovisan o materijalu	Ovisan o materijalu
Gubici energije	Visoko učinkovit postupak
Kontaktna metoda	Beskontaktna metoda

Na slici je prikazan graf usporedbe gustoće i temperature uzoraka sinteriranih konvencionalnim i mikrovalnim sinteriranjem.



Slika 23. Usporedba sinteriranja u konvencionalnoj peći i mikrovalnog sinteriranja [17]

3.4.4. Hibridno mikrovalno sinteriranje

Hibridno mikrovalno sinteriranje je postupak u kojem se sirovci sinteriraju istovremeno konvencionalnim i mikrovalnim postupkom. Postoji nekoliko razloga za primjenu ovog postupka, koji uglavnom proizlaze iz nedostataka mikrovalnog sinteriranja [18]:

1. Slaba apsorpcija mikrovalova otežava početno zagrijavanje kod nekih vrsta keramičkih materijala.

2. Moguća pojava toplinskih nestabilnosti koje dovode do nekontroliranog pobjega topline i prekomjernog zagrijavanja obratka.

3. Inherentni toplinski gradijenti prisutni kod volumetrijskog zagrijavanja mogu izazvati neravnomjerno raspoređene temperature u obratku, uz visoke brzine zagrijavanja koje su karakteristične za mikrovalno sinteriranje uzrokuju stvaranje toplinskih naprezanja i mogućeg loma obratka.

4. Stvaranje heterogene mikrostrukture [19].

Prednosti hibridnog postupka:

- Ujednačeno zagrijavanje obratka – grijači zagrijavaju površinu obratka, a istovremeno mikrovalovi zagrijavaju jezgru, čime se postižu znatno manji gradijenti topline [20],

- Nešto bolje zgušnjavanje (ovisi o svojstvu apsorpcije mikrovalova pojedinog materijala) [19],

- Brži rast zrna [19].

3.5. Završna obrada

Završna obrada provodi se na dijelovima koji su u postupcima oblikovanja i zelene i bijele obrade postigli gotovo konačne mjere. Zbog velike tvrdoće keramičkih materijala koriste se dijamantni alati (slobodno ili vezano zrno) [1].

Mogući postupci završne obrade su navedeni u tablici 8.

Tablica 8. Postupci obrade tehničke keramike [1]

Postupci	Materijal obrade	Cilj obrade
Brušenje	Mehanički vezano zrno, mokro; dijamantne brusne ploče	Gruba i fina obrada; izrada funkcionalnih površina prema zahtijevanim tolerancijama i stanjima površine
Rezno brušenje	Mehanički vezano zrno, mokro; dijamantne brusne i rezne ploče	Rezanje sirovaca
Honanje	Mehanički slobodno zrno, mokro; dijamantno honanje	Poboljšanje dimenzijske stabilnosti i stanja površine
Lepanje, poliranje	Mehanički slobodno zrno, mokro; dijamantna mješavina za lepanje	Poboljšanje dimenzijske točnosti i stanja površine
Lepanje ultrazvučnim titranjem	Mehanički slobodno zrno, mokro; dijamantna mješavina za lepanje	Bušenje, graviranje
Rezanje vodenim mlazom	Mehanički slobodno zrno, mokro	Rezanje
Pjeskarenje	Mehanički slobodno zrno, suho	Uklanjanje mekih sastojaka s površine, ohrapljivanje površine
Erodiranje	Električni; bakrene, volframove ili grafitne elektrode	Kompleksni oblici
Obrada laserom	Toplinski; CO_2 laser	Bušenje, rezanje, brušenje

4. TRIBOLOGIJA

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama. Mehanizmi trošenja opisuju se jediničnim događajima, a to je slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine te uvijek uključuje proces nastajanja pukotina i proces napredovanja pukotina.

Osnovni mehanizmi trošenja su:

- Abrazija,
- Adhezija,
- Umor površine,
- Tribokorozija.

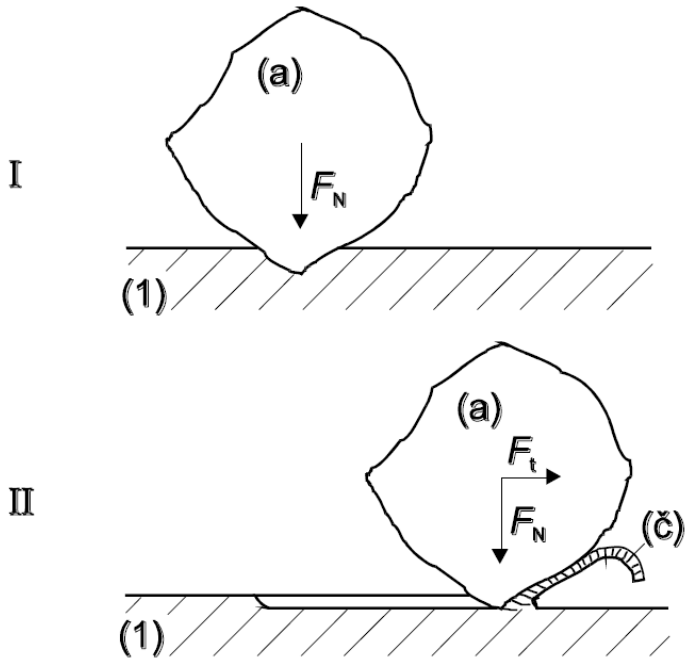
4.1. Mehanizmi trošenja

4.1.1. Abrazija

Abrazija je mehanizam trošenja istiskivanjem materijala, uzrokovan tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Jedinični događaj abrazije sastoji se od dvije faze, to su [21]:

I – prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente opterećenja F_N

II – istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja (č) pod utjecajem tangencijalne komponente opterećenja F_t

