



Sebastian Baloš¹, Miroslav Dramićanin^{1,a}, Petar Janjatović¹, Ivan Zabunov², Nenad Kulundžić¹, Slobodan Tabaković¹, Vencislav Grabulov³

UTICAJ SADRŽAJA OKSIDA NA ZAVARIVANJE U ZAŠTITNOM GASU SA NETOPLJIVOM ELEKTRODOM SA AKTIVNIM TOPITELJEM

INFLUENCE OF OXIDE CONTENT IN ACTIVATED TUNGSTEN INERT GAS WELDING

Originalni naučni rad / Original scientific paper

Rad je u izvornom obliku objavljen u Zborniku sa 31. Savetovanja sa međunarodnim učešćem "Zavarivanje 2020" održanog u Kladovu, Srbija od 13. do 16. Oktobra 2021.

Rad primljen / Paper received:

Oktobar 2021.

Rad prihvaćen / Paper accepted:

Maj 2022.

Ključne reči: aktivni topitelj, TIG zavarivanje, nerđajući čelik, dubina uvara, sadržaj nano čestica

Rezime

U ovom radu, izvršeno je zavarivanje – pretapanje uzoraka od austenitnog nerđajućeg čelika AISI 304L (X2CrNi19-11) postupkom TIG, sa aktivnim topiteljem, odnosno, A-TIG postupkom. Topitelji su pripremljeni mešanjem 5, 10, 20, 30 i 40 % nanočestica SiO₂ sa acetonom kao rastvaračem, dok je nanošenje na osnovni materijal izvršeno četkicom, neposredno pre uspostavljanja električnog luka. Izvršena je vizuelna kontrola i makro ispitivanje, pri čemu je najveći akcenat stavljen na merenje dubine uvara, kao dominantnog parametra na osnovu kojeg je procenjena efikasnost topitelja. Ustanovljeno je da najveću dubinu uvara obezbeđuje primena 5 i 40 % nano čestica, s tim da je širina šava veća kod uzorka zavarenog sadržajem nano čestica od 40 %. Međutim, sa gledišta tehnologije zavarivanja, ocenjeno je da je ovo od sekundarnog značaja i da je optimalni sadržaj 5 % nano čestica, pre svega zbog niže cene, jednostavnijeg mešanja, manje viskoznosti i lakšeg nanošenja topitelja na osnovni materijal.

1. Uvod

Upotreba hemijskih supstanci čiji je cilj povećanje efikasnosti i produktivnosti zavarivanja dobro su se pokazale u praksi, odnosno praktičnoj industrijskoj primeni. Najznačajniji proizvodi od

Adresa autora / Author's address:

¹ Department of Production Engineering, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia

² Faculty of Special Technology, Alexander Dubcek University of Trencin, Studentska 2, 911 50 Trencin, Slovakia

³ Institute IMS, Bulevar Vojvode Misica 43, 11000 Belgrade, Serbia

E mail: ^adramicanin@uns.ac.rs

Keywords: activated flux, TIG welding, stainless steel, penetration depth, nanoparticle content

Abstract

In this paper, welding-remelting of AISI 304L (X2CrNi19-11) austenitic stainless steel was performed by using TIG process with activating flux, that is, A-TIG process. Fluxes were prepared by mixing 5, 10, 20, 30 and 40 % SiO₂ nano particles with acetone solvent, while the application of the flux was done by a brush, prior to electric arc engagement. Characterization was done by visual testing and macro section analysis, with the main stress aimed at penetration depth as the dominant parameter used to assess the effectiveness of the flux. It was found that the highest penetration was obtained with 5 and 40 % of nano particles, with the wider weld obtained with 40 % of nano particles. However, from the point of welding technology, it was assessed that this is of secondary importance and that the optimal flux contains 5 % nano particles, primarily due to a lower cost, simpler mixing, lower viscosity and an easier flux application on the base metal.

