

ICONIS MUS XI

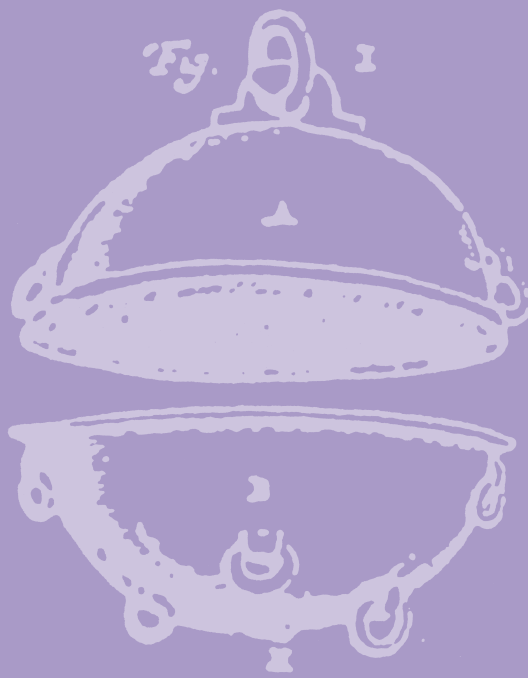


Fig. IV.

# VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO  
METALURGIJO, TANKE PLASTI, POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME



Fig. II.

LJUBLJANA, DECEMBER 2004

ISSN 0351-9716

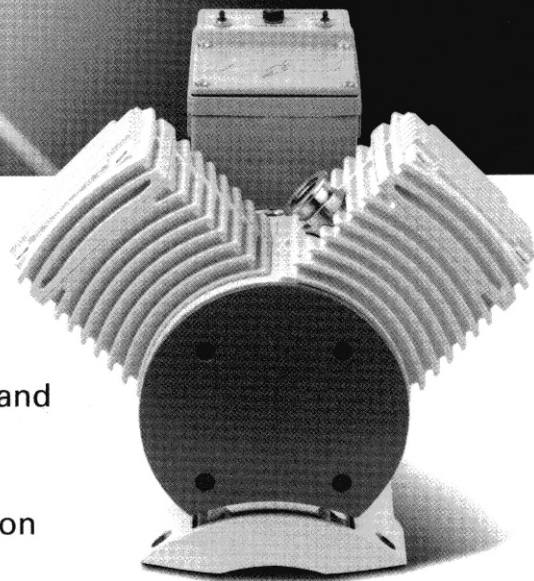
LETNIK 24, ŠT. 4 2004

UDK 533.5.62:539.2:669-982

# XtraDry™

The pump that always stays "clean"!

- ▶ The two-stage piston vacuum pump for clean and reliable processes
- ▶ Absolutely "dry" and oil-free
- ▶ Innovative engineering without particle emission



# CompactTurbo™

The new process turbos of the 1000-2000 l/s class.

- ▶ Economical all the time
- ▶ Reliable operation
- ▶ Universal



**PFEIFFER**  **VACUUM**

**Pfeiffer Vacuum Austria GmbH & C.E. Europe**

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Telefon +43-1-8941-704 Fax +43-1-8941-707 · office@pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.d.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386 (0) 42750200 · Fax +386 (0) 42750240 · scan@siol.net

[www.pfeiffer-vacuum.net](http://www.pfeiffer-vacuum.net)

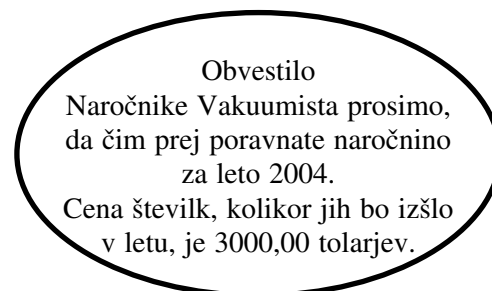
# VSEBINA

## ČLANKI

* Laserski postopki zaščite površin (M. Čekada, P. Panjan) . . . . .	4
* Tribološke lastnosti trdih zaščitnih prevlek (P. Panjan, M. Čekada) . . . . .	11
* Temperaturna kalibracija termoanalizatorja (R. Cerc Korošec) . . . . .	18
* Mikrostrukturalna karakterizacija trdih prevlek (Ti,Al)N in Cr(C,N) (Z. Samardžija, M. Čeh, P. Panjan, M. Čekada) . . . . .	21
* Raziskovanje vakuumu na (dunajskem) fizikalnem inštitutu Jožefa Stefana (S. Južnič) . . . . .	24

## NASVETI

* Zakaj pri vakuumskem nanašanju tankih plasti potrebujemo visoki vakuum? (P. Panjan, M. Čekada) . . . . .	33
--	----



### SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za znanost**
- **PFEIFFER Vacuum Austria GmbH**

### VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

**Glavni in odgovorni urednik:** dr. Peter Panjan

**Uredniški odbor:** dr. Miha Čekada, mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

**Naslov:** Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (01) 477 66 00

**Elektronska pošta:** DVTS.group@guest.arnes.si

**Domača stran DVTS:** <http://www2.arnes.si/~ljdvts/>

**Številka transakcijskega računa pri NLB:** 02083-0014712647

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

**Tisk:** Littera picta, d. o. o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana

**Naklada:** 400 izvodov

# LASERSKI POSTOPKI ZAŠČITE POVRŠIN

Miha Čekada, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V prispevku so opisani sodobni postopki zaščite površin z laserjem. Zaščita površin lahko poteka na tri načine: (1) Pri laserskem utrjevanju površin lokalno pregrejemo in zakalimo tanko podpovršinsko plast; varianta je lasersko pretaljevanje površin, kjer temperatura površine za kratek čas preseže tališče. (2) Lasersko peskanje uporabljamo za hladno utrjevanje površin. (3) Difuzijskim postopkom je skupna aktivacija površine ob sočasnem vnašanju dodatnega materiala. V uporabi so lasersko plinsko nitiranje, lasersko legiranje in lasersko oplašanje.

## Laser methods for surface protection

### ABSTRACT

State of the art in laser surface treatment techniques is described in this paper. The protection of the surfaces can be achieved in three ways: (1) At laser surface hardening the surface is locally annealed and quenched; its variant is laser surface melting, where the surface temperature exceeds the melting point. (2) Laser shot peening is used for cold hardening of the surfaces. (3) The diffusion techniques share a common feature of simultaneous laser activation of the surface and incorporation of the alloying material. The following methods are in use: laser gas nitriding, laser surface alloying and laser surface cladding.

## 1 UVOD

Ustrezna trdota materiala je eden od ključnih dejavnikov, ki odločajo o uporabnosti in trajnosti orodja oz. strojnega dela. Intrinzična (lastna) trdota je snovna lastnost materiala in je odvisna od kemijske sestave. Pri dani kemijski sestavi pa lahko trdoto močno variramo z ustrezno mikrostrukturo, tj. velikostjo zrn in fazno sestavo. Največkrat trdoto povečamo s toplotno obdelavo ali z obdelavo v hladnem.

Postopki utrjevanja masivnih materialov, najbolj razširjeno je seveda utrjevanje jekel, je dobro poznano in ga tukaj ne bomo predstavljali. Pač pa se bomo osredotočili na metode, pri katerih je postopek utrjevanja omejen na tanko območje neposredno ob površini, tj. od nekaj desetink milimetra do nekaj milimetrov. Osnovna prednost utrjevanja površin proti utrjevanju celotnega kosa je v tem, da je lahko osnovni material mehkejši in s tem tudi bolj žilav. Dobimo torej preprost kompozit: trda površina na žilavi podlagi.

Postopki utrjevanja površin niso ostro ločeni od postopkov nanosa prevlek na površino. Medtem ko pri nekaterih metodah le spremenimo mikrostrukturo površine (npr. toplotna obdelava), pa pri drugih vgrajujemo dodatne snovi v material (npr. anodna oksidacija, nitiranje), čeprav o prevleki v klasičnem pomenu besede še ne moremo govoriti. Pri nekaterih postopkih sicer pripravimo prevleko, a zaradi širokega

difuzijskega spoja ni ostro ločena od podlage (npr. lasersko oplašanje). Zares ločeno prevleko pa dobimo šele s postopki nanosa iz parne faze (PVD in CVD).

## 2 TOPLOTNA OBDELAVA POVRŠIN

O toplotni obdelavi površin govorimo tedaj, ko lokalno segrejemo podpovršinsko plast, nato pa jo hitro ohladimo (kaljenje). Če je ohlajanje dovolj hitro, pride do fazne transformacije in/ali spremembe velikosti kristalnih zrn. Metoda se najpogosteje uporablja pri jeklih, kjer odvisno od hitrosti ohlajanja dobimo različne strukture: martenzitno, bainitno itd. Precej manj je toplotna obdelava razširjena pri drugih kovinskih materialih (npr. titanove zlitine). Medtem ko je pri toplotni obdelavi masivnih kosov v večini primerov potrebno kalilno sredstvo (voda, olje), pa je pri toplotni obdelavi površin to večkrat nepotrebno zaradi majhne toplotne kapacitete segrete površine – okoliški material namreč deluje kot dober ponor toplote.

### 2.1 Klasični postopki toplotnega utrjevanja površin

**Indukcijsko utrjevanje** (*induction hardening*) poteka tako, da nad površino postavimo navitje (tuljavo), skozi katero spustimo močan električni tok<sup>(1)</sup>. Zaradi indukcije se površina segreje, značilno do globine 5 mm. Postopek je primeren za utrjevanje rotacijsko simetričnih izdelkov, kot so gredi, in za izdelke enostavnih geometrij, npr. zobov zobnikov. Tehnologija je relativno nezahtevna in omogoča masovno uporabo za nizko ceno.

Poglavitna slaba stran postopka pa je nefleksibilnost, saj moramo obliko tuljave prilagoditi posameznemu izdelku, kar je povezano z večjimi stroški in mrtvim časom pri menjavi tuljave. Postopek ni primeren za utrjevanje izdelkov kompleksnih geometrij, težave so tudi pri utrjevanju manj dostopnih delov. Precejšen problem je tudi izguba dimenzijskih toleranc, zaradi česar je pogosto potrebna dodatna obdelava.

**Plamensko utrjevanje** (*flame hardening*) je dobro poznan in razširjen postopek, ki se odlikuje po zelo nizkih kapitalnih stroških in veliki fleksibilnosti. Ker je energija, ki jo dovajamo na površino, precejšnja, je potrebno dodatno kalilno sredstvo. S tem so povezane tudi precejšnje deformacije izdelka. Uporablja se ga za utrjevanje površin zobnikov, gredi, kokil itd. Zaradi

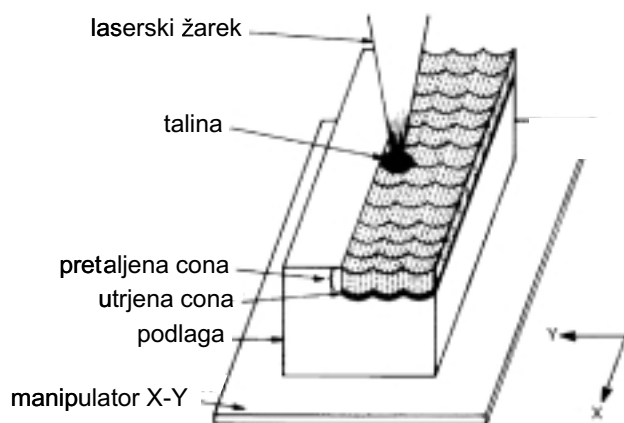
same narave plamena je ponovljivost postopka relativno slaba. Obseg področja, ki ga utrjujemo, je neenakomeren, obstaja pa tudi nevarnost lokalnega taljenja, zato zahteva plamensko utrjevanje precejšnje znanje operaterja. Dodatna ovira je ekološka problematičnost postopka in precejšnja poraba energije.

**Utrjevanje z oblokom** (*arc hardening*) je primerljivo s plamenskimi utrjevanjem. Zaradi stohastične narave obloka je tako kot pri plamenskem utrjevanju področje utrjevanja slabo definirano. Analogno so prednosti postopka velika fleksibilnost in nizka cena.

**Utrjevanje z elektronskim curkom** (*electron beam hardening*) poteka v vakuumu. Površino izdelka lahko segrejemo z defokusiranim elektronskim curkom, s katerim zaobjamemo večje področje, ali pa izdelek skeniramo s fokusiranim curkom, podobno kot pri utrjevanju z laserjem (glej spodaj). Postopek je dobro ponovljiv, z minimalnimi deformacijami izdelka, vakuumsko okolje pa obenem ščiti pred oksidacijo. Slabe strani pa izvirajo prav iz vakuumske narave postopka, saj je velikost izdelka omejena z velikostjo vakuumske posode, črpalna faza pa zahteva dodaten čas.

## 2.2 Utrjevanje površin z laserjem (*laser surface hardening*)

Uporaba laserja je zelo razširjena na področju varjenja, rezanja in litografije, precej manj pa na področju toplotne obdelave, čeprav je laserski žarek zelo dobro definiran, lahko vodljiv in primeren za različne geometrije izdelkov. Do pred nedavnim je bila omejitev nizka gostota moči dostopnih laserskih izvirov. Ena bistvenih prednosti je možnost utrjevanja poljubno omejenih področij, tudi takih, ki so klasičnim postopkom težko dostopni (izvrtine, vogali itd.). Utrjeno področje ima značilno debelino 0,2–3 mm in ima visoko trdoto, večjo obrabno obstojnost in večjo odpornost proti koroziji. Kalilna sredstva niso



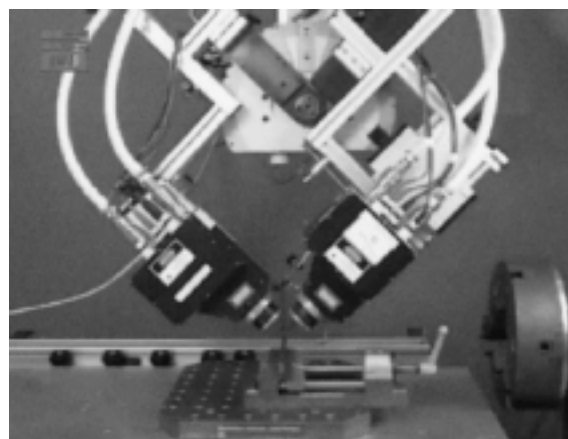
**Slika 1:** Postopek skeniranja pri laserskem pretaljevanju površin <sup>(6)</sup>; enak princip se uporablja pri vseh laserskih postopkih obdelave površin

potrebna, saj je segrevanje zelo lokalizirano in je okoliški material dober ponor toplote.

Lasersko utrjevanje poteka tako, da žarek skenira površino (slika 1 sicer prikazuje lasersko pretaljevanje, geometrija pa je podobna pri vseh laserskih postopkih obdelave površin) <sup>(2,3)</sup>. Osnovni problem je precejšnja odbojnost kovinskih površin, npr. pri CO<sub>2</sub>-laserju od 90 do 98 %. Odbojnost lahko zmanjšamo z večjo hrapavostjo površine, s segrevanjem površine ali uporabo linearno polarizirane svetlobe, največ pa je v uporabi dodajanje absorptivnih prevlek. Primerna prevleka je grafit v koloidni suspenziji, značilna debelina prevleke je 10–20 μm, kar zmanjša odbojnost pod 20 %. Primerna debelina je pomembna: če je prevleka pretanka, prehitro odpari, če je predebela, pa lahko odparjeni material vpliva na dinamiko utrjevanja. Polega grafita so v uporabi še prahovi iz sljude, nekaterih fosfatov (mangana, cinka, železa) in oksidov (cinka in bakra). Zaradi zaščite izdelka pred oksidacijo kakor tudi zaradi zaščite laserske optike pred parami je potrebno preprihanje z inertnim plinom, največkrat z argonom ali dušikom.