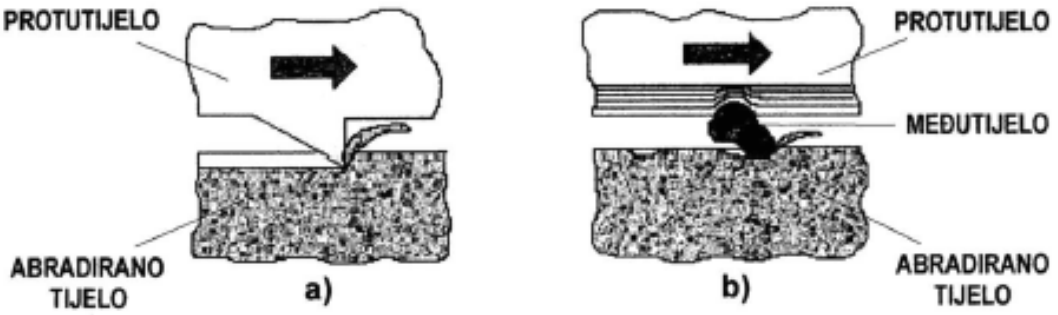


Slika 24. Jedinični događaj abrazije [21]

Ovisno o strukturi tribosustava u kojem se zbiva, mogu se pojaviti dva oblika abrazije:

a) Abrazija u dodiru dva tijela – tribosustav se sastoji od dva funkcionalna dijela, to su abrazivno tijelo i abrazijsko protutijelo.

b) Abrazija u dodiru tri tijela – tribosustav se sastoji od dva funkcionalna dijela (abrazivno tijelo i protutijelo) te međutijela (čestice) koje se gibaju slobodno između dijelova i djeluju abrazijski. Odnošenje materijala u ovom obliku je znatno manje nego u slučaju pod a), zbog tog što se čestice većinu vremena kotrljaju u slobodnom međuprostoru, a tek manjim dijelom vremena odnose materijal.



Slika 25. Abrazija u dodiru dva tijela (a) i tri tijela (b) [21]

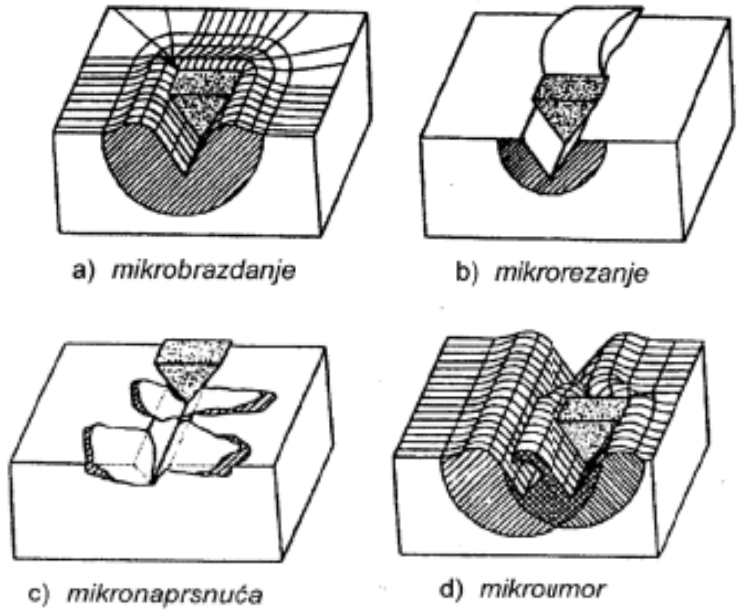
Ovisno o međusobnom djelovanju između abrazijskih čestica i trošene površine razlikujemo [21]:

a) Mikrobrazdanje – odnošenje materijala proporcionalno volumenu brazde nastale plastičnom deformacijom pri prolazu jedne abrazijske čestice, uz uvjet da se rubovi brazde odvoje od površine u obliku produkata trošenja. U idealnom slučaju mikrobrazdanja jedna abrazijska čestica neće proizvesti produkte trošenja nego će materijal biti potisnut u stranu u obliku bočnih "grebena".

b) Mikrorezanje – odnošenje materijala jednako volumenu zareza nastalog prolaskom abrazivne čestice.

c) Mikronaprsnuća – odnošenje materijala s krhke površine mehanizmom nastanka i širenja mikropukotina. Pri tome se s površine odnose veliki djelići materijala.

d) Mikroumor – odnošenje materijala mehanizmom umora površine nastalim učestalim izmjeničnim opterećenjem. Materijal je izložen trenutnim deformacijama uslijed čega nastaju mikropukotine koje se zatim šire i koje u konačnici uzrokuju odvajanje dijelova materijala trošene površine. Mikroumor može nastati i kao posljedica višestrukog učestalog mehanizma mikrobrazdanja.



Slika 26. Shematski prikaz mikromehanizama trošenja materijala [21]

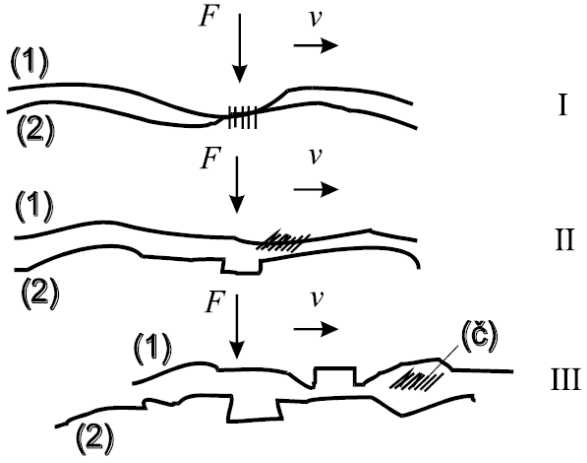
4.1.2. Adhezija

Adhezija je mehanizam trošenja kojeg karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju, zbog procesa mikrozavarivanja krutih faza. Jedinični događaj adhezije može se opisati u tri faze, to su [21]:

I – Nastajanje adhezijskog spoja različitog stupnja jakosti na mjestu dodira izbočina.

II – Raskidanje adhezijskog spoja. Čestica trošenja ostaje spontano "nalijepljena" na jednom članu kliznog para.

III – Otkidanje čestice (eventualno). Oblik čestica trošenja ovisi o uvjetima, a uglavnom je lističast.