hemijskih supstanci su topitelji (fluks) za zavarivanje koji se koriste kako bi zaštitili metal šava od uticaja atmosferskih gasova (vodonik, azot, kiseonik), smanjuju energiju jonizacije (potencijala) kako bi se omogućila stabilizacija električnog luka i izazvale hemijske reakcije u metalu šava. Ovi efekti



nastaju dezoksidacijom i dodavanjem legirajućih elemenata [1]. Od 1960. godine postoje topitelji, odnosno aktivni premazi za povećanje dubine uvara kod zavarivanja netopljivom elektrodom u zaštiti inertnog gasa (TIG) ili zavarivanja topljivom elektrodom u zaštiti gasa (MIG/MAG) [2]. Kod TIG postupka se topitelj retko koristi, jer sam zaštitni inertni gas pruža dovoljnu zaštitu od atmosferskih gasova i dovoljnu stabilizaciju električnog luka [3], međutim topitelj se koristi u tehnološke svrhe kao katalizator procesa zavarivanja i tada se topitelj nanosi na površinu osnovnog metala četkom ili rasprskavanjem [4–6]. Topitelj sadrži metalne okside (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO) u lako isparljivom rastvaraču kao što su aceton, metanol ili etanol, kako bi se moglo vršiti zavarivanje u što kraćem roku od nanošenja [7, 8].

Ovaj postupak TIG zavarivanja potpomognut topiteljem naziva se A-TIG (activated tungsten inert gas welding) [9]. Upotrebom topitelja izdvajaju se dva efekta koji imaju najveći uticaj na povećanje produktivnosti: suženje električnog luka i izazivanje obrnutog Marangonijevog efekta u metalnoj kupki. Suženje električnog luka je rezultat elektronegativnosti isparenja topitelja, gde vrsta oksida igra glavnu ulogu [10].

Tseng i Chen objavili su da je SiO_2 efikasniji od TiO_2 zato što je silicijum ima veću elektronegativnost u odnosu na titanijum (Pauling skala: Si 1.9, Ti 1.54) [11]. Međutim obrnuti Marangonijev efekat, odnosno uticaj površinskih napona u metalnoj kupki ima veći uticaj na povećanje dubine. Naime, rastop se kreće iz područja niskog površinskog napona ka području visokog površinskog napona [12]. Kod konvencionalnog TIG zavarivanja čistih metala, čelika i drugih železnih legura koji imaju nizak sadržaj sumpora i kiseonika, površinski napon opada sa povećanjem temperature. Na taj način pospešuje se tok rastopljenog metala ka spoljašnjim ivicama, što rezultira relativno plitkom i širokom metalu šava. Sa druge strana, u prisustvu kiseonika menja se površinski napon, a samim tim i tok kretanja rastopa, odnosno tečni metal sa ivica rastopa se kreće ka sredini metala šava i u dubinu. Kao rezultat dobijamo uzak metal šava sa većom dubinom uvara. [13–15]. Ovo praktično znači da topitelj nije neophodan, međutim povišen sadržaj sumpora je povoljan sa stanovništva dubine uvara, ali sumpor uzrokuje smanjenu duktilnost i povećanu krtost, zbog toga se i smatra nečistoćom u materijalu [16]. Stoga kiseonik predstavlja mnogo bolju alternativu. Kiseonik se u metal šava osim upotrebom topitelja može uneti i tokom procesa

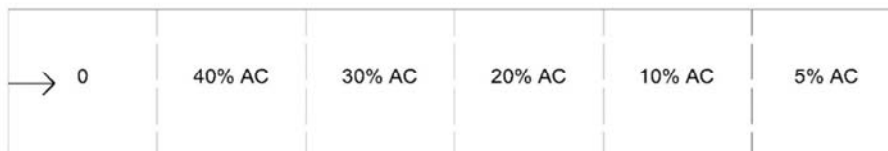
zavarivanja upotrebom modifikovanih gorionika [17]. Međutim bolji odnos dubine uvara i širine metala šava se dobija upotrebom topitelja [14, 18].