Le dobrih pet let nazaj je bil edini primeren laserski izvir (dovolj velika gostota moči in dolg čas interakcije) CO<sub>2</sub>-laser z valovno dolžino 10 μm (infrardeče področje). Danes je na voljo Nd:YAG-laser z desetkrat manjšo valovno dolžino, kar omogoča prenašanje snopa z optičnimi vlakni. Tako je fleksibilnost postopka precej večja. Najnovejši razvoj diodnih laserjev pa je omogočil tudi njihovo uporabo v postopkih utrjevanja. Zaradi majhnih dimenzij jih lahko pritrdimo direktno na glavo manipulatorja (slika 2). Značilna moč laserjev pri utrjevanju površin je nekaj kilovatov, gostota moči pa v obsegu 1–100 W/mm<sup>2</sup>.

Velik pomen ima pravilna izbira oblike pramena (žarka) in parametrov skeniranja. Namesto ostre konice Gaussove oblike je primernejši nekoliko defokusiran žarek, ki ima bolj mizasto porazdelitev gostote



**Slika 2:** Lasersko utrjevanje robnikov avtomobilskih vrat z diodnimi laserji (Volkswagen) <sup>(2)</sup>

moči. Značilen čas interakcije laserskega žarka na danem mestu površine je 0,01–2 sekunde. Če so pasovi skeniranja preblizu skupaj, lahko pride do efekta lokalnega popuščanja. Tik ob utrjenem področju je namreč ozek pas, ki je bil izpostavljen nekoliko nižji temperaturi, tako da lahko področje, ki smo ga v prejšnjem ciklu utrdili, v naslednjem popustimo.

Lasersko utrjevanje površin je najbolj razširjeno v **avtomobilski industriji**, kjer je tudi prvi dokumentiran primer uporabe z začetka 70-ih let <sup>(2)</sup>. Gre za litoželezno ohišje pogonske gredi z dobro natezno trdnostjo, obdelovalno sposobnostjo in relativno nizko trdoto. Poskusili so naslednje metode utrjevanja:

- uporabo litega železa z višjim odstotkom ogljika; to bi pomenilo težje obdelovanje in višje stroške orodja
- indukcijsko ali plamensko utrjevanje; to bi bilo povezano s prevelikimi deformacijami izdelka
- nitriranje; zahtevalo bi dodatno pregrevanje, kar bi povišalo stroške izdelave.

Odločili so se za utrjevanje s CO<sub>2</sub>-laserjem z naslednjimi parametri: širina pasu utrjevanja 2 mm, globina utrjene cone 0,3 mm. S tem so povečali trdoto iz HV 170 na 700 in zmanjšali obrabo za 80 %. Deformacij izdelka skoraj ni bilo, saj je bilo utrjenega materiala le 28 g v celotni masi izdelka 6,3 kg.

Primer iz **strojne industrije** je utrjevanje litoželeznih ležišč za nože, ki se uporabljajo v proizvodnji valjev za izdelavo papirja <sup>(2)</sup>. Zahtevana trdota je bila HV 580 do globine 1 mm. Izdelovalec (Artekno-Metalli Oy, Finska) je ležišča utrjeval indukcijsko, pri čemer je imel velike težave z deformacijami. Odpravljal jih je z ekstenzivno kasnejšo obdelavo, zaradi česar je moral biti izdelek že vnaprej nekoliko predimenzioniran. Ker je postopek utrjevanja prevzel podizvajalec, je to pomenilo še dodatno izgubo časa.

Vpeljava laserskega utrjevanja je prinesla vrsto prednosti: čas obdelave se je zmanjšal na 1 uro; ves postopek je bil opravljen na enem mestu; trdota je dosegla HV 900; deformacije so se močno zmanjšale, tako da so bile potrebne le manjše korekcije. V prihodnje nameravajo zmanjšati debelino utrjene cone na 0,5 mm, kar bi pomenilo dokončno odpravo kasnejše obdelave.

Dodatni primeri so še <sup>(2)</sup>:

- preše za preoblikovanje pločevine: zmanjšanje deformacij na minimum, odprava dodatne obdelave;
- lopate parne turbine iz nerjavečega jekla: zmanjšanje časa obdelave za 90 %, večja odpornost proti utrujanju;

- robniki avtomobilskih vrat (Volkswagen): eden prvih primerov uporabe diodnih laserjev v industriji (slika 2);
- batni obročki za ladijske motorje: dvakratno povečanje trajnostne dobe.

V prihodnosti se obeta široka uporaba v ladjedelništvu in na področju hladnega preoblikovanja in tlačnega litja.

### 2.3 Lasersko utrjevanje površin s pretaljevanjem (laser surface melting)

Postopek laserskega utrjevanja s pretaljevanjem se od prej opisanega laserskega utrjevanja razlikuje le v tem, da povečamo gostoto moči laserskega žarka do te mere, da temperatura površine izdelka naraste preko tališča. Kontakt laserskega žarka s površino je torej talina, ki potuje skupaj z žarkom, takoj za njim pa se zaradi hitrega ohlajanja strdi (slika 1). V talini pride do popolne homogenizacije materiala, po strjevanju pa nastane nova mikrostruktura. V uporabi je tudi izraz lasersko glaziranje (*laser glazing*).

Osnovni namen segrevanja preko tališča je v tem, da zaradi zelo visokih hitrosti ohlajanja (10<sup>2</sup>–10<sup>8</sup> K/s) nastanejo mikrostrukture, ki jih s klasičnimi postopki ne moremo pripraviti. Gre za nastanek metastabilnih struktur in visoke topnosti. Takšna mikrostruktura je pogosto povezana z visoko trdoto (slika 3a). Ta postopek se mnogo bolj uporablja pri utrjevanju aluminijevih in magnezijevih zlitin, pri jeklih pa je taljenje večinoma nezaželen pojav. Pri slednjih namreč pride do zmanjšanja trdote v pretaljenem materialu.

Z laserskim pretaljevanjem jim je uspelo povečati trdoto zlitine Al-Cu za faktor 3 <sup>(4)</sup>. Pri aluminijevih zlitinah so dobili dobre rezultate šele po kasnejšem peskanju: boljšo korozijski obstojnost in odpornost proti utrujanju <sup>(5)</sup>. Pri magnezijevih zlitinah poročajo o povečanju trdote za faktor 3 in odpornosti proti koroziji <sup>(6)</sup>.

Pri **keramičnih materialih** se z laserskim pretaljevanjem (utrjevanje v tem primeru ni najbolj primeren izraz) zapira pore in s tem izboljša nekatere mehanske lastnosti. Keramični materiali na osnovi SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZrO<sub>2</sub> se široko uporabljajo v visokotemperaturnih aplikacijah kot konstrukcijski elementi, cevi itd. Njihova osnovna mikrostrukturna pomanjkljivost je poroznost, zaradi katere so ti materiali krhki, s poroznostjo pa je tudi povezana korozijska obstojnost.

Čeprav imajo keramični materiali visoko tališče, pa lahko to temperaturo z laserjem dosežemo s primerno visoko gostoto moči. Nastane tanka plast taline, ki zalije pore in ima po strjevanju nasprotno od masivnega materiala precej manjšo poroznost (ta je po

navadi posledica termičnih napetosti) (slika 3b). V nekaterih primerih pride tudi do tvorbe drugih faz, npr. pasivacijske plasti in do značilne dendritske mikrostrukture.

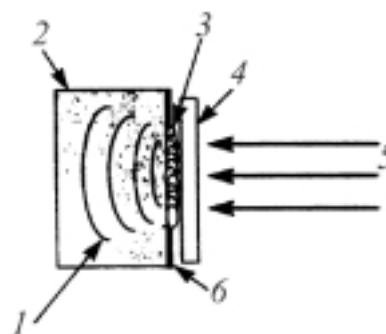
Z laserskim pretaljevanjem je uspelo povečati odpornost keramike  $ZrSiO_4$  proti toplotnim šokom in zmanjšati visokotemperaturno korozijo v solni kopeli za razred velikosti <sup>(7)</sup>.

### 3 HLADNO UTRJEVANJE

Hladno utrjevanje je proces, analogen toplotni obdelavi. V obeh primerih gre za spremembo mikrostrukture ob nespremenjeni povprečni kemijski sestavi. Pri hladnem utrjevanju dobimo povečanje trdote z vnašanjem dislokacij in spremembo velikosti kristalnih zrn, medtem ko do sprememb faze v večini primerov ne pride. Dodaten efekt je vnos kompresijskih notranjih napetosti, ki zavirajo rast razpok.

**Globoko valjanje** (*deep rolling*) je postopek valjanja pod velikim kontroliranim pritiskom, s katerim utrdimo površino. Nasprotno od peskanja je površina bolj gladka kot pred obdelavo. Postopek je relativno poceni, a je omejen na gladke geometrije.

Pri **peskanju** (*shot peening*) površino utrdimo z obstreljevanjem z jeklenimi (steklenimi, keramičnimi)



**Slika 4:** Shema laserskega peskanja: (1) udarni val, (2) vzorec, (3) oblak plazme, (4) zaporna plast, (5) laserski žarek, (6) absorptivna prevleka <sup>(22)</sup>

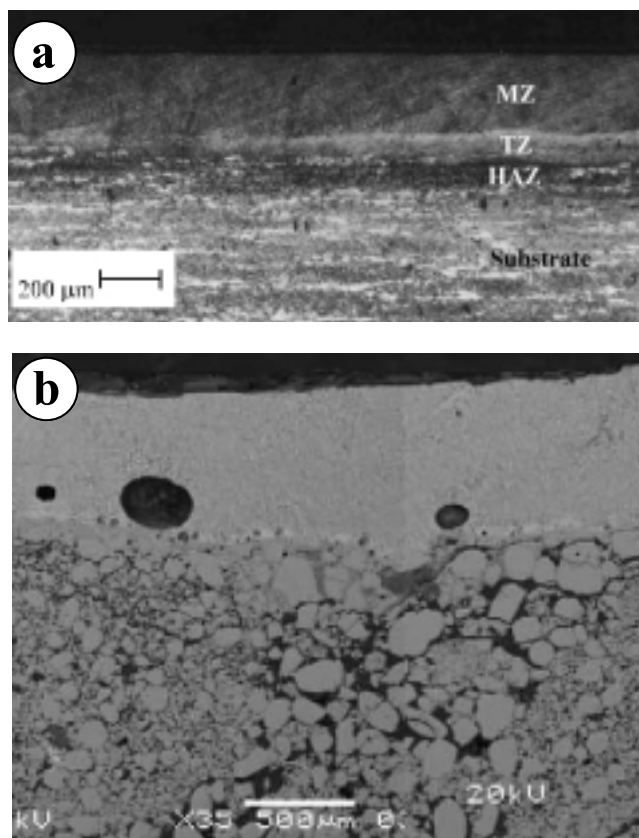
kroglicami. Značilna globina utrjene cone je 100–200  $\mu\text{m}$ . Postopek je enostaven in poceni, vendar je globina utrjevanja neenakomerna. Udarec kroglice spremlja nastanek kraterja, kar poveča hrapavost površine, to pa ima poleg lepotnih lahko tudi funkcionalne slabe strani. Trajnost izdelka med utrujanjem se poveča za faktor 3–10.

#### 3.1 Lasersko peskanje (*laser shot peening*)

Izraz "lasersko peskanje" je povzet po podobnih efektih na površini izdelka kot pri klasičnem peskanju, čeprav se postopka močno razlikujeta. Medij, ki utrjuje površino pri laserskem peskanju, je pregret oblak materiala, uparjenega z laserjem (slika 4). Izdelek prekrijemo z absorptivno prevleko (največkrat kar črna barva) in jo obstreljujemo z laserjem. Prevleka se upari, nastane oblak plazme in udarni val utrdi površino. Efekt se močno poveča, če preko absorptivne prevleke postavimo še t. i. zaporno plast (največkrat tekoča voda), ki prepreči uhajanje uparjenega oblaka v okolico. Tlak je velikostnega reda nekaj GPa. Postopek je podoben laserskemu utrjevanju, s to razliko, da je pri laserskem peskanju absorptivna prevleka debelejša, zato so termični efekti omejeni le nanjo.

V primerjavi s klasičnim peskanjem dosežemo pri laserskem za skoraj red velikosti večjo globino utrjene cone (preko 1 mm). Globlje utrjena plast pomeni boljše zaščito pred nastankom podpovršinskih razpok. Prednosti pred klasičnim peskanjem so še odsotnost kraterjev, boljše dostopnost notranjih površin in lažja obdelava omejenih površin. Poglavitni slabosti sta visoka cena in majhna hitrost obdelave.

Lasersko peskanje se veliko uporablja v letalski industriji, predvsem pri utrjevanju robov turbin <sup>(8)</sup>. Uporabili so ga tudi že za zaščito železniških tirov <sup>(9)</sup>.



**Slika 3:** SEM-posnetek prereza lasersko pretaljene površine: (a) kovinska podlaga (MZ – pretaljeno področje, TZ – prehodno področje, HAZ – utrjeno področje) <sup>(24)</sup>; (b) keramična podlaga <sup>(7)</sup>

## 4 DIFUZIJSKI POSTOPKI UTRJEVANJA

Pri toplotni obdelavi spremenimo mikrostrukturo izdelka na površini, medtem ko povprečna kemijska sestava ostane enaka. Le-to pa lahko spremenimo tako, da na površino dodajamo material, bodisi v obliki plina, prahu ali suspenzije. Tedaj govorimo o difuzijskih postopkih.

### 4.1 Termokemijski postopki

Termokemijska obdelava je postopek utrjevanja površine podlag iz jekla, uporablja pa se tudi za titanove zlitine. Najpogosteje s temi postopki obogatimo površino z dušikom in/ali ogljikom do značilne globine nekaj 100  $\mu\text{m}$ . Glede na temperaturo in dodani element razlikujemo nitriranje, nitrocementiranje, cementiranje in karbonitriranje.

Za **nitriranje** se uporablja dušik, za **nitrocementiranje** mešanica dušika in enega od nižjih ogljikovodikov pri temperaturi med 490 °C in 580 °C. Dušik oz. ogljik difundirata v feritno zlitino, kjer se vežeta z legirnimi elementi. Pri teh temperaturah poteka proces nitriranja v feritnem območju, zato po nitriranju oz. nitrocementiranju nasprotno od **cementiranja** in **karbonitriranja** (ki potekata pri temperaturi avstenizacije) ni potrebno popuščenje. Pri termokemijskih postopkih utrjevanja površin nastane na površini spojinska (bela) plast, pod njo pa relativno debela difuzijska cona. Bela plast, ki jo sestavljata fazi  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  in  $\eta\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ , je sicer zelo trda, vendar so v njej velike notranje napetosti, zaradi katerih je krhka. Zato je nezaželena in jo moramo pred uporabo orodij kemijsko ali mehansko odstraniti. Z ustreznimi izbiro parametrov termokemijske obdelave pa lahko njeno debelino zmanjšamo na minimum.