Slika 27. Jedinični događaj adhezije [21]

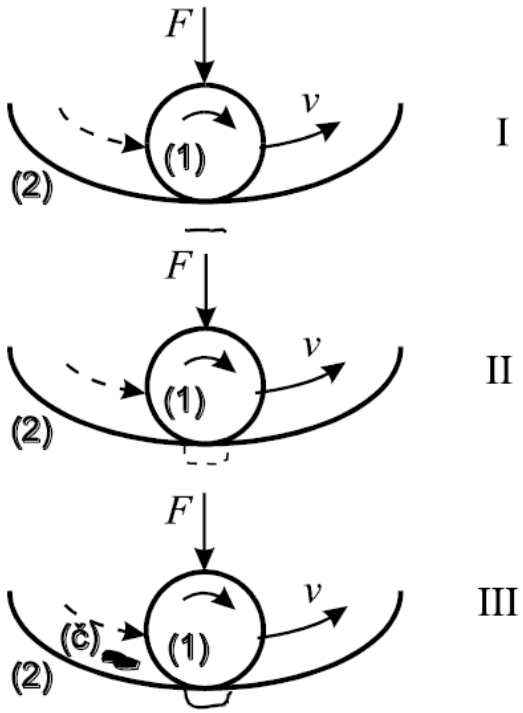
4.1.3. Umor površine

Umor površine mehanizam je trošenja gdje se čestice odvajaju s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja. Ne može se spriječiti podmazivanjem, a otpornost na umor površine naziva se dinamička izdržljivost površine. Jedinični događaj umora površine također se može opisati u tri faze:

I – Stvaranje mikropukotine, redovito ispod površine. Najveće je smično naprezanje kod koncentriranog dodira ispod same površine.

II – Napredovanje mikropukotine. Potpovršinska pukotina izbija na površinu.

III – Ispadanje čestice trošenja, obično oblika pločice ili iverka. Na površini dolazi do oštećenja u obliku rupice.



Slika 28. Jedinični događaj umora površine [21]

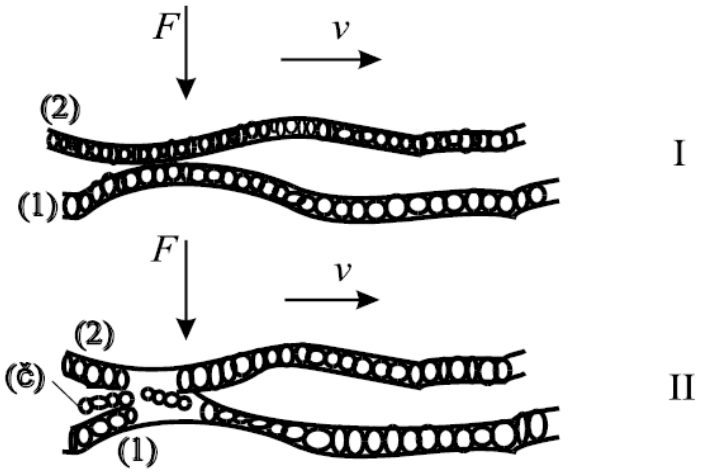
4.1.4. Tribokorozija

Tribokorozija je naziv za mehanizam trošenja kod kojeg prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem. Slojevi produkata korozije su vrlo tanki pa je tribokorozija slabo intenzivan mehanizam trošenja. Najvažniji čimbenik otpornosti na tribokoroziju je kemijska pasivnost materijala u određenom mediju [21].

Jedinični događaj tribokorozije sastoji se od dvije faze:

I – stvaranje (ili obnavljanje) sloja produkata korozije.

II – mjestimično razaranje sloja produkata korozije.



Slika 29. Jedinični događaj tribokorozije [21]

4.2. Procesi trošenja

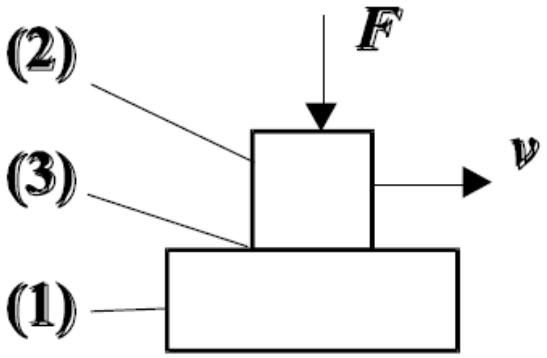
Svaki proces trošenja sastoji se od dva ili više mehanizma trošenja, koji djeluju istodobno ili u vremenskom slijedu, ovisno o vrsti tribosustava, relativnu gibanju i radnim uvjetima. Prema vrsti elemenata tribosustava, vrsti dodira, načinu opterećenja i obliku relativnog gibanja, vrste trošenja dijele se na:

- Klizno trošenje,
- Kotrljajuće trošenje,
- Abrazijsko trošenje,
- Udarno trošenje,
- Izjedanje (*fretting*),
- Erozija kapljevinom,
- Erozija česticama,
- Kavitacijska erozija.

4.2.1. Klizno trošenje

Velik broj slučajeva trošenja pripada ovoj skupini trošenja. Relativno gibanje se može opisati kao klizanje. Tribosustav kliznog trošenja sastoji se od tri dijela [21]:

(1) funkcionalni dio
(2) funkcionalni dio
(3) međusredstvo (mazivo)
F – sila, N
v – brzina, m/s.



Slika 30. Shema tribosustava kod kliznog trošenja [21]

Stupnjevi opasnosti od mehanizama trošenja kod kliznog trošenja su:

Adhezija – jako visoki
Umor površine – srednji
Abrazija – niski
Tribokorozija – najniži

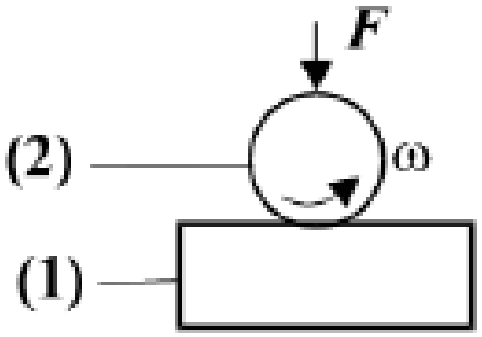
Pokazatelj otpornosti na trošenje je tribološka kompatibilnost materijala, odnosno prikladnost za rad u kliznom paru. Da bi se izbjeglo klizno trošenje potrebno je poduzeti određene tribološke mjere:

- Izbor kompatibilnih materijala površina u dodiru,
- Potpomaganje uhodavanja,
- Odgovarajuće podmazivanje i vrsta maziva.