Postoje mnoga istraživanja o efikasnosti topitelja na osnovu njegovog sastava. U radu Vora and Badheka [19] ispitivani su različiti oksidi (Al_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , HgO , MoO_3 and NiO), otkrivajući da su Co_3O_4 i CuO najefikasniji. Drugi autori [20–22] ispitivali su topitelje sa oksidima TiO_2 , Cr_2O_3 i SiO_2 i ustanovili da pored hemijskog sastava fluksa značajan uticaj imaju i veličine oksidnih čestica. Upotrebom jednokomponentnih topitelja na bazi nanočestica dobijeni su odnosi dubine i širine metala šava od 1.08. Utvrđeno je da topitelji na bazi nano čestica SiO_2 imaju veću efikasnost u odnosu na čestice mikronske veličine, dok je kod čestica Al_2O_3 uočena obrnuta zavisnost [20]. U istraživanju [6] ustanovljeno je da topitelj od mešavina mikro i nano čestica TiO_2 da ima veću efikasnost nego topitelji od tih komponenti samostalno. Međutim u naučnim istraživanjima ima vrlo malo rezultata koja je to optimalna količina aktivnih čestica, odnosno oksida potrebna u topitelju. Tseng i Wang su dobili pozitivne rezultate sa topiteljem na bazi 40% oksida (30% SiO_2 , 25% TiO_2 , 20% ZnO , 12% NiO , 5% MgO , 3% Cu_2O , 5% FeF_2) sa prosečnom veličinom čestica od 0.74 μm prilikom TIG i Plazma zavarivanja nerđajućeg čelika AISI 316L [23]. Huang je napravio topitelj koji je sadržao čestice veličine 70 – 80 μm TiO_2 (30%, 98.5 % čistoće), SiO_2 (25%, 99 % čistoće), Cr_2O_3 (25%, 99 % čistoće), and MoO_3 (20%, 99.5 % čistoće) za zavarivanje austenitnog nerđajućeg čelika AISI 304 [24].

2. Eksperiment

Zavarivanje, odnosno pretapanje je izvršeno na austenitnom nerđajućem čeliku AISI 304L (<0.03% C; 0.51% Si; 1.28% Mn; <0.007% S; 17.88% Cr; 0.0025% P; 0.008% Al; 0.36% Cu; 9.62% Ni; 0.011% Sn; 0.05% V, ostatak Fe), u obliku ploča debljine 10 mm.

Pripremljeno je pet različitih topitelja, mešanjem 5, 10, 20, 30 i 40 % nano čestica SiO_2 nominalnog prečnika 20 nm sa acetonom ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Za merenje mase oksidnih čestica, korišćena je analitička vaga Železniki Tip 2615. Mešanje je izvršeno magnetnim mešačem Tehnica MM530 u trajanju od 10 minuta. Topitelji su naneti na površinu osnovnog materijala korišćenjem četkice širine 10 mm, na širini od oko 20 mm. Za utvrđivanje dubine penetracije (uvara), uzorci su upoređeni sa uzorkom koji je dobijen bez topitelja, označenim sa 0.



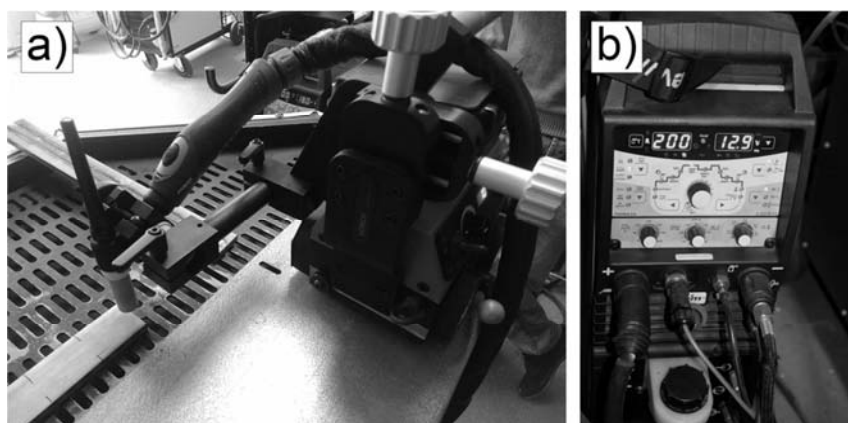
Slika 1. Plan nanošenja topitelja

Figure 1. Fluxes application plan

Zavarivanje, odnosno pretapanje je izvršeno uređajem EWM Tetrix 300 (slika 2b), jednosmernom strujom direktne polarnosti od 200 A, sa keramičkom mlaznicom prečnika 12,7 mm. Korišćena je elektroda prečnika 2,4 mm, sa 2 % ThO₂ i vrhom pod 30°. Rastojanje od vrha elektrode do osnovnog materijala bila je 2 mm. Zavarivanje je izvršeno traktorom tipa Lorch Trac WL (slika 2a), sa brzinom zavarivanja 100 mm/min.