Vsa jekla lahko med termokemijsko obdelavo pri določeni temperaturi tvorijo železove nitride in karbide. Proces nitriranja je intenzivnejši v jeklih, ki vsebujejo enega ali več legirnih elementov, kot so: Al, Cr, V, W ali Mo. Drugi legirni elementi (Ni, Cu, Si ali Mn) ne vplivajo bistveno na proces nitriranja. Zato ta ni odvisen samo od parametrov obdelave (temperatura, čas nitriranja), ampak tudi od sestave jekla. S termokemijsko obdelavo orodnih jekel povečamo trdoto površinske plasti (do nekaj 100  $\mu\text{m}$ ) in obrabno obstojnost, izboljšamo odpornost proti utrujanju in korozijsko obstojnost (z izjemo nerjavečega jekla). Na tako obdelano podlago je pogosto smiselno nanesti trdo PVD-prevleko. Tako dosežemo sinergijski učinek obeh metod utrjevanja. Če uporabimo plazemsko nitriranje oz. nitrocementiranje, potem lahko oba postopka naredimo v isti vakuumski posodi. Plazemsko difuzijsko utrjevanje omogoča tudi boljšo kontrolo sestave in debeline spojinske plasti.

### 4.2 Laserski difuzijski postopki

Kot smo že opisali v poglavju o laserskem utrjevanju, je laser medij, s katerim modificiramo lastnosti površine, ne da bi katerikoli material dodajali. Logična nadgradnja tega postopka je prav dodajanje materiala, bodisi v obliki plina, prahu ali suspenzije. Laserski žarek torej katalizira reakcijo med podlago in dodanim materialom ali pa stimulira difuzijo dodanega materiala v podlago. Razlikujemo dva postopka: **lasersko legiranje površin** (*laser surface alloying*), kjer obogatimo površinski del z dodanim materialom, in **lasersko oplaščenje površin** (*laser surface cladding*), kjer pa gre za lasersko induciran nanos prevleke. Meja med tema dvema postopkoma ni ostra, tudi terminologija ni ustaljena. Večkrat namreč naletimo na opis "laserskega legiranja", ki bi mu po gornji definiciji morali reči "lasersko oplaščenje". Za lasersko oplaščenje se večkrat uporablja tudi izraz "lasersko inženirstvo površin" (*laser surface engineering*), čeprav je pojem v osnovi precej bolj splošen.

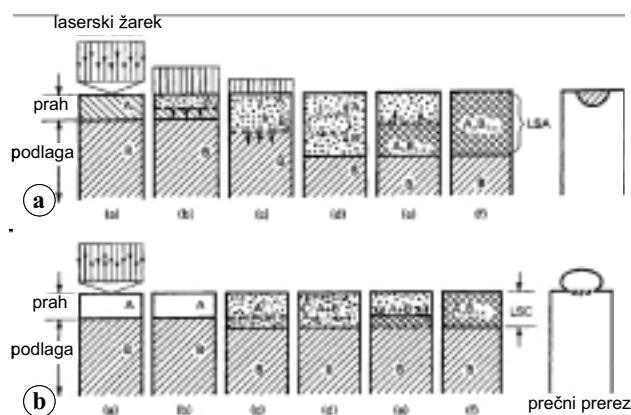
Medtem ko imajo laserski difuzijski postopki vrsto prednosti, pa je njihova skupna slabost visoka cena in nizka hitrost obdelave. Značilna hitrost pri laserskem legiranju je 2 m/min (pri laserskem oplaščenju le 0,5 m/min), širina obdelovanega področja pa je le nekaj milimetrov.

### 4.3 Lasersko legiranje površin (*laser surface alloying*)

Lasersko legiranje z dušikom iz dušikove atmosfere je dejansko le varianta plinskega nitriranja in ga tudi imenujemo **lasersko plinsko nitriranje** (*laser gas nitriding*). Z laserskim curkom segrejemo površino, da nastane difuzijska in/ali spojinska nitridna plast. Večinoma se ga uporablja na titanu in titanovih zlitinah. Lasersko nitriranje lahko izvedemo tudi tako, da nanese prah spojine, bogate z dušikom, in induciramo legiranje z laserjem (glej spodaj). Tak postopek je tudi v uporabi na titanu in njegovih zlitinah, nanese material pa je TiN.

**Lasersko legiranje površin** (sliki 5a in 6) izvedemo tako, da površino prekrijemo s plastjo legirnega elementa. Variantno lahko prah sproti dodajamo. Ko na plast posvetimo z laserjem, se v celoti stali dodana plast kakor tudi del podlage. Dobimo homogeno mešanico podlage z dodanimi legirnimi elementi. Ko se le-ta strdi, nastane legirana površina z želenimi mehanskimi in mikrostrukturnimi lastnostmi. Pri laserskem legiranju je delež legirnih elementov le nekaj odstotkov v površinski plasti. Glavni razlogi za poboljšanje lastnosti so: utrjevanje s trdno raztopino,

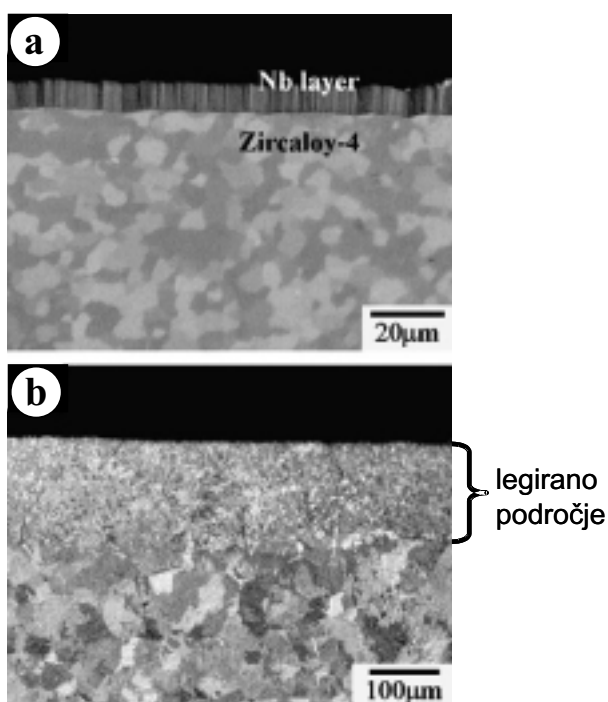




**Slika 5:** Shema laserskega legiranja površin (a) in laserskega oplaščenja površin (b) <sup>(15)</sup>

nastanek novih faz in mikrostrukturni efekti zaradi hitrega ohlajanja.

Tako so uspešno povečali korozijsko obstojnost in trdoto zlitine zircaloy (zlitina na osnovi cirkonija za jedrske aplikacije) z legiranjem z niobijem <sup>(10)</sup>. Nekaj uspešnih poskusov je bilo tudi z zaščito magnezija z legiranjem s Cr, Al, Fe in Cu <sup>(11)</sup>. V kombinaciji z nitriranjem je uspelo zaščititi titan, tako da so ga posuli z aluminijevim prahom v dušikovi atmosferi <sup>(12)</sup>. Nastala površina je vsebovala intermetale (Ti-Al) in nitride (Ti-N in Ti-Al-N). Zgolj z nitriranjem podlage iz Ti-6Al-4V pa so nastali dendriti iz TiN, kar je povečalo obrabno obstojnost <sup>(13)</sup>. Poročajo tudi o poboljšanju obstojnosti proti kavitacijski koroziji za faktor 12.



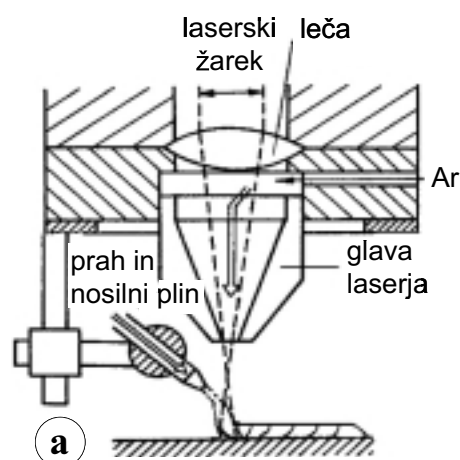
**Slika 6:** SEM-posnetek prereza plasti pred laserskim legiranjem (a) in legiranega področja po laserskem legiranju (b); povečavi nista enaki <sup>(10)</sup>

#### 4.4 Lasersko oplaščenje površin (laser surface cladding)

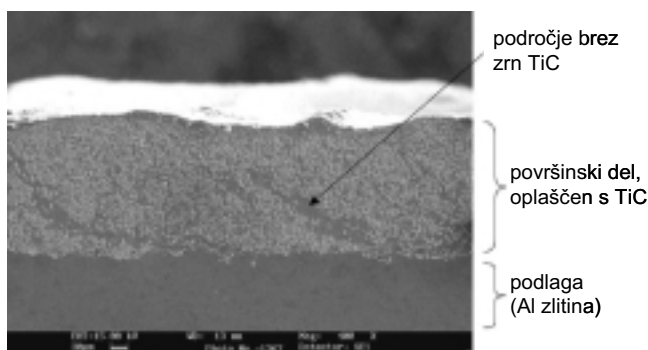
Lasersko oplaščenje (slika 5b) se od laserskega legiranja loči po tem, da gre pri oplaščenju za nanos plasti dodanega materiala, delež elementov podlage v plasti pa je majhen.

Postopki so precej občutljivi na parametre laserskega žarka (poskušali so tudi z večkratnim skeniranjem), poleg tega je še precej tehničnih problemov, ki še niso bili dokončno rešeni: nekompatibilni termični raztezki, slabo omakanje, krhkost ob povišani trdoti itd. Ena od najbolj perspektivnih rešitev so gradientne prevleke (*functionally graded materials*), kjer se lastnosti (sestava, velikost zrn, notranje napetosti) nameroma spreminja od podlage proti površini.

V večini primerov laserskega oplaščenja gre za sintezo plasti iz t. i. **kompozitov kovina-matrica** (*metal-matrix composites*), tudi poznanih pod kratico MMC. Postopek priprave je tak (slika 7), da najprej prekrijemo površino s prahom refraktornega materiala (npr. SiC, WC, TiN, TiB<sub>2</sub>), ki mu primešamo prah kovine (npr. Al, Cu). Tako pripravljena površina ima torej komponenti z visokim in nizkim tališčem. Če posvetimo nanjo z ne premočnim laserskim žarkom, bo le-ta raztopil komponento z nizkim tališčem



**Slika 7:** Lasersko oplaščenje površin: (a) shema postopka <sup>(21)</sup>, (b) primer uporabe – prekrivanje roba turbine <sup>(14)</sup>



Slika 8: SEM-posnetek prereza lasersko oplaščene površine <sup>(23)</sup>

(kovino), v trdnem stanju pa bodo ostali refraktorni delci. Nastala bo torej talina dodane kovine, v njej pa bodo dispergirani trdi delci. Ko se bo struktura strdila, bomo dobili kovinski kompozit s trdimi refraktorni delci. Debelina takšne utrjene plasti je v milimetrskem področju (slika 8).

Poleg elementov predhodno nanese plasti se pod vplivom laserskega žarka raztopi tudi vrhnji del podlage. Nastane torej difuzijski spoj med podlago in plastjo, ki zagotavlja dobro adhezijo.

Lasersko oplaščenje s kompoziti MMC se uporablja pri zaščiti konic plinskih turbin <sup>(14,15)</sup>. Opravljenih je bilo že več uspešnih študij zaščite jekel, aluminijevih in titanovih zlitin s kompoziti MMC. Zanimiva aplikacija je legiranje nerjavečega jekla z WC <sup>(16)</sup>. Poleg povečanja trdote s HV 200 na 1000 je uspelo kavitacijsko erozijo zmanjšati za faktor 30. Poročajo tudi o znatnem povečanju abrazijske obstojnosti jekel (dodani prah bora in borovih spojin, WC, SiC) <sup>(17)</sup>. Zlitino na osnovi **aluminija** je uspelo zaščititi s prahom TiC, prekritim z bakrom <sup>(18)</sup>. Tako so dobili intermetal Al-Cu, v katerem so bili dispergirani delci TiC. Obrabna obstojnost se je povečala za faktor 6. Na podoben način so zaščitili zlitino na osnovi **magnezija** s prahom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al <sup>(19)</sup>. Dobili so kompozit zrn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v matrici Al-Mg. Trdota se je povečala za red velikosti, obrabna obstojnost pa za skoraj dva reda velikosti. Lasersko oplaščenje se uporablja tudi v avtomobilski industriji, konkreten primer je zaščita aluminijevih cilindrov z FeO <sup>(20)</sup>. Prav tako je že v komercialni uporabi zaščita **titanovih** zlitin s kompozitom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>.

## 5 SKLEP

Opisanim laserskim postopkom poboljšanja površin je skupna vrsta prednosti (ponovljivost, možnost avtomatizacije, natančno nastavljanje parametrov, širok spekter materialov), bistveni slabosti pa sta nizka hitrost obdelave in visoka cena. Zato se večinoma uporabljajo le v proizvodnji najzahtevnejših izdelkov (npr. v letalski industriji). Predvsem lasersko utrjevanje površin pa se že širi v masovno proizvodnjo in pričakovati je, da se bodo v naslednjih letih ti postopki uveljavili tudi širše.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup>J. Grum, Induction hardening, *University of Ljubljana*, 2003
- <sup>2</sup>J. C. Ion, *Surf. Eng.* **18** (2002) 1, 14–31
- <sup>3</sup>J. Grum, Laser surface hardening, *University of Ljubljana*, 2003
- <sup>4</sup>M. A. Pinto, N. Cheung, M. C. F. Ierardi, A. Garcia, *Mat. Charact.* **50** (2003), 249–253
- <sup>5</sup>C. P. Chan, T. M. Yue, H. C. Man, *J. Mater. Sci.* **38** (2003), 2689–2702
- <sup>6</sup>J. D. Majumdar, B. R. Chandra, R. Galun, B. L. Mordike, I. Manna, *Comp. Sci. and Technol.* **63** (2003), 771–778
- <sup>7</sup>A. H. Wang, W. Y. Wang, C. S. Xie, W. L. Song, D. W. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* **227** (2004), 104–113
- <sup>8</sup>W. Kaysser, *Surf. Eng.* **2001** (2001) 17, 305–312
- <sup>9</sup>R. K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G. Y. Liu, B. Scholtes, R. O. Ritchie, *Mat. Sci. Eng. A* **355** (2003), 216–230
- <sup>10</sup>S. Lee, C. Park, Y. Lim, H. Kwon, *J. Nucl. Mat.* **321** (2003), 177–183
- <sup>11</sup>J. E. Gray, B. Luan, *J. Alloys Compounds* **336** (2002), 88–113
- <sup>12</sup>I. García, J. de la Fuente, J. J. de Damborenea, *Mat. Let.* **53** (2002), 44–51
- <sup>13</sup>H. C. Man, Z. D. Cui, T. M. Yue, F. T. Cheng, *Mat. Sci. Eng. A* **355** (2003), 167–173
- <sup>14</sup>Y. P. Kathuria, *Surf. Coat. Technol.* **132** (200), 262–269
- <sup>15</sup>D. Wolfe, J. Singh, *J. Mater. Sci.* **33** (1998), 3677–3692
- <sup>16</sup>K. H. Lo, F. T. Cheng, C. T. Kwok, H. C. Man, *Surf. Coat. Technol.* **165** (2003), 258–267
- <sup>17</sup>G. Thawari, G. Sundarajan, S. V. Joshi, *Thin Solid Films* **423** (2003), 41–53
- <sup>18</sup>S. Tomida, K. Nakata, S. Saji, T. Kubo, *Surf. Coat. Technol.* **142–144** (2001), 585–589
- <sup>19</sup>J. D. Majumdar, B. R. Chandra, B. L. Mordike, R. Galun, I. Manna, *Surf. Coat. Technol.* **179** (2004), 297–305
- <sup>20</sup>N. B. Dahotre, S. Nayak, O. O. Popoola, *JOM*, Sep. 2001, 44–46
- <sup>21</sup>J. Przybyłowicz, J. Kusiński, *J. Mat. Proc. Technol.* **109** (2001), 154–160
- <sup>22</sup>O. I. Balytskyi, G. Mascalzi, *Mat. Sci.* **38** (2) (2002), 293–303
- <sup>23</sup>P. H. Chong, H. C. Man, T. M. Yue, *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002), 268–275
- <sup>24</sup>C. T. Kwok, K. I. Leong, F. T. Cheng, H. C. Man, *Mat. Sci. Eng. A* **357** (2003), 94–103

# TRIBOLOŠKE LASTNOSTI TRDIH ZAŠČITNIH PREVLEK

Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Različni postopki plazemskega inženirstva površin se danes uporabljajo za izboljšanje triboloških lastnosti orodij in strojnih delov. Katero prevleko izberemo za zaščito le-teh, je odvisno od triboloških razmer in prevladujočih mehanizmov obrabe v izbranem primeru njihove uporabe. V tem prispevku opisujemo osnovne mehanizme obrabe in tiste fizikalne lastnosti trdih prevlek, ki so pomembne s tribološkega vidika.