4.2.2. Kotrljajuće trošenje

Ovaj oblik trošenja se javlja kod uzastopnog kotrljajućeg dodira nekomfornih površina. Relativno gibanje može se opisati kao kotrljanje. Stupanj opasnosti pojedinog od pojedinog mehanizma trošenja jest [21]:

Umor površine – jako visok
Abrazija – nizak
Adhezija – nizak
Tribokorozija – najniži



Slika 31. Shema tribosustava kod kotrljajućeg trošenja [21]

(1) funkcionalni dio
(2) funkcionalni dio
F – sila, N
ω – kutna brzina, m/s

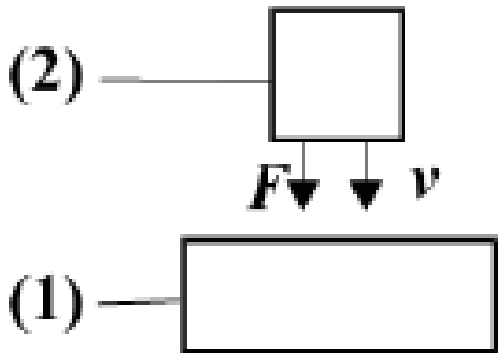
Karakteristični primjeri kotrljanja su kotrljajući ležaji, zupčanici, kotač/tračnica.
Pokazatelj otpornosti na kotrljajuće trošenje je dinamička izdržljivost površine. Da bi se izbjeglo kotrljajuće trošenje potrebno je poduzeti određene tribološke mjere:

- Izbor odgovarajućeg materijala, zadovoljavajuće dinamičke izdržljivosti površine,
- Zaštita površine od trošenja,
- Omogućavanje uhodavanja,
- Odgovarajuće podmazivanje.

4.2.3. Udarno trošenje

Ovaj oblik trošenja nije klasičan oblik jer dolazi do sabijanja materijala. Također je prisutan umor površine kao dominantan mehanizam trošenja. Relativno gibanje može se opisati kao udarci, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama jest [21]:

Umor površine – jako visok
Abrazija – srednji
Adhezija – srednji
Tribokorozija – najniži



Slika 32. Shematski prikaz tribosustava kod udarnog trošenja [21]

(1) funkcionalni dio
(2) funkcionalni dio
F – sila, N
v - brzina, m/s

Karakteristični primjeri ovog oblika trošenja su kontakti, releji, dijelovi printera, ventili, kovački alati i ukovnji, mlinovi te štance.
Pokazatelj otpornosti na udarno trošenje je dinamička izdržljivost površine. Da bi se izbjeglo udarno trošenje potrebno je poduzeti određene tribološke mjere:

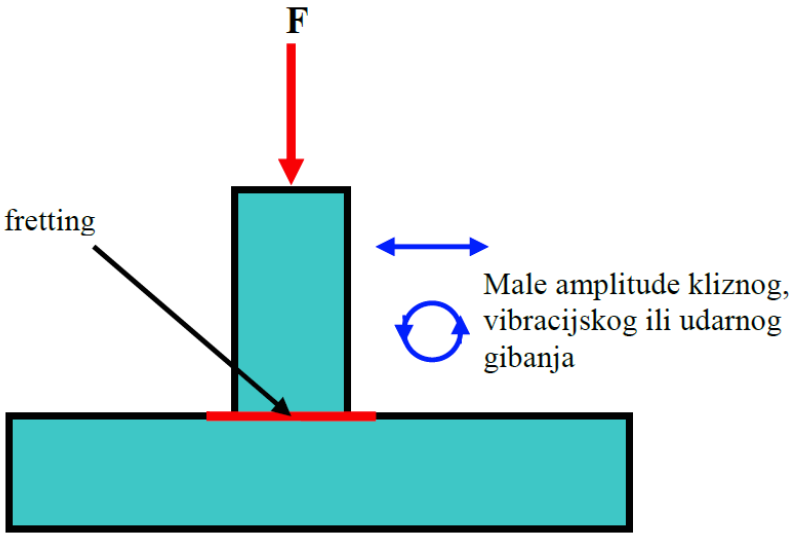
- Izbor odgovarajućeg materijala,
- Zaštita površine od trošenja zbog teško pomirljivog zahtjeva na žilavost (zbog udarnog djelovanja) i otpornost na ostale mehanizme trošenja.

4.2.4. Izjedanje

Ovaj proces trošenja javlja se između dviju, prividno čvrsto spojenih površina zbog vibracijskog relativnog gibanja s malim amplitudama, od 50 μm do 500 μm. To je izraženo kod površina gdje se gibanje prenosi s jednog tijela na drugo preko kontaktne površine. Relativno gibanje može se opisati kao vibracije, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama jest:

Tribokorozija – jako visok
Umor površine – jako visok
Abrazija – srednji
Adhezija – srednji

Primjeri ovakvog oblika trošenja pojavljuju se u strojevima, spojkama, izmjenjivačima topline, oprugama, valjkastim i kuglastim ležajevima, raznim utorima. Dijeli se na korozijsko izjedanje i izjedanje uslijed umora površine [21].



Slika 33. Shematski prikaz tribosustava kod izjedanja [21]

Proces izjedanja može se podijeliti u sljedećih pet faza:

1) Vibracija i klizanje.
2) Adhezijsko trošenje i nastanak (pojava) čestica trošenja.
3) Oksidacija čestica trošenja, koje ostaju zarobljene u malim kontaktnim površinama.
4) Abrazijsko djelovanje čestica trošenja, povećanje faktora trošenja i nastanak novih čestica trošenja.
5) Rezultat je značajna lokalna šteta i mogućnost lokalnog zastoja („runaway“ situacija).

Da bi se spriječilo pojavljivanje ovog oblika trošenja potrebno je poduzeti određene mjere za sprečavanje:

1. Konstrukcijske mjere:
   a) Smanjenje koncentracije naprezanja.
   b) Razdvajanje ploha.
   c) Povećanje tlaka smanjenjem dodirne plohe.
2. Podmazivanje - ulja i masti s dodatkom antioksidanata priječe pristup kisika pa time i prvu fazu tribokorozije.
3. Nemetalne prevlake - fosfatne i sulfidne prevlake na čelicima sprječavaju neposredan dodir metal/metal.
4. Metalne prevlake - galvanske prevlake mekih metala npr. bakra, srebra ili kadmija omogućuju preuzimanje relativnih pomaka unutar samih prevlaka. Kromiranje se ne preporuča.