Dobijeni uzorci su vizuelno pregledani i napravljeni su makro preseči, sa indikovanom

dubinom uvara, širinom, odnosom dubine i širine zavara, tačnije, pretopljenog materijala. Priprema uzoraka je izvršena standardnom metalografskom procedurom, korišćenjem opreme Struers. Izvršeno je isecanje, montiranje uzoraka, brušenje brusnim papirima (granulacije 150 do 2000), poliranja dijamantskim suspenzijama (6, 3, 1 i ¼ µm) i nagrizanjem carskom vodom (1/3 azotne kiseline HNO₃ i 2/3 hlorovodonične kiseline HCl).



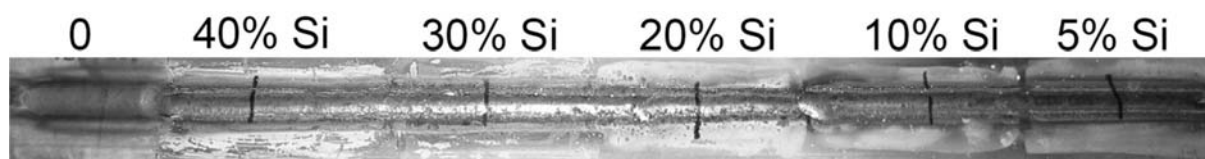
Slika 2. Oprema za zavarivanje a) Traktor za zavarivanje sa montiranim gorionikom b) Aparat sa parametrima nakon zavarivanja

Figure 2. Welding equipment a) Welding tractor with mounted torch b) Apparatus with parameters after welding

3. Rezultati i diskusija

Izgled lica šava prikazan je na slici 3, sa indikovanim uzorkom, odnosno mestom isecanja uzorka za makro ispitivanje. Površina šavova je relativno glatka i morfološki se ne razlikuje značajno od uzorka do uzorka. Pored šava se jasno vidi ostatak premaza, koji nije odreagovao tokom procesa dejstva električnog luka sa netopljive elektrode. Pri višim sadržajima oksida u

topitelju (preko 20 %), boja premaza je izraženija, ali su ujedno jasniji znaci ljuštenja topitelja. Osnovni razlog leži u oduvavanju relativno debelog sloja oksida, čija je athezija za osnovu niža nego u slučaju tankov sloja kod manjeg sadržaja oksida. Naime, zavarivanju se pristupilo tek nakon sušenja rastvarača, što je relativno brzo, posle nekoliko sekundi, s obzirom na veliku brzinu isparavanja acetona.



Slika 3. Lice šava sa označenim uzorcima i mestima isecanja uzoraka za makro

Figure 3. Weld metal face with marked samples and cut locations for macro examination samples