## Tribological properties of hard coatings

### ABSTRACT

Today various plasma surface engineering techniques are used to improve the tribological properties of tools and components. The protective coating should be selected to match the tribological situation and the life limiting surface damage mechanisms on the intended application. In this paper the basic wear mechanisms are described as well as the physical properties of hard coatings relevant from tribological point of view.

## 1 UVOD

Orodja in strojni deli se obrabljajo zaradi lomov, abrazije, zvarjanja in trganja delcev, mehanskega in termičnega utrujanja materiala, difuzijskih pojavov in oksidacije.

Različne oblike obrabe so skupaj s korozijo in utrujanjem materiala glavni omejujoči faktor pri uporabi orodij in strojnih delov. Obraba ni snovna lastnost materiala orodja oz. strojnega dela, ampak je lastnost tribološkega sistema. Vsaka sprememba obremenitve, hitrosti ali vplivov iz okolja povzroči spremembe v hitrosti obrabe na eni ali obeh komponentah tribološkega sistema. Metoda zaščite orodja oz. strojnega dela je odvisna od natančne določitve tribološkega problema, zato moramo biti zelo pazljivi pri uporabi splošnih napotkov pri reševanju specifičnih problemov.

Metode za izboljšanje obrabne obstojnosti površin orodij in strojnih delov lahko v splošnem delimo v dve skupini:

1. Difuzijske metode, s katerimi spremenimo sestavo površinske plasti orodja oz. strojnega dela. Difuzijske metode so lahko:
  - termične (indukcijsko utrjevanje, utrjevanje s plamenom, lasersko utrjevanje, plazemsko utrjevanje)
  - termokemijske (ogljichenje, karbonitriranje, nitriranje, boriranje)
  - ionska implantacija
2. Metode, ki omogočajo nanos obrabno obstojne prevleke na površino orodja oz. strojnega dela. V praksi se uporabljajo:

- elektrokemijski nanos (npr. trdo kromanje)
- plazemski elektrokemijski nanos (npr. nanos tanke plasti korunda z anodno oksidacijo)
- kemijski nanos (npr. netokovni nanos trdega niklja, postopek Toyota)
- termični pršilni postopki (plamenski, elektroobločni, plazemski)
- kemijski postopki nanašanja iz parne faze (CVD)
- kemijski postopki nanašanja v nizekotlačni plazmi (PACVD)
- fizikalni (vakuumski) postopki (PVD) nanašanja (naparevanje, naprševanje, ionsko prekrivanje).

Čeprav je glavni pomen zaščitnih prevlek povečati obstojnost orodja oz. strojnega dela, ima prevleka še nekatere druge pozitivne učinke:

- a) **izboljšanje obrabne obstojnosti** omogoča večje rezalne hitrosti in posledično večjo produktivnost, ki je pogosto pomembnejša od večje obstojnosti orodja;
- b) **zmanjšanje trenja**, kar pomeni manjšo porabo energije; v nekaterih primerih se lahko odpovemo mazanju ali hlajenju;
- c) **zmanjšanje navarjanja**, kar je ključnega pomena pri zaščiti orodij za hladno preoblikovanje;
- d) z zaščitno prevleko lahko izboljšamo tribološke lastnosti aluminijevih, titanovih in drugih zlitin lahkih kovin, s katerimi nadomestimo konvencionalne materiale (npr. konstrukcijsko jeklo).

## 2 MEHANIZMI OBRABE ORODIJ IN STROJNIH DELOV

V praksi razlikujemo različne tribološke kontakte dveh površin trdnih teles, ki so v medsebojnem gibanju: razenje, abrazija, erozija, drsenje, valjanje<sup>(1-7)</sup>. Za vsakega od njih so značilne obremenitve in posledično trenje ter mehanizmi obrabe. V splošnem velja, da majhnemu trenju ustreza majhna obraba in velikemu trenju velika. Značilne poškodbe zaščitnih prevlek so predvsem luščenje (adhezijska poškodba) in razpokanje (kohezijska poškodba). Sicer pa se v tribologiji srečujemo z poškodbami, ki jih lahko razvrstimo v tri kategorije:

### i) poškodbe brez izmenjave materiala

V tem primeru se srečujemo z permanetno spremembo geometrije in/ali topografije obdelovanca, kot so npr. raze ali razpoke (ključni parametri so trdota in Youngov modul prevleke in podlage ter žilavost

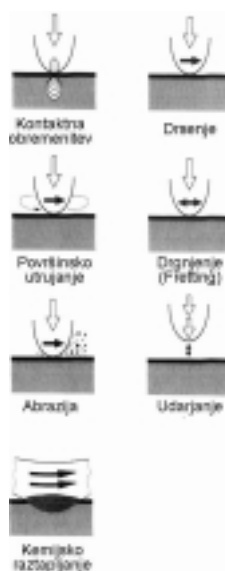
prevleke; trdota prevleke odločilno vpliva na odpornost prevleke na razenje, medtem ko je žilavost prevleke odgovorna za odpornost le-te na širjenje razpok)

## ii) poškodbe z odzemanjem materiala (obraba)

Obrabna odpornost prekritega orodja je predvsem odvisna od prevleke; obraba je posledica luščenja prevleke (adhezijska obraba) ali odstranjevanja le-te zaradi erozije, abrazije, kemijskega raztapljanja itd.

## iii) poškodbe zaradi navarjanja materiala obdelovanca

Material obdelovanca, ki se nalepi na površino orodja, povzroči nastanek odtisov (vdrtin) in raz na površini izdelka. Nalepljanje se lahko zmanjša s pripravo gladke površine orodja oz. strojnega dela in z nanosom prevleke, ki ima majhno kemijsko afiniteto do materiala obdelovanca.

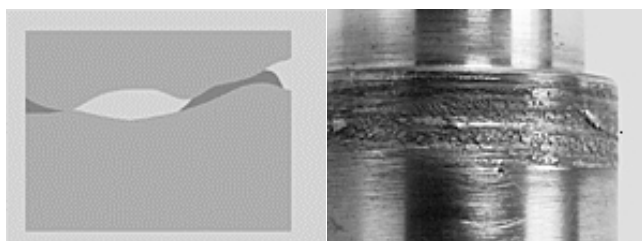


Slika 1: Shematski prikaz triboloških kontaktov

Glavni mehanizmi obrabe so: adhezijska, abrazijska in kemijska obraba ter obraba zaradi utrujanja materiala. V večini triboloških kontaktov hkrati deluje več mehanizmov obrabe.

### a) Adhezijska obraba

Kadar se stakneta vršička dveh površin trdnih snovi, lahko pride do nastanka hladnega zvara. Pri

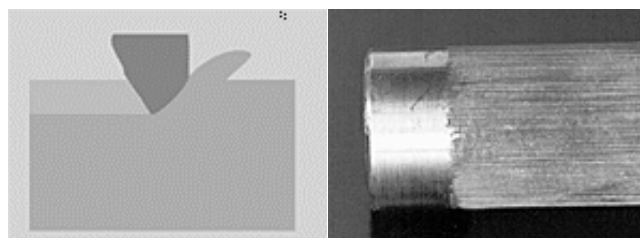


Slika 2: Shematski prikaz adhezijske obrabe in poškodba strojnega dela zaradi tovrstne obrabe <sup>(8)</sup>

relativnem tangencialnem gibanju površin se odtrga del mehkejšega materiala. Na adhezijsko obrabo znatno vplivajo tanke zaščitne plasti in različni kontaminanti. V posebnih primerih, kot je drsenje stičnih ploskev v vakuumu (vesoljska plovila) ali inertni atmosferi, ali kadar so lokalne temperature na vršičkih zelo visoke, je adhezijska obraba dominanten mehanizem obrabe.

### b) Abrazijska obraba

Abrazijska obraba se pojavi, kadar je material ene stične površine trši od druge (zaradi hrapavosti in valovitosti površine kontaktnih materialov pride do plastične deformacije mehkejšega materiala) ali kadar se na stiku pojavijo trdi delci. Delci tršega materiala se odtisnejo v mehkejšo snov, kar povzroči plastično deformacijo mehkejše snovi. Pri tangencialnem gibanju trše snovi pride do pluzenja, zato na površini mehkejšega materiala nastanejo brazde in raze).



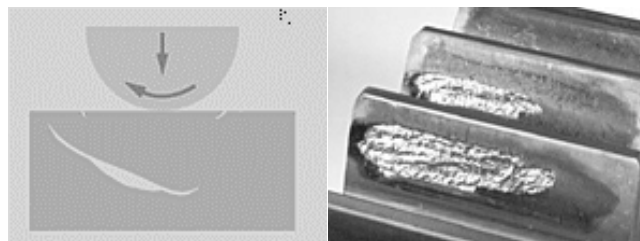
Slika 3: Shematski prikaz abrazijske obrabe in poškodba strojnega dela zaradi tovrstne obrabe <sup>(8)</sup>

### c) Erozijska obraba

Erozija površine orodja ali strojnega dela se pojavi, če njihovo površino zadane curek hitrih trdnih delcev, drobnih kapljic ali plina. Odziv materiala podlage je odvisen od njegovih lastnosti in predhodne obdelave ter od vrste erozijskih delcev, njihove hitrosti, velikosti in vpadnega kota. Z erozijsko obrabo se srečujemo predvsem pri orodjih za tlačni liv kovin in orodjih za brizganje plastike. Trda prevleka je erozijsko tem bolj obstojna, čim bolj je trda in žilava.

### č) Obraba zaradi utrujanja

Med dolgotrajnim obremenjevanjem in razbremenjevanjem površine pride do združevanja dislokacij in por (utrujanje materiala), zaradi česar se pojavijo

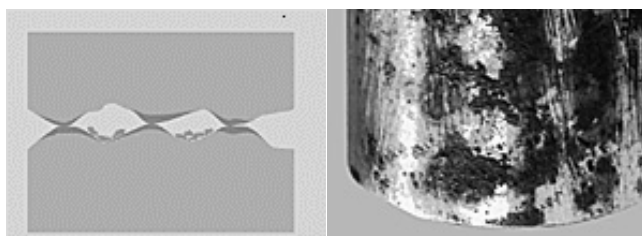


Slika 4: Shematski prikaz obrabe zaradi utrujanja in poškodba strojnega dela zaradi tovrstne obrabe <sup>(8)</sup>

razpoke. Pri tem se koščki materiala odtrgajo. Obraba površine zaradi utrujanja je najpogostejši mehanizem obrabe ležajev in zobnikov. Na podoben način se na drsnih površinah pojavi delaminacijska obraba. Ta je posledica ponavljajočega drsenja vršičkov na eni od površin v tribološkem kontaktu. Pri tem pride do nukleacije majhnih razpok pod površino.

#### d) Kemijska obraba

Najpogostejša oblika kemijske obrabe je oksidacija. Oksidacijska plast ima funkcijo zaščite, ki bistveno zmanjša tako trenje kot obrabo. Vendar se ta plast zaradi razenja nepretrgoma odstranjuje. Pri rezalnih procesih zelo vroč odrezek drsi ob prosti površini orodja. Temperatura na stični površini lahko preseže 700 °C, zato je površina odrezka delno staljena. V takšnih okoliščinah pride do difuzije ali raztapljanja orodnega materiala v materialu odrezka, kar povzroči poškodbe na delovni površini orodja.



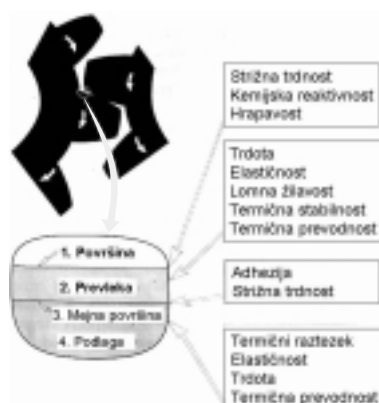
Slika 5: Shematski prikaz kemijske obrabe in poškodba strojnega dela zaradi tovrstne obrabe <sup>(8)</sup>

### 3 LASTNOSTI TRIBOLOŠKIH PREVLEK

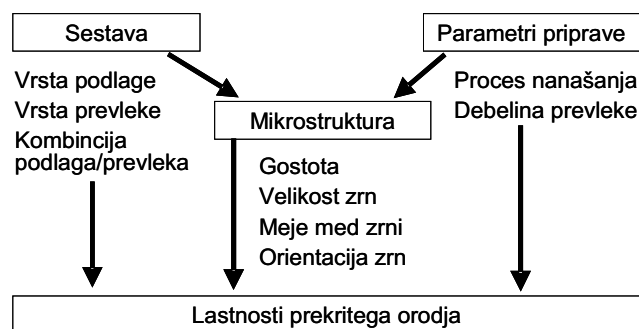
Ključni zahtevi glede izbire tribološkega sistema (material podlage orodja oz. strojnega dela / zaščitna prevleka) sta povezani glede na:

- 1) obrabno obstojnost in
- 2) trenje

Da bi zadostili tem dvem funkcijskim zahtevam, moramo najprej zagotoviti zadostno adhezijo prevleke na podlago in nosilnost kompozita plast–podlaga.