5. Nemetalni ulošci - ulošci od gume ili teflona rabe se za razdvajanje ploha i preuzimanje relativnih pomaka.
6. Izbor kompatibilnih metala - preporuča se meki metal s malim indeksom otvrdnuća hladnom deformacijom i niskom temperaturom rekristalizacije (kao npr. bakar) u dodiru s tvrdom površinom (npr. cementirani čelik).
7. Povećanje hrapavosti površine (kugličarenje).

4.2.5. Abrazijsko trošenje

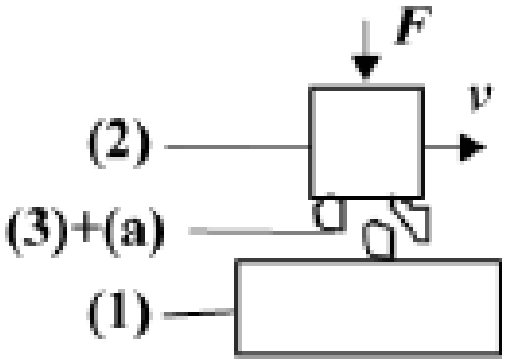
Abrazijsko trošenje je istiskivanje materijala tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Karakteristika ove vrste trošenja je prisutnost tvrdih abrazivnih čestica uglavnom mineralnog podrijetla pa se ponekad naziva i mineralno trošenje. Relativno gibanje može se opisati kao klizanje, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja jest [21]:

Abrazija – jako visok

Umor površine – nizak

Tribokorozija – najniži

Adhezije nema jer ne dolazi do naljepljivanja.



Slika 34. Shematski prikaz tribosustava kod abrazijskog trošenja [21]

(1) funkcionalni dio

(2) funkcionalni dio

(3) međusredstvo (mazivo)

(a) – abraziv

F – sila, N

v – brzina, m/s

Primjeri pojave ovog tipa trošenja su radni dijelovi poljoprivrede, građevinske i rudarske mehanizacije te alati za obradu odvajanjem čestica.

Potrebne mjere da bi se spriječilo pojavljivanje ovog oblika trošenja su [21]:

- Eliminacija abraziva iz tribosustava (ako je to moguće),
- Izbor odgovarajućeg materijala odnosno primjena postupka zaštite površine.

4.2.6. Erozija česticama

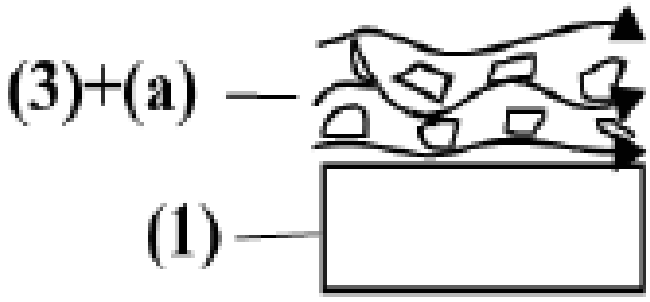
Oblik je trošenja gdje se događa gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice. Relativno gibanje može se opisati kao strujanje, a stupanj opasnosti od pojedinog mehanizma trošenja jest:

Abrazija – vrlo visok
Umor površine – visok
Tribokorozija – najniži

Ovisno o kutu udara čestice na površinu razlikujemo:

Abrazijska erozija – nizak kut, < 45 °

Udarna erozija – visok kut, > 45 °



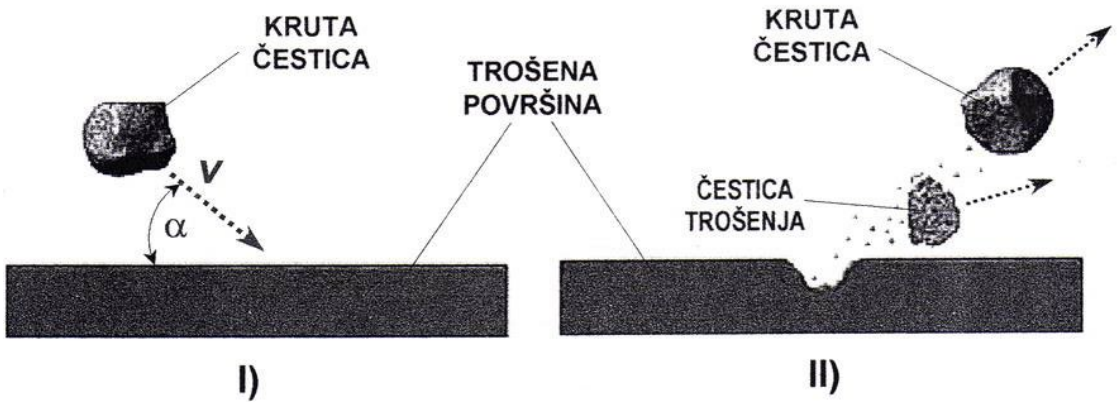
Slika 35. Shematski prikaz tribosustava kod erozije česticama [21]

(1) - funkcionalni dio
(3) - fluid
(a) – čestica

Jedinični događaj sastoji se od dvije faze, to su [21]:

I. „Upad“ krute čestice određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te njezin trenutni sudar s trošenom površinom materijala.

II. Odbijanje krute čestice od trošene površine uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.



Slika 36. Jedinični događaj sudara čestice s trošenom površinom [21]

Karakteristični primjeri erozije česticama su: pumpe za mulj, pjeskarilice, cjevovodi za transport zrnate ili praškaste robe.

Pokazatelj otpornosti na trošenje je udio i tvrdoća tvrde faze odnosno dinamička izdržljivost površine, ovisno o kutu upada čestica.