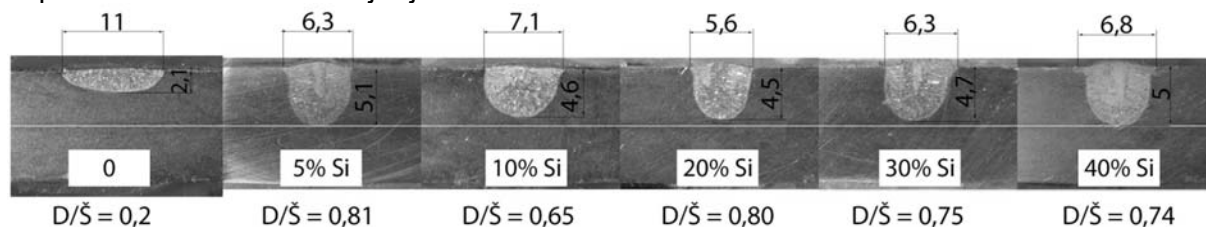
Makro preseći, sa dubinama uvara, širinama, odnosima dubine i širine šava prikazani su na slici 4. Svi šavovi imaju stubastu strukturu, sa kristalinitima usmerenim od linije stapanja prema sredini šava, što je tipično za zavarene spojeve. Osim toga, u odnosu na kontrolni uzorak, svi šavovi imaju značajno veću dubinu uvara, uz manju širinu i veći odnos dubine i širine. Dubina uvara, kao dominantni parametar, odnosno najvažniji rezultat nanošenja aktivacionog topitelja i ključ povećanja produktivnosti TIG postupka, ima najveću vrednost pri sadržaju nanočestica u rastvaraču od 5 i 40 %.

S druge strane, širina šava kod sadržaja 5 % je manja u odnosu na širinu šava kod sadržaja nanočestica 40 %. Treba reći, da je i širina zavara od sekundarnog značaja u odnosu na dubinu uvara, odnosno, dok god je širina veća u odnosu na hrapavost osnovnog materijala, može se reći da navedena širina zadovoljava tehnološke zahteve pretapanja kontaktnih površina, a to je ovde zadovoljeno. Najmanja dubina uvara je dobijena kod sadržaja nano čestica od 20 %. Na osnovu iznetog, može se reći da je sa gledišta dubine uvara, efikasnost sadržaja 5 i 40 % jednaka. Međutim, sa gledišta mešanja, odnosno utroška nano čestica, značajnu prednost ima sadržaj 5 %. Naime, treba reći da je mešanje sadržaja 40 % značajno otežano zbog velike viskoznosti smeše, koja se povećava tokom mešanja jer dolazi do

isparavanja rastvarača. Osim toga, nanošenje premaza sa 40 % nano čestica je otežano i treba ga izvesti znatno brže s obzirom na povećanje viskoznosti. Postoje dva moguća razloga zašto efikasnost smeše nije proporcionalna sadržaju čestica:

1. prekidanje nanetog filma aktivne supstance, tj. nano čestica i razduvanje odvojenih čestica zaštitnim gasom, čime se količina čestica zahvaćenih električnim lukom znatno smanjuje.
2. veća količina nano čestica u rastvoru negativno utiče na stvaranje aglomerata i agregata, odnosno, na spajanje nano čestica [25–27]. Tokom zavarivanja, sitnije čestice znatno brže reaguju, raspadaju se i brže se oslobađa kiseonik iz oksida koji igra ključnu ulogu u ostvarivanju obrnutog Marangonijevog efekta.
3. povećan utrošak energije električnog luka na topljenje veće količine topitelja, čime se smanjuje energija koja se troši na postizanje dovoljno velike dubine uvara.

Dalje istraživanja treba da daju odgovor koji od gore navedenih efekata je ključan, odnosno dominantan za smanjenje efikasnosti veće količine nano čestica, a nije isključeno da su efekti kombinovani, tj. da za smanjenje efikasnosti nije odgovoran samo jedan.



Slika 4. Makro strukture poprečnog preseka sa dubinom uvara, širinom šava, odnosom dubine i širine šava

Figure 4. Macro structures of cross-section with weld depth, seam width, seam depth-to-width ratio

Gore navedeni efekti su značajni s obzirom i na efekat sužavanja električnog luka, koji se postiže elektronegativnošću metala koji stvara metalni oksid, u ovom slučaju, SiO_2 . Konačno, može se reći

4. Zaključak

Na osnovu prikazanih rezultata i u okviru ograničenja koja su prisutna u pogledu eksperimentalnog ispitivanja, mogu se izvući sledeći zaključci:

- Najveća dubina uvara je dobijena aktivacionim topiteljima koji sadrže 5 i 40 % nano čestica
- Širina zavara nisu u direktnoj vezi sa sadržajem nano čestica u aktivacionom topitelju.

da je sa gledišta ekonomičnosti, znatno povoljnije koristiti niži sadržaj nanočestica, s obzirom na troškove nabavke i proizvodnje aktivacionog topitelja.