Slika 6: Shema tribološkega sistema in ključne lastnosti podlage, prevleke in površine, ki odločilno vplivajo na obrabo orodja oz. strojnega dela <sup>(7)</sup>



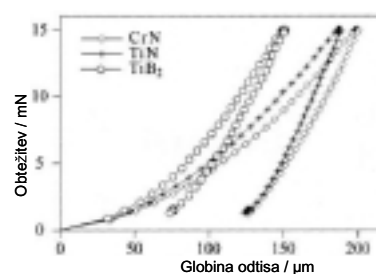
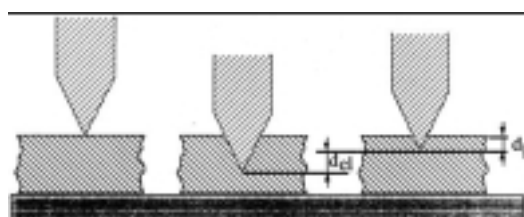
Slika 7: Parametri zaščitne prevleke, ki vplivajo na tribološke lastnosti prevleke

Nosilnost kompozita plast–podlaga je sposobnost le-tega, da med delovanjem triboloških obremenitev ne pride do plastične deformacije podlage ali poškodb prevleke, kot so luščenje in razpokanje.

S tribološkega vidika so ključne naslednje lastnosti trdih prevlek:

#### a) trdota

Pravzaprav je pomembno razmerje med trdoto prevleke in trdoto podlage. Kadar nanesemo mehko prevleko (npr. MoS<sub>2</sub>, DLC, WC/C), znižamo trenje in



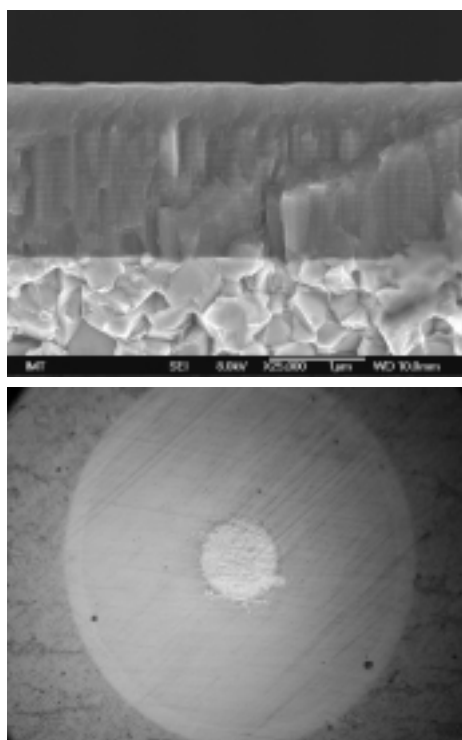
Slika 8: Merilnik mikrotrdote Fischerscope H100C (zgoraj) in meritev globine odtisa v odvisnosti od obtežitve med obremenjevanjem in razbremenjevanjem (spodaj) ter shematski prikaz odtiskovanja (sredina);  $d_{el}$ -globina odtisa zaradi plastične deformacije,  $d_{pl}$ -globina odtisa zaradi plastične deformacije <sup>(5)</sup>

natezne napetosti na stiku s podlago, ki pospešujejo nastajanje in širjenje razpok. Trda prevleka (TiN, TiAlN), ki jo nanese na relativno mehko podlago, pa zmanjša abrazijsko obrabo. Trdoto prevleke najpogosteje merimo po metodi Vickers, tako da naredimo odtis z diamantno konico pri statični obtežitvi le-te z maso od 25 do 50 g. Iz diagonale odtisa, ki jo izmerimo pod optičnim mikroskopom, izračunamo trdoto po Vickersu. Primernejši je postopek merjenja trdote pri dinamičnem obremenjevanju konice in merjenju globine odtisa med obremenjevanjem in razbremenjevanjem konice.

## b) debelina

Debelina prevleke mora biti tolikšna, da je nosilnost kompozita prevleka–podlaga zadovoljiva, saj se pod vplivom obremenitev prevleka skupaj s podlago plastično deformira. Upogibne napetosti, ki pri tem nastanejo v podlagi, so lahko tolikšne, da presežejo kritične vrednosti, zato pride do nastanka in širjenja razpok. Nanos debelih PVD-prevlek je povezan z nastankom velikih tlačnih napetosti, ki linearno naraščajo z debelino prevleke. Velike tlačne napetosti povzročijo luščenje prevleke. Hkrati je pri enakem upogibu debelejša prevleka izpostavljena večjim upogibnim napetostim kot tanka. Nastale razpoke zato hitreje presežejo kritično vrednost za porušitev.

Debelino prevleke kontroliramo najpogosteje tako, da naredimo krogelni obrus z jekleno kroglico, na-



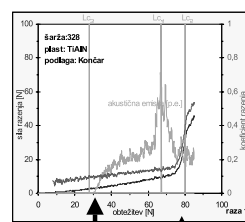
**Slika 9:** SEM-posnetek (zgoraj) preloma prevleke TiAlN/TiN, nanese na Centru za trde prevleke na IJS; krogelni obrus skozi isto prevleko (spodaj)

mazano s fino diamantno pasto. Iz premera kolobarja, ki ustreza prevleki, lahko izračunamo debelino le-te. Debelino lahko določimo na prelomu ali metalografskem obrusu, ki ga poslikamo z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Pri poskusnem vzorcu, ki ga med nanašanjem delno zastremo, lahko s profilometrom izmerimo višino stopnice, ki ustreza debelini prevleke.

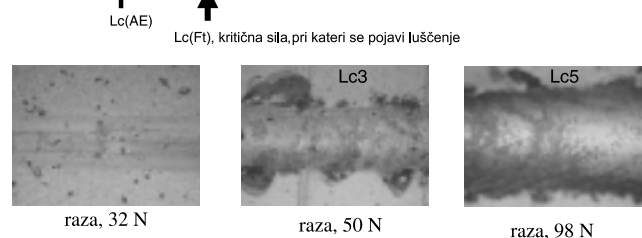
## c) adhezija

Dobra adhezija zaščitne prevleke je prvi pogoj za njihovo uspešno uporabo. Zagotovimo jo lahko z ustrezno predpripravo površine orodja oz. strojnega dela, ki vključuje peskanje, kemijsko čiščenje, degazacijo v vakuumu in ionsko jedkanje. Adhezijo izboljšamo z nanosom tanke vmesne plasti, ki zagotovi kemijsko vezavo na podlago, npr. tanka plast titana pri 450 °C reagira z ogljikom iz orodnega jekla; nastala karbidna zrna delujejo kot sidra. Izboljšamo jo tudi z ionskim obstreljevanjem med samim nanašanjem prevleke, saj visokoenergijski delci iz plazme omogočijo nastanek psevdodifuzijske cone.

Adhezijo trdih prevlek merimo s preskusom razenja. Preskus razenja temelji na razenju površine vzorca z diamantno konico, ki ima Rockwellov profil (radij 200 µm). Med razenjem linearno povečujemo obtežitev le-te in merimo silo razenja, pri kateri se pojavijo značilne poškodbe prevleke. Nastanek prvih razpok zaznamo z merilnikom akustične emisije, medtem ko delno in totalno delaminacijo prevleke registriramo preko merjenja sile razenja, ki se skokovito poveča, ko se plast odtrga. Poškodbe prevleke opazujemo tudi z optičnim mikroskopom. V primeru drsnih kontaktov v splošnem velja, da mora biti kritična sila več kot 30 N, medtem ko se zahteva za HSS-orodja, da je ta sila vsaj 60–70 N. Kritična sila za totalno delaminacijo narašča s trdoto podlage in debelino prevleke in pada z naraščajočo hrapavostjo.



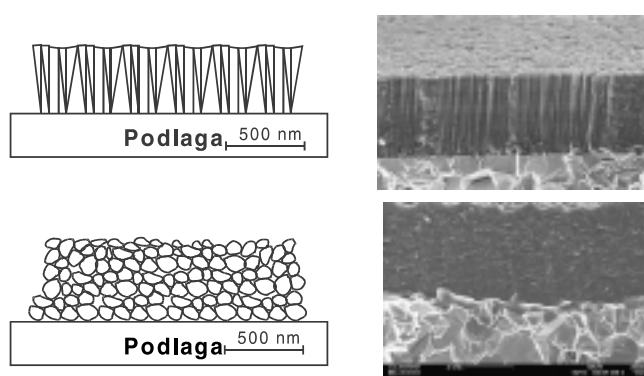
- Lc (AE): pojav akustične emisije
- Lc (F): skokovito povečanje sile razenja
- Lc<sub>3</sub>: trganje plasti ob robu raze
- Lc<sub>4</sub>: delno luščenje (delaminacija)
- Lc<sub>5</sub>: popolno luščenje (delaminacija)



**Slika 10:** Akustična emisija in sila razenja v odvisnosti od obtežitve diamantne konice med preskusom razenja (zgoraj) in posnetki poškodb raze, narejeni z optičnim mikroskopom (spodaj)

### č) mikrostruktura in morfologija

Mikrostruktura bistveno vpliva na mehanske lastnosti prevleke (trdoto, notranje napetosti). Prevlaka s finostrukturno mikrostrukturno ima večjo trdoto od tiste z grobostrukturno strukturo. Morfologijo prevleke določajo parametri nanašanja. V odvisnosti od parametrov nanašanja je plast lahko kristalinična, delno orientirana, amorfna ali nanokristalinična. Morfologija prevleke ima velik vpliv tudi na hrapavost le-te in posledično na trenje. Morfologijo prevlek lahko opazujemo z mikroskopom na atomsko silo, vrstičnim mikroskopom ali profilometrom. Mikrostrukturno prevleke pa lahko slikamo z vrstičnim mikroskopom na prelomu prevleke, ali s presevnim mikroskopom po zahtevni pripravi vzorca.

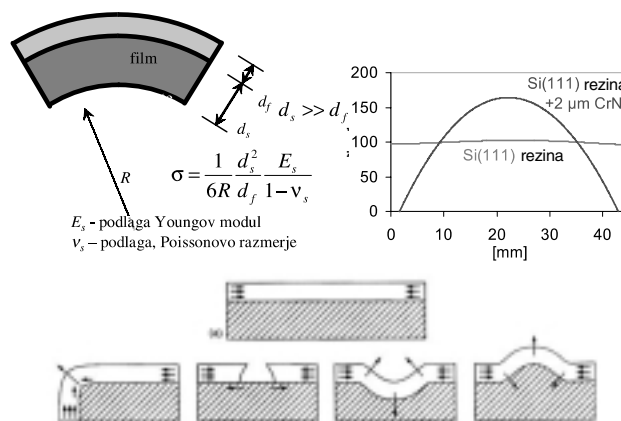


**Slika 11:** Shematski prikaz stebričaste (zgoraj) in finostrukturne (spodaj) mikrostrukture trdih prevlek in odgovarjajoči SEM-posnetki

### d) notranje napetosti

Zaradi same narave priprave so v PVD–prevlekeh visoke tlačne napetosti. Le-te nastanejo zaradi strukturnega neujemanja materiala prevleke in podlage na tistih mestih, kjer se pojavi epitaksialna nukleacija in rast prevleke. Napetosti so tudi posledica ionskega obstreljevanja prevleke med njeno rastjo (z obstreljevanjem izboljšamo adhezijo in mikrostrukturno prevleke). Napetosti se pojavijo tudi med ohlajanjem po nanosu prevleke, zaradi različnih termičnih raztezkov materiala prevleke in podlage. V nekaterih primerih pride med ohlajanjem tudi do faznih transformacij, ki prav tako povzročijo nastanek notranjih napetosti. Tlačne napetosti v splošnem izboljšajo obrabno obstojnost trdih prevlek, kadar so površine orodij gladke. Na napravnostih (vršički, kotanje), ki se nahajajo na hrapavih površinah, pa tlačne napetosti inducirajo natezne in strižne sile, ki pospešujejo širjenje razpok. K tlačnim napetostim moramo seveda dodati statične zunanje obremenitve. Vsota obeh pogosto na mestih nepravilnosti preseže adhezijske sile, zato se prevleka odlušči.

Notranje napetosti lahko izmerimo tako, da s profilometrom izmerimo ukrivljenost relativno tanke



**Slika 12:** Merjenje notranjih napetosti iz ukrivljenosti podlage (zgoraj) in napetostno polje na mestih nehomogenosti in napak na površini ter robovih (spodaj)

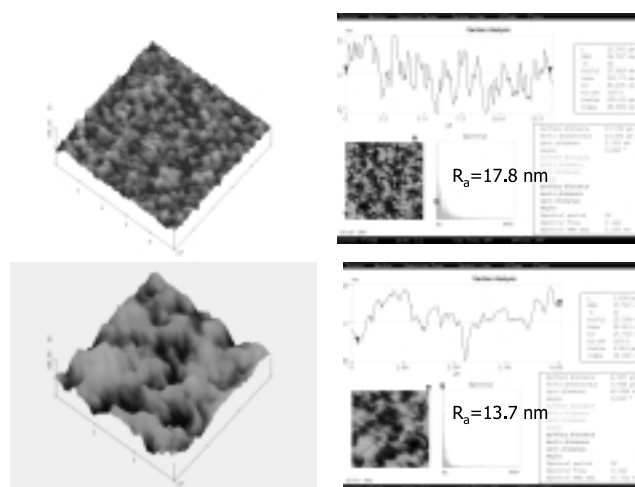
podlage po nanosu trde prevleke. Ukrivljenost lahko izmerimo med samim postopkom nanašanja prevleke tudi z laserskim žarkom. Notranje napetosti lahko določimo tudi iz rentgenskih uklonskih spektrov.

### e) hrapavost

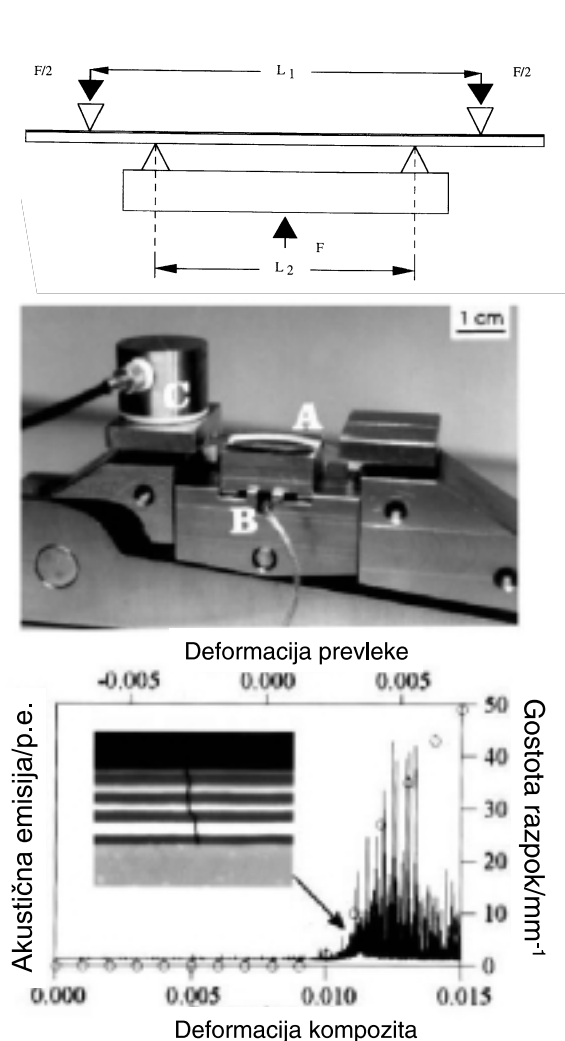
V odvisnosti od postopka nanašanja trde zaščitne prevleke lahko hrapavost površine ostane nespremenjena ali pa se poveča. V tribološkem sistemu, kjer drsita dve hrapavi površini, zelo trdi vršički površine oplemenitenega orodja oz. strojnega dela razijo po površini obdelovanca oz. komponente, kar povzroči povečano trenje in obrabo. Hrapavost površine seveda zmanjša stično površino in zato poveča tlak, ki lahko na posameznih mestih nekajkrat preseže nominalne vrednosti Hertzovega stičnega tlaka. Hrapavost lahko izmerimo s profilometrom ali z mikroskopom na atomsko silo. Slednji ima atomsko ločljivost.