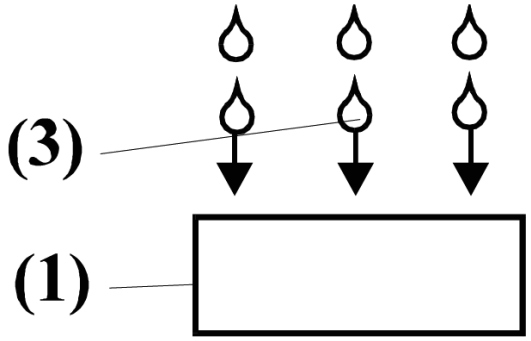
4.2.7. Erozija kapljevinom

Ovaj oblik trošenja izazvan je strujanjem kapljevine ili plina s kapljicama, slično kao kod erozije česticama ali bez krute faze. Najizraženiji mehanizam trošenja je umor površine, ali ako se radi o agresivnom mediju, također je moguća i intenzivna tribokorozija. Ako se kapljice gibaju brzinom 100 m/s govori se o eroziji kapljicama i ta je pojava najčešća kod turbinskih lopatica i zrakoplova. Sraz tekućih kapljica koje udaraju u čvrstu površinu pri visokoj brzini je erozija udarom tekućine (erozija mlazom, erozija kapljevinom). Takav oblik prisutan je u cjevovodima kada brzina tekućine prijeđe 2,1 m/s. Relativno gibanje može se opisati kao strujanje, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja jest:

Umor površine – jako visok
Tribokorozija – nizak

Udar kapljice tekućine o površinu krutog tijela uzrokuje dvije komponente oštećivanja [21]:

1) Udarna sila kapljice koja je funkcija gustoće tekućine.
2) Otjecanje kapljice po površini nakon udara.



Slika 37. Shematski prikaz tribosustava kod erozije kapljevinom [21]

(1) funkcionalni dio
(3) kapljevina

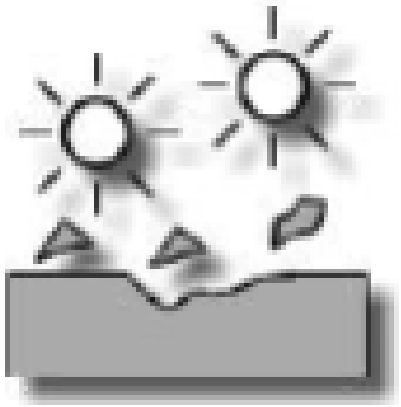
Karakteristični primjeri erozije kapljevinom su lopatice parnih turbina i zrakoplovi. Mjera za sprječavanje erozije kapljevinom je izbor materijala koji ima dovoljnu dinamičku izdržljivost.

4.2.8. Kavitacijska erozija

Nastaje zbog implozije kavitiranog mjehurića koji implodira velikom brzinom stvarajući visoke lokalne tlakove u vrlo kratkom vremenu na vrlo malom području. Posljedica toga je naprezanje u materijalu ukoliko mjehurić implodira u blizini njegove površine. Relativno gibanje se može opisati kao strujanje, a stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja jest:

Umor površine – jako visok
Tribokorozija – nizak

Shema tribosustava prikazana je na slici.



Slika 38. Shema tribosustava kod kavitacije [21]

Karakteristika kavitacije je cikličko stvaranje i implozija mjehurića na površini koja je u dodiru s fluidom. Uzrok stvaranja mjehurića je oslobađanje otopljenog plina iz tekućine u području tlaka oko nule ili podtlaka. Negativni tlakovi (podtlakovi) često se javljaju u područjima gdje dolazi do velikih promjena geometrije, npr. utjecanja u cijev velikog promjera iz cijevi malog promjera. Donja strana naličja objekta sa zakrivljenim rubovima koji se kreću u tekućini osobito su izloženi kavitacijskoj eroziji.

Najčešći primjeri djelovanja su propeleri, propelerske turbine i centrifugalne pumpe.
Pokazatelj otpornosti na ovaj oblik trošenja je dinamička izdržljivost površine, a mjere za izbjegavanje kavitacijske erozije su [21]:

- Konstrukcijske mjere.
- Izbor materijala dovoljne dinamičke izdržljivosti površine i dovoljne korozijske postojanosti.
- Dodavanje aditiva za smanjenje napetosti površine rashladne tekućine.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Izrada uzoraka

Za eksperimentalni dio završnog rada izrađena su tri uzorka:

1. Monolitna Al_2O_3 keramika,
2. Kompozitna keramika s 99 % Al_2O_3 i 1 % ZrO_2,
3. Kompozitna keramika s 90 % Al_2O_3 i 10 % ZrO_2.

5.1.1. Postupak izrade uzoraka

Suspenzija sastavljena od 70 % čvrste tvari i 30 % tekuće (voda + *Dolapix* raspršivač) stavlja se u planetarni kuglični mlin da bi se čestice keramičkog praha usitnile do nano razine. Nakon toga se suspenzija ulijeva u gipsane kalupe, da bi se dobio sirovac koji se zatim stavlja u peć gdje se odvija hibridni postupak sinteriranja. Parametri sinteriranja su:

Temperatura sinteriranja: 1600 °C
Vrijeme sinteriranja: 1 sat
Radna snaga peći: 1,5 kW

Nakon sinteriranja uzorci su hrapavi te ih je potrebno izbrusiti.



Slika 39. Keramička suspenzija



Slika 40. Planetarni kuglični mlin



Slika 41. Gipsani kalup



Slika 42. Peć za hibridno mikrovalno sinteriranje



Slika 43. Komora unutar peći



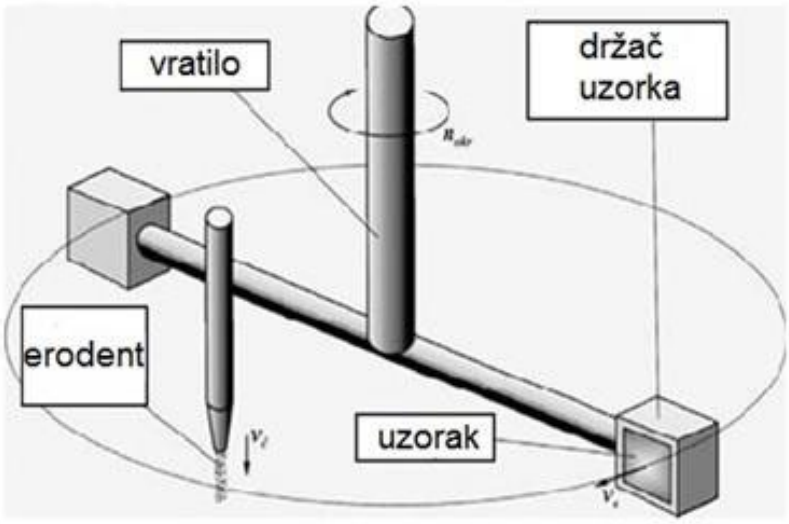
Slika 44. Brušeni uzorak

5.2. Tribološko ispitivanje

Na uzorcima je provedeno ispitivanje otpornosti na eroziju česticama silicijevog karbida. Uzorci su ispitivani na uređaju prikazanom na slici:

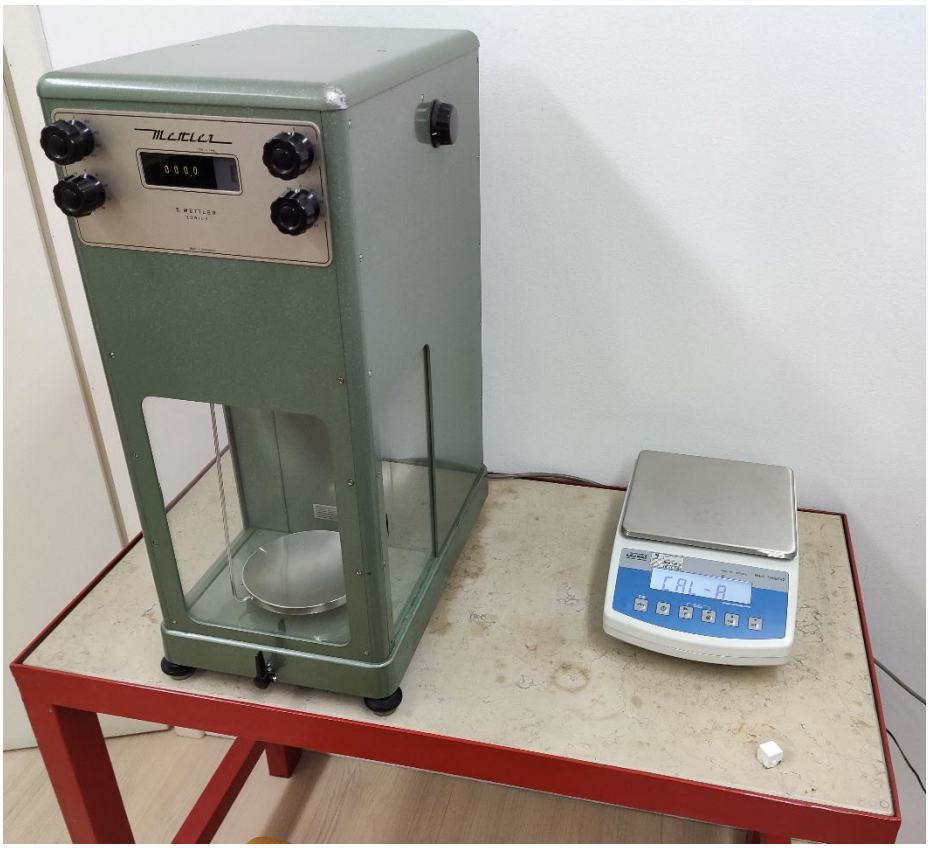


Slika 45. Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju česticama



Slika 46. Shematski prikaz ispitivanja [3]

Uzorci su vagani na vagama prikazanim na slici:



Slika 47. Vage korištene pri ispitivanju

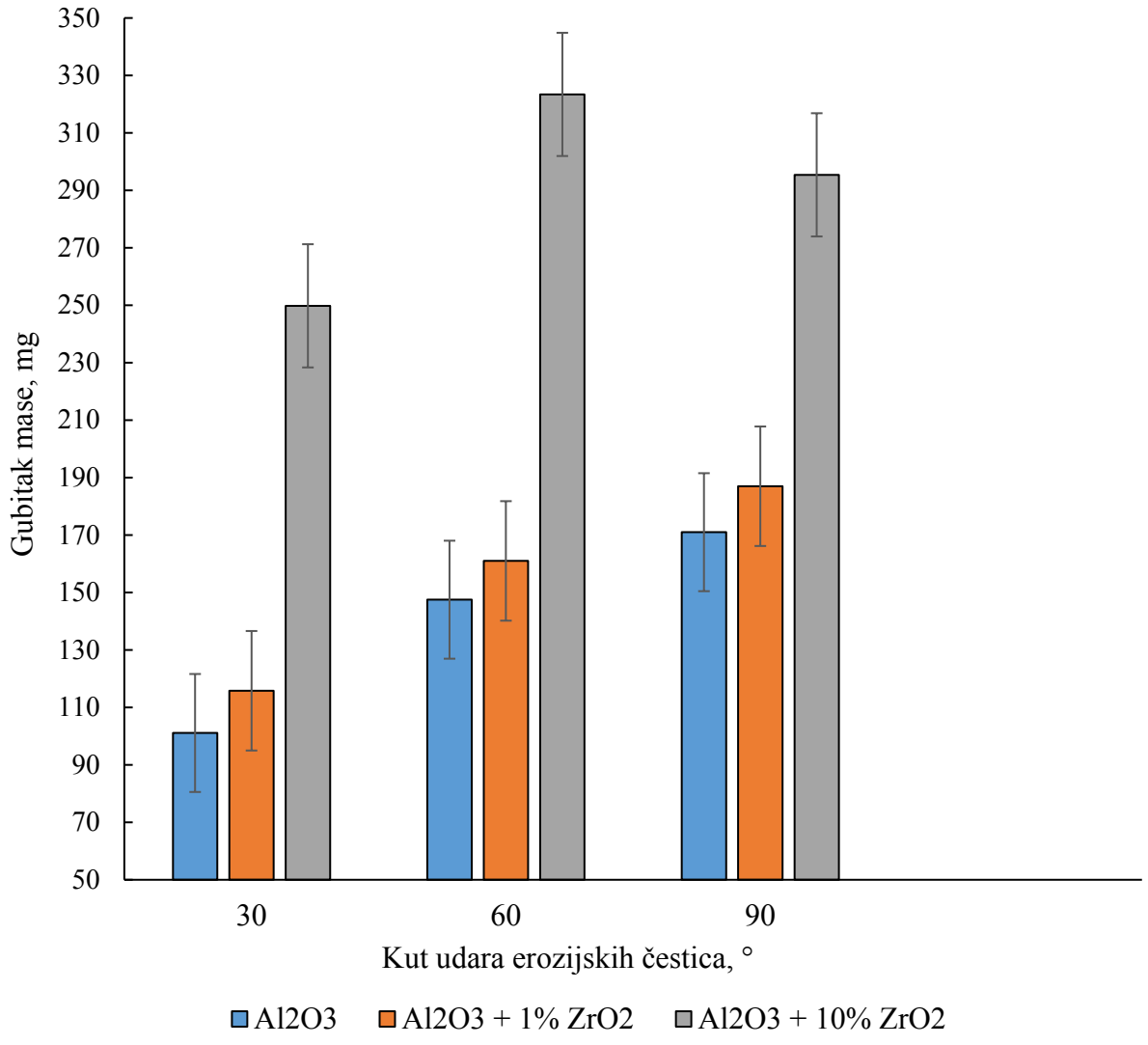
Parametri ispitivanja:

Dimenzije sirovaca: 22 mm x 22 mm x 22 mm
Dimenzije uzoraka: 19 mm x 19 mm x 19 mm (skupljanje 13,6 %)
Erodent: suhi silicijev karbid (SiC)
Brzina vrtnje: 1440 okretaja/min
Brzina uzorka: 24,3 m/s
Trajanje ispitivanja: 13 minuta 54 sekundi (~20 000 udara)
Udarni kutovi: 30 °, 60 °, 90 °

Na svim uzorcima ispitivala se samo jedna površina te je ispitivanje ponovljeno tri puta za svaki od navedenih udarnih kutova.
Erozijsko trošenje praćeno je mjerenjem gubitka mase na vagi prije i nakon svakog pojedinog ispitivanja.

5.3. Rezultati i analiza dobivenih vrijednosti

Prosječni gubitak mase prikazan je na slici:



Slika 48. Graf trošenja pojedinih uzoraka

Vidljivo je da gubitak mase raste s porastom kuta udara ali i s rastom udjela cirkonijeva oksida. Mogući razlozi porasta trošenja su:

I. Previsoki udio cirkonijeva oksida uzrokovao je suprotni učinak – iako u pravom omjeru može poboljšati neka svojstva, moguće je da je preveliki udio cirkonijeva oksida uzrokovao smanjenje otpornosti kompozitne keramike na eroziju česticama. Budući da dodatak cirkonijeva oksida u iznosu od 1 % nije pokazao značajno poboljšanje otpornosti na eroziju česticama, moguće je da će se tražena svojstva poboljšati udjelom većim od 1 %, a manjim od 10 %.

II. Nedovoljna homogenost veza između keramičkih prahova – usitnjenjem prahova na nano razinu povećala se njihova površina i broj granica zrna u mikrostrukturi. Ako prahovi nisu dovoljno dobro kemijski kompatibilni, veze između njih neće biti dovoljno čvrste te se čestice prahova mogu lakše odvojiti u slučaju pojave trošenja.

6. ZAKLJUČAK

Ispitivanje uzoraka samo na otpornost na eroziju česticama ne može dati uvid u druga, moguće poboljšana svojstva te vrste keramike. Rezultati ispitivanja pokazali su da se trošenje povećava s porastom kuta i udjela cirkonijeva oksida. Dok je razlika u trošenju između čistog aluminijevog oksida i onog ojačanog s 1 % cirkonijeva oksida gotovo neznatna, u granicama standardne pogreške, znatno trošenje može se vidjeti kod udjela cirkonijeva oksida u iznosu od 10 %. Mogući razlozi za to su da je došlo do pojave suprotnog učinka na svojstva prevelikim udjelom cirkonijeva oksida ili korišteni keramički prahovi nisu dovoljno dobro kemijski kompatibilni da bi se ostvarilo povećanje otpornosti na trošenje. Dodatna ispitivanja na svojstva poput tvrdoće i lomne žilavosti bilo bi dobro provesti da se stvori bolja slika o svojstvima ove kompozitne keramike.

LITERATURA

[1] Filetin T., Kramer I., Tehnička keramika, Verband der Heramischen e.V., Brevier Technische Keramik, Zagreb 2005.

[2] Precision Ceramics USA; About Technical Ceramics, https://precision-ceramics.com/about-technical-ceramics/, 18.12.2019.

[3] Majić Renjo M., Poboljšavanje svojstava Al_2O_3 keramike dodatkom nanočestica ZrO_2, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[4] Superior Technical Ceramics; Standard Alumina, https://www.ceramics.net/ceramic-materials-solutions/aluminas/std-alumina, 19.12.2019.

[5] Superior Technical Ceramics; Zirconia Ceramics, https://www.ceramics.net/ceramic-materials-solutions/zirconia-ceramics, 19.12.2019.

[6] Superior Technical Ceramics; Zirconia Toughenened Alumina, https://www.ceramics.net/ceramic-materials-solutions/zta, 19.12.2019.

[7] H. L. Calambas Pulgarin, M. P. Albano, Sintering and Microstructure of Al_2O_3 and Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics, Procedia Materials Science 8, 2015., 180-189

[8] Ćurković, L.: Keramika, beton, drvo – interne podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2014.

[9] Metal injection moulding [SubsTech], http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=metal_injection_molding , 7.12.2019.

[10] Lijevanje, http://textarchive.ru/c-2289447-pall.html, 7.12.2019.

[11] Lijevanje folija, http://www.ltcc.org.pl/about-ltcc/tape-casting, 7.12.2019.

[12] Barsoum M. W.; Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, 1996.

[13] Lynn Johnson D., Microwave and Plasma Sintering of Ceramics, Ceramics International, Illinois, 1990. , 295-300

[14] Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark Plasma Sintering of Alumina. Journal of the American Ceramic Society. 2002.; 85(8):1921-7

[15] Agrawal D.; Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, And Melting of Glasses, The Pennsylvania State University, 2006.

[16] Oghabaei M., Mirzaee O., Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, Journal of Alloys and Compounds, 2010., 175-189

[17] Gu V., Microwave sintering, https://www.academia.edu/34667866/Microwave_Sintering, 3.1.2020.

[18] Menezes RR, Souto PM, Kiminami RuthHGA. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. Journal of Materials Processing Technology. 2007 Jul;190(1–3):223–9.

[19] Charmond S, Carry CP, Bouvard D. Direct and Hybrid Microwave Sintering of Yttria-Doped Zirconia in a Single-Mode Cavity. In: Bordia RK, Olevsky EA, editors. Ceramic Transactions Series [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2010.

[20] Souto PM, Menezes RR. Microwave Hybrid Sintering of Mullite Powders. American Ceramic Society Bulletin. 86(1):9

[21] Grilec K., Jakovljević S., Marić G., Tribologija u strojarstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2017.

PRILOZI

I. CD-R disc