4. Conclusion

Based on the presented results and within the limitations of the experimental test, the following could be concluded:

- The greatest weld depth was obtained with activation fluxes containing 5 and 40% nano particles
- The width of the weld is not directly related to the content of nano particles in the activation flux.



- Pri većim sadržajima oksida u aktivacionom topitelju dolazi do odvajanja topitelja od osnovnog materijala i razduvanja od strane zaštitnog gasa.
- Smanjena efikasnost topitelja sa većim sadržajima nano čestica može biti rezultat odvajanja topitelja i razduvanja, stvaranja aglomerata i agregata pri većim sadržajima nano čestica, ali i povećane energije za topljenje veće količine oksida, čime se smanjuje efikasnost topitelja.
- Optimalni sadržaj nano čestica sa gledišta dubine uvara i ekonomičnosti, kao i tehnološki dobijanja i nanošenja aktivacionog topitelja je 5 %.
- At higher oxide contents in the activation flux, the flux separates from the base material and is blown by the shielding gas.
- Reduced efficiency of fluxes with higher contents of nano particles can be the result of separation of the flux and blowing, formation of agglomerates and aggregates with higher contents of nano particles, but also increased energy for melting a larger amount of oxide, which reduces the efficiency of the fluxes.
- The optimal content of nano particles from the point of view of weld depth and economy, as well as the technology of obtaining and applying the activation fluxes is content of 5%.

Zahvalnica

Ovo istraživanje je podržano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kroz projekat broj 451-03-68/2020-14/200156: "Inovativna naučna i umetnička istraživanja iz domena delatnosti FTN-a"

Literatura / References

[1] Messler, R. W., Principles of welding: processes, physics, chemistry, and metallurgy, Wiley-VCH, (2004).

[2] Gurevich, S. M., Zamkov, V. N., Kushnirenko, N. A., Improving the penetration of titanium alloys when they are welded by argon tungsten arc process, Automat Weld, 18 (1965), no. 9, pp. 1–5.

[3] Timings, R., Fabrication and Welding Engineering, Fabrication and Welding Engineering, (2008).

[4] Balos, S., Dramicanin, M., Janjatovic, P., Zabunov, I., Klobcar, D., Busic, M., Grilli, M. L., Metal oxide nanoparticle-based coating as a catalyzer for A-TIG welding: Critical raw material perspective, Metals, 9 (2019), no. 5.

[5] Balos, S., Janjatovic, P., Zabunov, I., Grabulov, V., Dramicanin, M., ACTIVATED FLUX TIG WELDING OF STAINLESS-STEEL PIPES, Chem. Ind. Chem. Eng. Q, 25 (2019), no. 4.

[6] Balos, S., Dramicanin, M., Janjatovic, P., Zabunov, I., Pilic, B., Goel, S., Szutkowska, M., Suppressing the Use of Critical Raw Materials in Joining of AISI 304 Stainless Steel Using Activated Tungsten Inert Gas Welding, Metals 2019, Vol. 9, Page 1187, 9 (2019), no. 11, p. 1187.

Acknowledgment

This research is supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development through the project number 451-03-68/2020-14/200156: "Innovative scientific and artistic research in the field of activities of FTN"

[7] Howse, D. S., Lucas, W., Investigation into arc constriction by active fluxes for tungsten inert gas welding, Science and Technology of Welding and Joining, 5 (2000), no. 3, pp. 189–193.

[8] Manabu Tanaka;Hidenori Terasaki;Masao Ushio;John J. Lowke;Yang, C.-L., A MECHANISM OF DEEP WELD PENETRATION IN GAS TUNGSTEN ARC WELDING WITH ACTIVATING FLUX, Proceedings of the KWS Conference, (2002), pp. 76–81.

[9] Arivazhagan, B., Vasudevan, M., Studies on A-TIG welding of 2.25Cr-1Mo (P22) steel, Journal of Manufacturing Processes, 18 (2015), pp. 55–59.

[10] Vidyarthi, R. S., Dwivedi, D. K., Activating flux tungsten inert gas welding for enhanced weld penetration, Journal of Manufacturing Processes, 22 (2016), pp. 211–228.