### f) žilavost

Razpokanje in luščenje sta najpogosteji poškodbi PVD- in CVD-prevlek. Zelo pomembno je, da se



**Slika 13:** Topografija in hrapavost TiAlN–prevleke na fino brušeni podlagi iz karbidne trdine

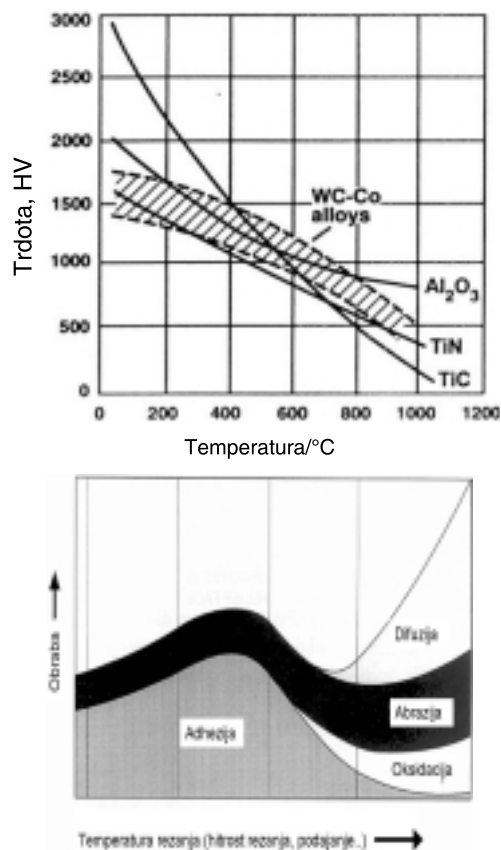


Slika 14: Merjenje žilavosti trdih prevlek z upogibnim preskusom <sup>(5)</sup>

prevleka prilagodi tlačnim ali nateznim napetostim, ne da bi pri tem prišlo do nastanka in širjenja razpok. Parameter, ki določa odpornost prevleke na širjenje razpok in delaminacijo, je elastični (Youngov) modul, ki mora biti čim manjši. Čeprav se velika trdota in žilavost v splošnem izključujeta, je v primeru trdih prevlek možno doseči hratno povečanje obeh. Tak primer so nanokompozitne in večplastne strukture. Vsaka razpoka se začne z nateznimi napetostmi, ki se v prevleki pojavijo, potem ko se med statičnim obremenjevanjem najprej kompenzirajo tlačne notranje napetosti. Tlačne notranje napetosti zato povečajo lomno žilavost prevleke. Žilavost prevlek merimo z upogibnim preskusom tako, da med upogibanjem z elektronskim mikroskopom opazujemo, pri kolikšni sili se pojavijo prve razpoke. Pojav prve razpoke lahko zaznamo tudi z akustičnim detektorjem.

#### g) velika trdota pri povišani temperaturi

Pogosto je pomembno (zlasti pri visokohitrostni obdelavi), da trda prevleka ohrani visoko trdoto tudi pri povišanih temperaturah. Čeprav se mnoge od njih



Slika 15: Mikrotrdota trdih prevlek in karbidne trdine (zgoraj) ter mehanizmi obrabe v odvisnosti od temperature (spodaj) <sup>(1)</sup>

odlikujejo z veliko trdoto pri sobni temperaturi, se le-ta pri večini od njih pri višjih temperaturah zelo zmanjša. Še najboljše se pri pri temperaturah nad 600 °C obnese TiAlN. Termično stabilnost te prevleke lahko dodatno izboljšamo z dodatkom kovin z visokim tališčem (Hf, Ta), medem ko oksidacijsko obstojnost izboljšamo z dodatkom elementov, ki imajo visoko afiniteto do kisika (Cr, Y, Si). Pasivacijske lastnosti prevleke TiAlN so najboljše, če je vsebnost aluminija vsaj 66 %. Še najboljše se pri visokih temperaturah obnese aluminijoksidna prevleka.

#### h) korozijska obstojnost

V principu so keramične prevleke same po sebi korozijsko obstojne v večini korozijskih medijev. Korozijska podlage poteka skozi drobne pore v prevleki (pinhole), ki se pojavijo na tistih mestih površine orodja, kjer se v plast vgradijo prašni in drugi delci iz okolice. Na teh mikropodročjih se kasneje plast zaradi velikih notranjih napetosti odlušči. Na korozijsko obstojnost prevleke vpliva tudi njena mikrostruktura in tvorba pasivacijske plasti. Korozijsko obstojnost lahko izboljšamo, če prevleko pripravimo v obliki večplastne strukture. Korozijsko obstojnost prevlek merimo z metodo ciklične voltametrije, kjer merimo korozijski tok v odvisnosti od potenciala korozijske celice v izbranem korozijskem mediju (npr. 0,5 M raztopina NaCl).



#### 4 SKLEP

Danes je uporaba postopkov inženirstva površin v industrijski uporabi neizogibna. Uporabljajo se vse bolj sofisticirani postopki, ki prinašajo "revolucionarne" rezultate pri utrjevanju površin, zmanjšanju trenja ter korozijski in oksidacijski obstojnosti. Za vsak tribološki sistem posebej moramo najprej ugotoviti, kateri mehanizem obrabe je dominanten in se šele na osnovi rezultatov takšne analize ali priporočil strokovnjakov odločimo za ustrezen postopek zaščite.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>Coating tribology, K. Holmberg, A. Matthews, Elsevier, Amsterdam, 1998
- <sup>2</sup>Handbook of tribology, B. Bhushan, B.K. Gupta, McGraw-Hill, Inc. New York, 1991
- <sup>3</sup>Handbook of physical vapor deposition (PVD) Processing, D. M. Mattox, Noyes Pub., Westwood, 1998
- <sup>4</sup>Matthews, A. Leyland, Surf. Coat. Technol., **71** (1995), 88–92
- <sup>5</sup>S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Wear **246** (2000), 20–33
- <sup>6</sup>K. Holmberg, A. Mathews, Thin Solid Films, **253** (1994), 173–178
- <sup>7</sup>K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, Ceramics International, **26** (2000) 787–795
- <sup>8</sup><http://www.balzers.com>

# TEMPERATurna KALIBRACIJA TERMOANALIZATORJA

Romana Cerc Korošec

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Termogravimetrična (TG) krivulja podaja spremembo mase vzorca v odvisnosti od časa oziroma temperature, medtem ko je le-ta izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Poleg kalibracije mase moramo zaradi več razlogov skrbeti tudi za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja. Temperaturna kalibracija je pomembna zaradi medlaboratorijske primerjave rezultatov TG-meritev, izračuna kinetičnih parametrov iz TG-krivulj in termične obdelave različnih materialov v industrijske namene.

## Thermogravimetric apparatus temperature calibration

### ABSTRACT

Thermogravimetric curve represents the weight changes of the sample monitored against time or temperature, while the temperature of the sample is programmed. There are many reasons that besides weight calibration care should be taken also on temperature calibration of TG apparatus. Temperature calibration is important for interlaboratory comparison of the obtained TG curves of the samples, calculation of the kinetic parameters from TG curves and thermal treatment of various materials for industrial purposes.

## 1 UVOD

Z vprašanjem temperaturne kalibracije termoanalizatorja se odbor za standardizacijo Mednarodne zveze za termično analizo in kalorimetrijo ukvarja že od svojega začetka. Temperaturo vzorca pri termogravimetrični meritvi merimo po navadi posredno. Za neodvisni eksperimentalni parameter, **temperaturo**, vzamemo glede na izvedbo posameznega termoanalizatorja bodisi temperaturo v neposredni bližini (razdalja vzorec–termočlen nekaj milimetrov) vzorca, temperaturo okolice dlje stran (nekaj centimetrov) od vzorca, ali pa temperaturo izračunamo kot produkt časa, ki preteče med meritvijo, ter vnaprej definirane hitrosti gretja <sup>(1)</sup>.

Preden so nekateri proizvajalci zaradi več prednosti razvili horizontalno postavitev peči, ki omogoča enostavno kalibracijo temperature na osnovi znanih temperatur tališč čistih kovin, so bile peči termoanalizatorjev dolga leta postavljene vertikalno. V tem prispevku je prikazan razvoj metode za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja z vertikalno postavitvijo peči. Podrobnejše sta opisani dve metodi, ki se uporabljata dandanes, to sta kalibraciji z uporabo magnetnih standardov in na osnovi pretrganja kovinske žičke, na kateri je obešena utež.

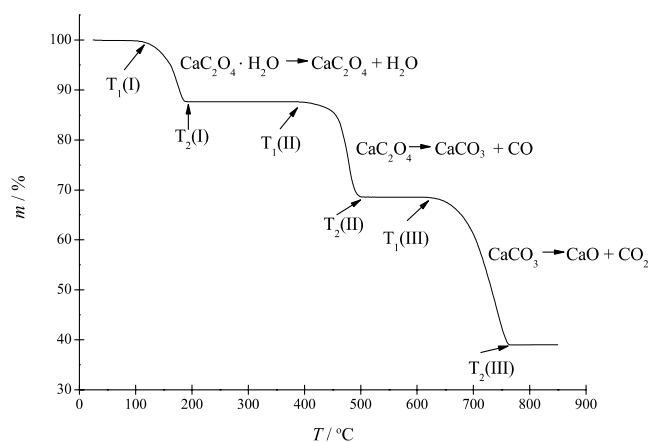
## 2 RAZVOJ METODE

Hiter razvoj termogravimetrije v šestdesetih letih preteklega stoletja je pomenil množično produkcijo

komercialnih, pa tudi doma narejenih instrumentov, ki so se začeli uporabljati na različnih področjih znanosti in tehnike. Primerjava termogravimetričnih (TG) krivulj vzorca, dobljenih z različnimi termoanalizatorji pri enakih pogojih merjenja, so se mnogokrat zelo razlikovale <sup>(2)</sup>. Že na prvi mednarodni konferenci za termično analizo 1965 na Škotskem je bil ustanovljen odbor za standardizacijo, ki je z močnim imperativom predložil uvedbo in preskus standardnih substanc z izbranimi termičnimi lastnostmi, ki bi jih uporabljali za temperaturno kalibracijo <sup>(3)</sup>.

Pri dinamični TG-meritvi proces termičnega razpada karakterizirata dve temperaturi: začetna ( $T_1$ ), to je najnižja temperatura, kjer izguba mase vzorca doseže velikost merljive spremembe, ki jo zazna tehtnica, ter končna temperatura ( $T_2$ ), kjer izguba mase najprej doseže največjo vrednost (slika 1). Pri temperaturah, nižjih od začetne temperature ( $T_1$ ), hitrost reakcije termičnega razpada ni enaka nič, zato so jo namesto "temperatura razpada" imenovali "proceduralna temperatura razpada". Ker je  $T_2$  v veliki meri odvisna od velikosti delcev vzorca, je bila za referenčno temperaturo predložena  $T_1$ .

Na osnovi TG-analize velikega števila spojin so bile za temperaturni standard izbrane tiste, ki so zadoščale naslednjim pogojem: da so najmanj eno leto stabilne pri sobni temperaturi, imajo ponovljive vrednosti  $T_1$  v območju  $\pm 5^\circ$ , za  $\pm 15^\circ$  se lahko odmikajo referenčne temperature različnih serij standarda istega proizvajalca in za  $\pm 25^\circ\text{C}$  standard različnih proizvajalcev <sup>(2)</sup>. Vkljub začetnemu optimizmu so bili odmiki med rezultati meritev, dobljenih po takšni



**Slika 1:** Dinamična TG-krivulja kalcijevega oksalata monohidrata v pretoku zraka. Masa vzorca je bila 10,804 mg, hitrost segrevanja pa  $10\text{ K min}^{-1}$ . Meritev je bila narejena na instrumentu Perkin Elmer TGA7 v 150-mikrolitrskem platinskem lončku.

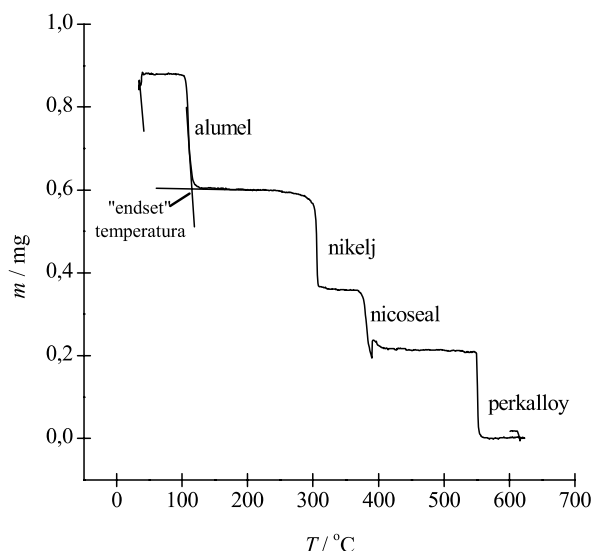
kalibraciji, preveliki ( $> 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>(1)</sup>. Proceduralne temperature termičnega razpada se razlikujejo tako zaradi malenkostnih razlik v sestavi in morfologiji vzorcev s praktično enako sestavo kot tudi dejstva, da je termični razpad, pri katerem pride do sproščanja plinskih produktov, po navadi ireverzibilen, neizotermen in da na njegov potek vplivajo še kinetični faktorji. Preprosto dejstvo je, da je potek TG-krivulje odvisen od pogojev merjenja (hitrosti segrevanja, tipa atmosfere, velikosti pretoka plina skozi peč, oblike in tipa lončka, v katerem je vzorec), zato se je zgoraj opisana metoda prenehala uporabljati, hkrati pa se je uveljavilo pravilo, da je treba pod vsako TG-krivuljo navesti osnovne podatke merjenja (slika 1).

Leta 1969 je Stewart<sup>(4)</sup> objavil članek, v katerem je predložil tako postavitev termoelementa, ki meri temperaturo vzorca, da se le-ta z zunanje strani dotika lončka (slika 2). Za kalibracijo se v tem primeru uporabljajo elementi in spojine, ki imajo pri znani in točno določeni temperaturi fazni prehod (trdno–trdno oz. trdno–tekoče). Temperatura vzorca, ki jo meri termočlen, je do enalpijskega prehoda linearna, nato pa se od nje odmakne. Temperatura faznega prehoda ni odvisna od tipa atmosfere in pretoka plina. Pri zelo majhnih hitrostih segrevanja je odmik signala od ravne linije majhen, zato je treba uporabiti hitrosti  $\approx 10 \text{ K/min}$ . Tak način kalibracije je dovolj natančen, vendar ga zaradi zahtevane izvedbe instrumenta (termočlen se dotika lončka) niso veliko uporabljali.

Dandanes uporabljamo predvsem dve kalibracijski tehniki: metodo na osnovi magnetnih standardov<sup>(5)</sup> in metodo staljene žičke<sup>(1)</sup>. Prva temelji na merjenju navidezne mase med zunanjim magnetnim poljem, ki ga ustvarimo okoli peči in feromagnetnega vzorca, ki se nahaja v merilnem lončku. Med segrevanjem feromagnetnega materiala se zaradi naraščajočega termičnega gibanja magnetne domene porušijo, material izgubi magnetne lastnosti in postane paramagneten. To se zgodi v zelo ozkem temperaturnem intervalu. Ker navidezne interakcije med zunanjim magnetnim poljem in paramagnetnim materialom ni več, instru-



**Slika 2:** Termočlen, ki zaznava temperaturo vzorca, se z zunanje strani dotika merilnega lončka



**Slika 3:** Prikaz kalibracije s feromagnetnimi materiali. Po magnetnem prehodu nicoseala masa "zaniha", ker pride do preurejanja posameznih koščkov materiala

ment spremembo zazna kot izgubo mase (slika 3). Za referenčno temperaturo je definirana temperatura, kjer feromagnetnost popolnoma izgine (Curijeva temperatura). Energije, potrebne za opisani prehod, so majhne, zato je temperatura magnetnega prehoda praktično neodvisna od hitrosti segrevanja. Prav tako ni odvisna od tipa atmosfere in tlaka v peči, prednost tega načina kalibriranja pa je tudi, da lahko naenkrat kalibriramo z več standardi hkrati. Ta metoda se je in se še mnogo uporablja za kalibracijo termoanalizatorjev, saj je primerna za mnogo tipov instrumentov.

Mednarodno združenje za termično analizo in kalorimetrijo ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) je certificiralo pet feromagnetnih materialov, ki so v tabeli 1 označeni s krepkim tiskom. Te dobavlja Nacionalni inštitut za standarde in tehnologijo (NIST), poleg njih pa so v tabeli navedeni še drugi feromagnetni materiali,

**Tabela 1:** Predloženi magnetni materiali za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja<sup>(6)</sup>

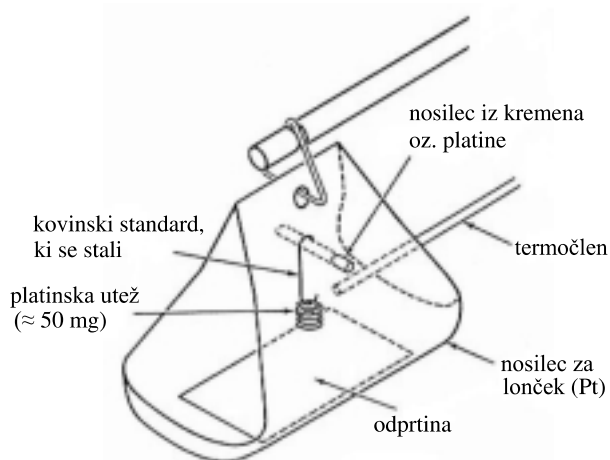
Material	Curijeva temperatura $T_c/^\circ\text{C}$
Monel	65
Alumel	163
<b>Permanorm</b>	<b><math>266,3 \pm 6,6</math></b>
Nikelj	354
<b>Nikelj</b>	<b><math>354,4 \pm 5,4</math></b>
Numetal	393
<b>Numetal</b>	<b><math>386,2 \pm 7,4</math></b>
Nicoseal	438
<b>Permanorm 5</b>	<b><math>458,8 \pm 7,6</math></b>
<b>Perkalloy</b>	<b>596</b>
<b>Trafoperm</b>	<b><math>753,8 \pm 10,2</math></b>
Železo	780
Hisat-50	1000

dostopni pri podjetju Perkin-Elmer<sup>(6)</sup>. Kot je razvidno iz tabele, je standardna deviacija certificiranih materialov "ogromna", tako da je sedaj v teku priprava nove serije standardov za temperaturno območje od 160 °C do 1130 °C.

Metoda na osnovi pretrganja kovinske žičke<sup>(1)</sup> temelji na znanem tališču nekaterih zelo čistih kovin (tabela 2), ki so osnova za mednarodno praktično temperaturno skalo iz leta 1990. Temperature so določene na nekaj stotink stopinje natančno, s temi kovinami pa kalibriramo tudi DSC- in DTA-instrumente. Eksperiment, ki ga prikazuje slika 4, izvedemo tako, da na platinski nosilec za lonček pritrđimo platinsko žičko v obliki črke U, na katero obesimo tanko žičko kovinskega standarda in nanj približno 50-miligramsko platinsko utež.

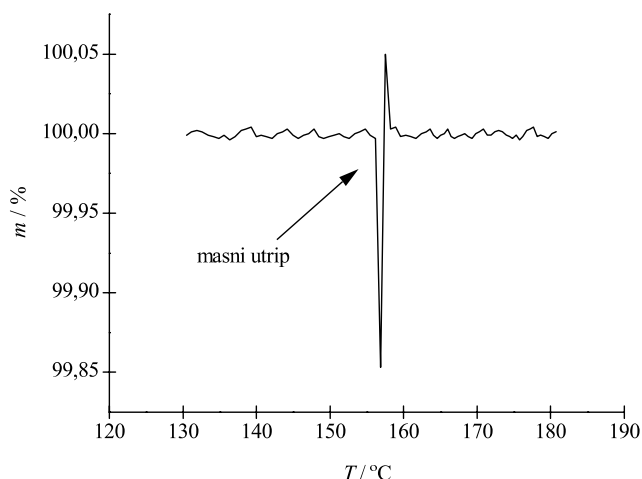
**Tabela 2:** Tališča nekaterih čistih kovin.

Kovina	$T_m/^\circ\text{C}$
In	156,63
Sn	231,97
Pb	327,5
Zn	419,58
Al	660,37
Ag	961,93



**Slika 4:** Princip kalibracije na osnovi pretrganja kovinske žičke standardnega materiala, na kateri je obešena utež

Termočlen, ki je nameščen v neposredni bližini žičke, izmeri temperaturo, pri kateri se standard stali, pri čemer platinska utež pade na dno posodice. Z metodo padajoče uteži na TG-krivulji zaznamo nenadno izgubo mase pri temperaturi tališča žičke. Instrument ta dogodek zazna kot masni utrip – v literaturi imenovan tudi akcija–reakcija (prikazuje ga slika 5). Pri postopku kalibracije tako izmerimo temperaturo tališča več različnih kovin, nato pa instrument umerimo na pravilne vrednosti. Natančnost posamezne meritve je  $\pm 1,1$  °C.



**Slika 5:** Rezultat kalibracije z metodo staljene žičke

### 3 SKLEP

Hkrati z razvojem termogravimetrije, s katero preučujemo termični razpad raznovrstnih anorganskih in organskih materialov, so se razvijali in izboljševali tudi termoanalizatorji. Pravilno merjenje mase in temperature vzorca je pri termogravimetriji bistvenega pomena za kvaliteto meritev. Namen kalibracije je, da se izognemo sistematičnim napakam, ki izvirajo iz konstantnih odmikov in niso povezane z naključnimi fluktuacijami, ki določajo ponovljivost. Ker pri termogravimetriji merimo izgubo mase vzorca v odvisnosti od temperature, naj bi s kalibracijo zagotovili pravilno merjenje obeh fizikalnih veličin.

Prvotno so za kalibracijo termoanalizatorja uporabljali čiste spojine, ki so pri določeni temperaturi začele termično razpadati. Predpostavili so, da je temperatura začetka termičnega razpada znana in so jo uporabili kot referenčno temperaturo. Začetne temperature razpada teh substanc pa so varirale zaradi vpliva raznovrstnih dejavnikov na potek termogravimetrične krivulje, zato se je ta metoda prenehala uporabljati. Dandanes uporabljamo predvsem dve kalibracijski tehniki: metodo na osnovi magnetnih standardov in metodo staljene žičke, ki sta v prispevku podrobneje opisani.

### 4 LITERATURA

- <sup>1</sup>A. R. McGhie, J. Chiu, P. G. Fair and R. L. Blaine, *Thermochim. Acta*, **67** (1983), 241
- <sup>1</sup>C. J. Keattch, *Talanta*, **14** (1967), 77
- <sup>1</sup>H. G. McAdie v: *Thermal Analysis*, Vol. 1, Academic Press, uredila R. F. Schwenker, Jr. and P. D. Garn, New York, 1969, 693
- <sup>1</sup>L. N. Stewart v: *Proc. 3<sup>rd</sup> Toronto Symp. Therm. Anal.*, urednik H. G. McAdie, Toronto, 1969, 205
- <sup>1</sup>S. D. Norem, M. J. O'Neill and A. P. Gray, *Thermochim. Acta*, **1** (1970), 29
- <sup>1</sup>P. K. Gallagher: *Thermogravimetry and Thermomagnetometry v: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry (Volume 1)*, uredil P. K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam 1998, 273

# MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA TRDIH PREVLEK (Ti,Al)N IN Cr(C,N)

Zoran Samardžija, Miran Čeh, Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

## POVZETEK

Danes sta vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in energijsko disperzijska spektroskopija (EDXS) standardni tehniki, ki se uporabljata za študij mikrostrukture in sestave masivnih vzorcev. V tem prispevku opisujemo možnosti uporabe omenjenih analitskih tehnik pri raziskavah tankih plasti.

## Microstructural characterization of (Ti,Al)N and Cr(C,N) hard coatings

### ABSTRACT

Nowadays scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDXS) are standard techniques for microstructural and compositional study of bulk materials. In this paper we described the possibility and limitations of these techniques for study of thin films.

## 1 UVOD

Trde prevleke (Ti,Al)N in Cr(C,N), pripravljene s fizikalnimi (vakuumskimi) postopki, se že vrsto let uporabljajo v industrijski proizvodnji za zaščito orodij iz legiranih orodnih jekel in karbidne trdine. Nanašamo jih lahko s postopki ionskega prekrivanja z uporabo nizkoenergijskega plazemskega curka, z napršenjem ali z naprevanjem s katodnim lokom <sup>(1)</sup>.

V tem prispevku poročamo o rezultatih mikrostrukturne karakterizacije izbranih trdih prevlek (Ti,Al)N in Cr(C,N), ki smo jih dobili z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDXS). SEM-posnetke smo naredili s sekundarnimi (SE) in povratno sipanimi elektroni (BE). Sekundarni elektroni nastanejo z neelastičnim sipanjem primarnih elektronov. Sliko, ki nastane s sekundarnimi elektroni, odlikuje velik topografski kontrast. Del vpadlih primarnih elektronov pa se na atomih preiskovanega materiala siplje elastično. Sipalni presek oziroma število povratno sipanih elektronov je odvisno od vrstnega števila atoma (Z). Zato nam posnetki, ki jih dobimo s takšnimi elektroni z uporabo t. i. faznega kontrasta, dajo tudi kvalitativno informacijo o kemijski sestavi.

Bistvo EDXS-spektroskopije je energijska analiza rentgenskih žarkov, ki nastanejo kot posledica neeleastičnega sipanja primarnih elektronov na atomih materiala podlage. Primarni elektroni, ki imajo zadostno visoko energijo, lahko izbijejo enega ali več elektronov iz atomskih orbital. Vrzeli, ki pri tem nastanejo, zapolnijo elektroni iz višjih orbital, pri čemer nastanejo karakteristični rentgenski žarki s točno določeno valovno dolžino oziroma energijo.

Rentgenske žarke zaznamo s polprevodniškim Si(Li)-detektorjem. V energijskem spektru karakterističnim rentgenskim žarkom ustrezajo ostri vrhovi, ki so značilni za izbrani material. Poleg karakterističnih črt je v spektru tudi kontinuum ozadja, ki je posledica zavornega sevanja.

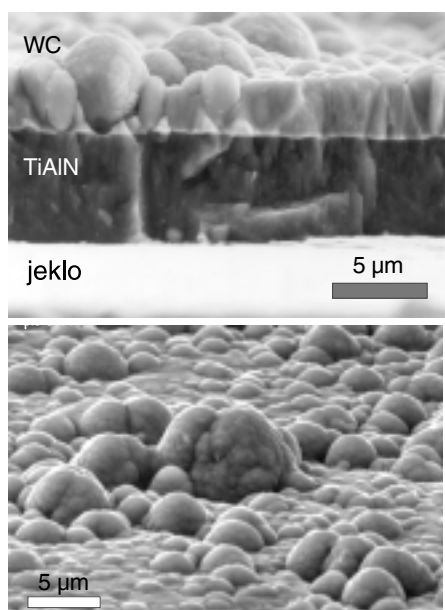
## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Meritve so bile narejene na konvencionalnem vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM 5800 z volframovo katodo, ki je opremljen z analitskim sistemom EDXS (Link ISIS-300). Da bi preprečili nabijanje električno neprevodnih delov vzorca, smo na površino vzorcev nanесли tanko plast ogljika ( $\approx 20$  nm). Pospeševalno napetost elektronov, nagib vzorca, razdaljo vzorca od izvira elektronov in gostoto toka elektronov smo izbrali tako, da smo optimizirali kvaliteto SEM-posnetkov in mikroanalizo. Topografijo površine vzorca in plast na prelomu vzorca smo opazovali tako s sekundarnimi (SE) kot tudi povratno sipanimi primarnimi elektroni (BE).

Pri EDXS-analizi smo omejeni z debelino prevleke. Pri korektni EDXS-analizi mora biti vzbujen volumen vzorca, v katerem nastanejo rentgenski žarki, znotraj plasti, ki jo analiziramo. Pri analizi vzorcev, ki vsebujejo Ti, Al, Cr, C, N in O s spektralnimi linijami  $K_{\alpha}$ , lahko prostorsko ločljivost EDXS-analize izboljšamo pod  $\approx 0,5 \mu\text{m}$ , če za vzbujanje vzorca uporabimo elektrone z manjšo energijo ( $\leq 10 \text{ keV}$ ) <sup>(2)</sup>. Lahke elemente (C, N, O) lahko analiziramo samo kvalitativno. Da bi določili atomsko razmerje med titanom in aluminijem v prevlekah (Ti,Al)N, smo naredili EDXS-točkovno analizo na metalografskem obrusu vzorca. Na obrusu smo naredili tudi kvalitativno EDXS-linijsko profilno analizo, ki nam pokaže porazdelitev posameznih elementov po globini trdih prevlek (Ti,Al)N in Cr(C,N).