[11] Tseng, K.-H., Chen, K.-L., Comparisons Between TiO₂ - and SiO₂ -Flux Assisted TIG Welding Processes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12 (2012), no. 8, pp. 6359–6367.

[12] Thomson, J., XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 10 (1855), no. 67, pp. 330–333.



- [13] Modenesi, P. J., Apolinário, E. R., Pereira, I. M., TIG welding with single-component fluxes, *Journal of Materials Processing Technology*, 99 (2000), nos. 1–3, pp. 260–265.
- [14] Tanaka, M., Shimizu, T., Terasaki, H., Ushio, M., Koshi-Ishi, F., Yang, C. L., Effects of activating flux on arc phenomena in gas tungsten arc welding, *Science and Technology of Welding and Joining*, 5 (2000), no. 6, pp. 397–402.
- [15] Dong, C., Zhu, Y., Chai, G., Zhang, H., Katayama, S., Preliminary study on the mechanism of arc welding with the activating flux, In *Aeronautical Manufacturing Technology, Supplement 2004 Paper Presented At International Symposium High Energy Density Beam Processing Technology*, (2004), pp. 271–278.
- [16] Llewellyn, D. ., *Steels: Metallurgy and Applications*, Butterworth Heinemann, Woburn, 1992.
- [17] Zou, Y., Ueji, R., Fujii, H., Effect of oxygen on weld shape and crystallographic orientation of duplex stainless steel weld using advanced A-TIG (AA-TIG) welding method, *Materials Characterization, Complete* (2014), no. 91, pp. 42–49.
- [18] Skvortsov, E. A., Role of electronegative elements in contraction of the arc discharge, *Welding International*, 12 (1998), no. 6, pp. 471–475.
- [19] Vora, J. J., Badheka, V. J., Experimental investigation on mechanism and weld morphology of activated TIG welded bead-on-plate weldments of reduced activation ferritic/martensitic steel using oxide fluxes, *Journal of Manufacturing Processes*, P1 (2015), no. 20, pp. 224–233.
- [20] Tseng, K.-H., Lin, P.-Y., UNS S31603 Stainless Steel Tungsten Inert Gas Welds Made with Microparticle and Nanoparticle Oxides, *Materials*, 7 (2014), no. 6, pp. 4755–4772.
- [21] Venkatesan, G., George, J., Sowmyasri, M., Muthupandi, V., Effect of Ternary Fluxes on Depth of Penetration in A-TIG Welding of AISI 409 Ferritic Stainless Steel, *Procedia Materials Science*, 5 (2014), pp. 2402–2410.
- [22] Venkatesan, G., Muthupandi, V., Justine, J., Activated TIG welding of AISI 304L using mono- and tri-component fluxes, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2016 93:1, 93 (2016), no. 1, pp. 329–336.
- [23] Tseng, K.-H., Wang, N.-S., Research on bead width and penetration depth of multicomponent flux-aided arc welding of grade 316 L stainless steel, *Powder Technology*, 311 (2017), pp. 514–521.
- [24] Huang, H. Y., Argon-hydrogen shielding gas mixtures for activating flux-assisted gas tungsten arc welding, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 41 (2010), no. 11, pp. 2829–2835.
- [25] Balos, S., Pilic, B., Petronijevic, B., Markovic, D., Mirkovic, S., Šarčev, I., Improving mechanical properties of flowable dental composite resin by adding silica nanoparticles, *Vojnosanitetski Pregled*, 70 (2013), no. 5, pp. 477–483.
- [26] Balos, S., Pilic, B., Petrovic, D., Petronijevic, B., Šarčev, I., Flexural strength and modulus of autopolimerized poly(Methyl methacrylate) with nanosilica, *Vojnosanitetski Pregled*, 75 (2018), no. 6, pp. 564–569.
- [27] Balos, S., Pilic, B., Markovic, D., Pavlicevic, J., Luzanin, O., Poly(methyl-methacrylate) nanocomposites with low silica addition, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 111 (2014), no. 4, pp. 327–334.