## 3 REZULTATI

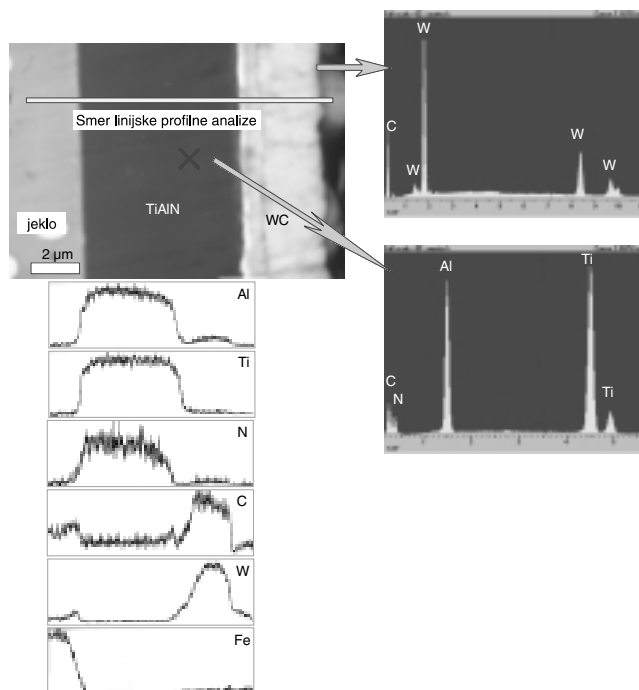
Slika 1 prikazuje SEM-posnetek prelomljene podlage, prekrite z dvoplastno zaščitno prevleko (Ti,Al)N-WC/C (WC/C-prevleka se uporablja kot trdo mazivo za zaščito rezalnih in preoblikovalnih orodij za suho obdelavo ter za obrabno zaščito in zmanjšanje trenja pri strojnih delih). Na sliki 1 vidimo tudi SEM-posnetek topografije vrhnje plasti WC/C. SEM-posnetek



**Slika 1:** SEM-posnetek preloma dvoplastne prevleke (Ti,Al)N-WC/C na podlagi iz orodnega jekla (zgoraj) in topografija vrhne plasti (slika spodaj)

metalografskega obrusa iste strukture, narejen s povratno sipanimi elektroni, pa je prikazan na sliki 2. Kvalitativna linijska profilna analiza (slika 2) potrjuje, da ima prevleka (Ti,Al)N homogeno sestavo po globini. Točkovna EDXS-analiza (slika 2) je pokazala, da je atomsko razmerje Ti/Al 70/30.

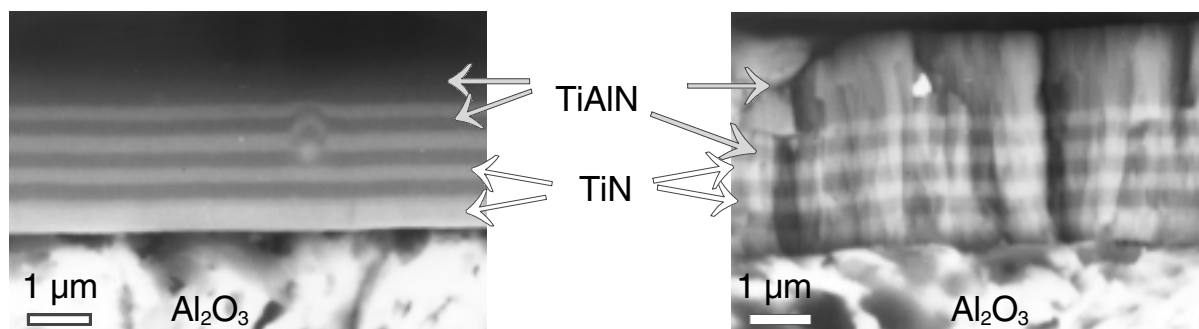
Na sliki 3 je prikazan SEM-posnetek večplastne strukture TiN/(Ti,Al)N, nanese na polirano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-



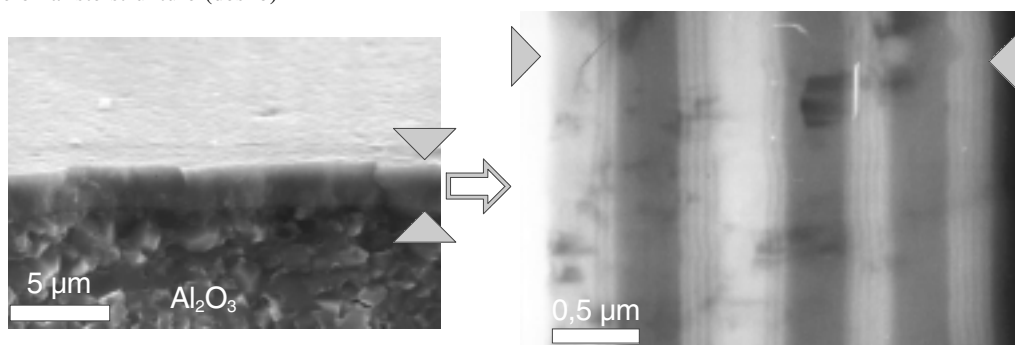
**Slika 2:** SEM-posnetek dvoplastne prevleke (Ti,Al)N-WC/C, narejen s povratno sipanimi elektroni (zgoraj levo), linijska profilna analiza elementne sestave (spodaj levo) in točkovna EDXS-analiza (Ti,Al)N ter WC/C (desno)

podlago. Posnetek je bil narejen s povratno sipanimi elektroni. Pri veliki povečavi je razvidno (slika 4), da ima vsaka od plasti še substrukturno z značilnimi debelinami okrog 200 nm.

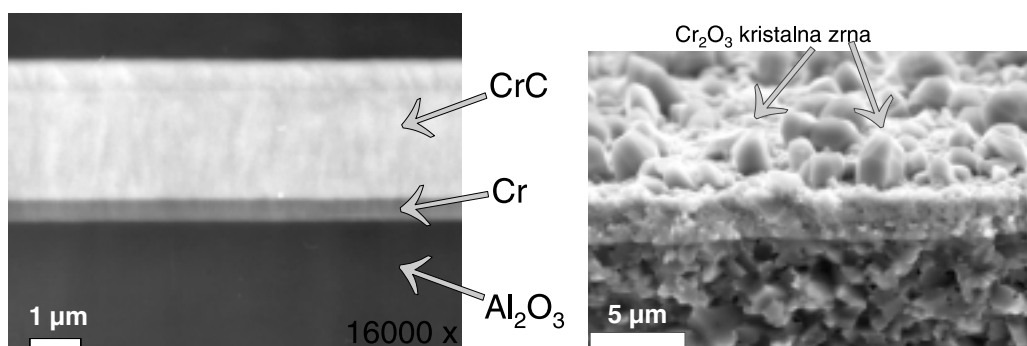
Na sliki 5 je prikazan SEM-posnetek metalografskega obrusa prevleke CrC, nanese na polirano



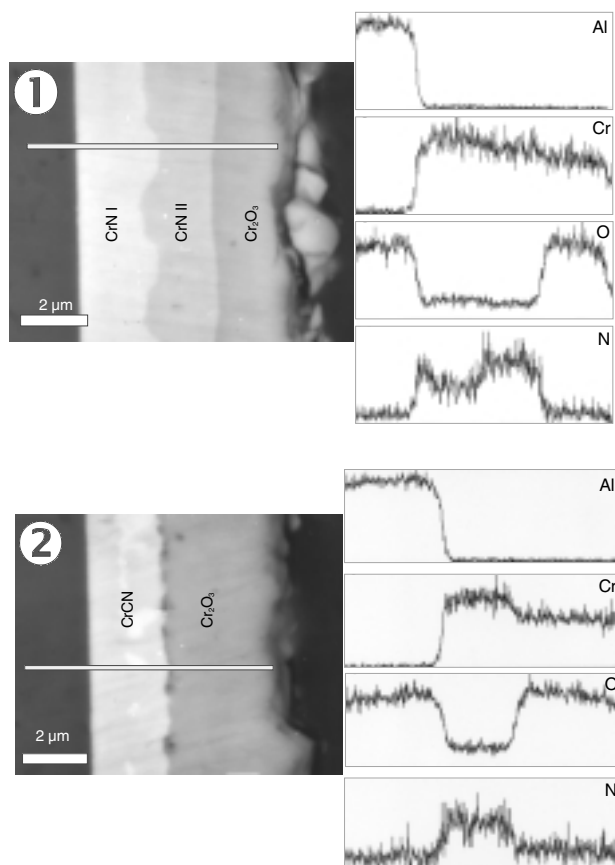
**Slika 3:** Posnetek metalografskega obrusa večplastne strukture TiN/(Ti,Al)N na polirani podlagi iz aluminijoksidne keramike (levo) in posnetek preloma iste strukture (desno)



**Slika 4:** SEM-posnetek površine večplastne strukture TiN/(Ti,Al)N (levo) in submikrometrška struktura posameznih plasti TiN in (Ti,Al)N (desno)



**Slika 5:** SEM-posnetek metalografskega obrusa prevleke CrC na polirani podlagi iz aluminijevega oksida po nanosu (levo) in posnetek površine istega vzorca po 15-urni oksidaciji na 900 °C (desno)



**Slika 6:** SEM-posnetek metalografskega obrusa dveh prevlek CrN na polirani podlagi iz aluminijevega oksida po oksidaciji (levo) in linijska profilna analiza elementne sestave (desno). CrN-prevleka na zgornjem posnetku je bila po nanosu sestavljena iz dveh plasti CrN z različno koncentracijo dušika, prevleka CrCN na spodnjem posnetku pa je bila enoplastna.

keramično podlago. Tudi ta posnetek je bil narejen z povratno sipanimi elektroni. Zelo lepo je vidna tanka plast čistega kroma, ki smo jo nanесли na podlago, da bi izboljšali oprijemljivost prevleke. Po 15-urni oksidaciji na 900 °C v kisikovi atmosferi je plast CrC v celoti oksidirala (slika 5). Na površini so vidni veliki

kristali kromovega oksida. Na sliki 6 sta prikazana SEM-posnetka dveh različno pripravljenih prevlek po 21-urni oksidaciji na 830 °C v atmosferi kisika. Ena od prevlek je sestavljena iz dveh plasti CrN z različno koncentracijo dušika, druga je bila enoplasten CrN. Posnetek je bil narejen s povratno sipanimi elektroni. Na isti sliki spodaj je prikazan linijski koncentracijski profil obeh struktur po oksidaciji. V prvem primeru imamo triplastno strukturo: plast CrN z manj dušika (na podlagi), plast CrN z več dušika (v sredini) in vrhnja plast, ki je kromov oksid. V drugem primeru opazimo, tako kot smo pričakovali, dve plasti: plast CrCN (na podlagi) in vrhnjo plast kromovega oksida.

#### 4 SKLEPI

Tehniki SEM in EDXS smo uporabili za karakterizacijo mikrostrukture in sestave trdih prevlek (Ti,Al)N in Cr(C,N). Ugotovili smo, da lahko s konvencionalnim vrstičnim elektronskim mikroskopom s primerno izbiro parametrov SEM-analize jasno razločimo mikrostrukturne značilnosti prevleke z značilno dimenzijo tudi pod 1 µm. Tudi pri linijski profilni analizi EDXS lahko izmerimo elementno porazdelitev na mikrometrski skali.

V primerjavi s konvencionalnim SEM imajo moderni FEG-SEM-mikroskopi s katodo, ki deluje na poljsko emisijo, še boljše ločljivost in omogočajo dokaj enostavno opazovanje submikrometrskih detajlov velikosti nekaj nanometrov.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>P. Panjan, B. Navinšek, M. Čekada, A. Zalar, Vacuum **53** (1999), 127–131
- <sup>2</sup>J. Goldstein, G. Lawes, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, NY, 1992
- <sup>3</sup>M. Čekada, M. Maček, D. Kek, P. Panjan, Thin Solid Films **433** (2003) 174–179

# RAZISKOVANJE VAKUUMA NA (DUNAJSKEM) FIZIKALNEM INŠTITUTU JOŽEFA STEFANA (ob stopetindvajsetletnici Stefanovega zakona)

Stanislav Južnič

Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Na osnovi v literaturi doslej še neuporabljenih arhivskih podatkov opisujemo poklicno pot Jožefa Stefana. Povzemamo zgodovino raziskovanja sevanja v vakuumu na dunajskem Fizikalnem inštitutu v času Stefana. Prvič v zgodovino opisju poudarjamo povezavo Stefanovega zakona o sevanju s sočasnimi Edisonovimi in drugimi raziskovanji sevanja vakuumskih žarnic. Boltzmannova teorijska potrditev Stefanovega zakona je bila pravzaprav neposredna posledica Boltzmannove kritike Bartolijeve analize sevanja v vakuumskem radiometru. Tako je bil razvoj Stefanovega zakona tesno povezan s tedanjimi raziskovanji vakuumu.

## Vacuum Research at the Physical Institute of Josef Stefan

### ABSTRACT

By using the new archive material professional life of Josef Stefan is described. The history of the research of radiation in the Physical institute of Vienna during Stefan time and its echo in works of other contemporaries is described. For the first time in the historiography the relation between Stefan's radiation law and the simultaneous Edison's and other research of vacuum incandescent lamp. Boltzmann's verification Stefan's law followed his critique of Bartoli's opinion about the radiation in vacuum radiometer. Therefore direct connections of Stefan's law and vacuum research of his time is claimed.

## 1 UVOD

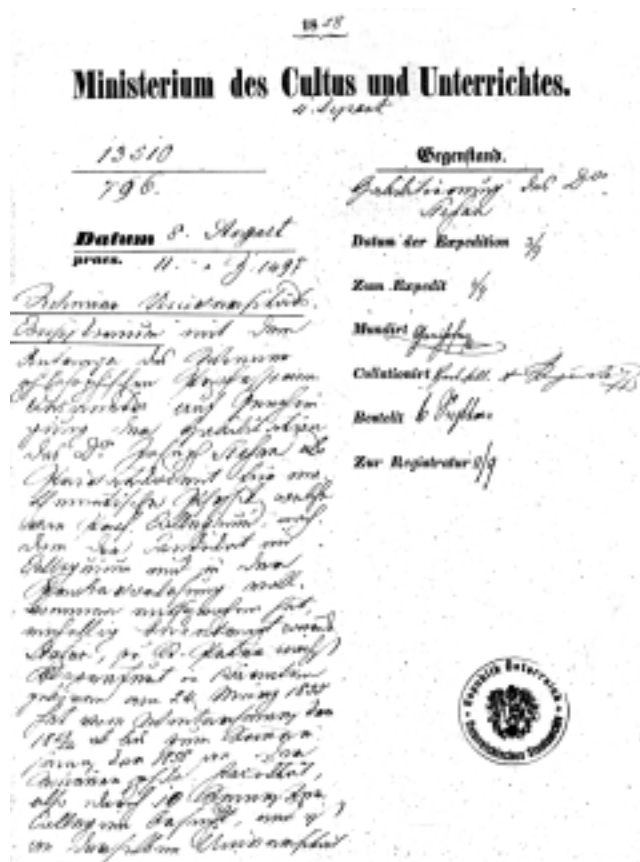
Pred stoletjem in četrť je Jožef Stefan 10. 3. 1879 pred dunajsko akademijo prvič objavil svoj znameniti zakon o sevanju, še vedno edini pomembni fizikalni zakon, imenovan po Slovencu. Pred sto dvajsetimi leti je Boltzmann potrdil Stefanov zakon s kritiko Bartolijeve analize sevanja v vakuumskem radiometru. Zato je prav, da pomembno obletnico obeležimo z nekaterimi novejšimi odkritji o povezavah Stefanovih raziskav sevanja s tedanjimi raziskovanji vakuumu ob letošnjem praznovanju leta fizike 2005.

## 2 STEFANOVA POKLICNA POT

Fizikalni inštitut na Dunaju je bil ustanovljen 17. 1. 1850, prav v času prve uporabe katodnih elektronk. Njegov prvi predstojnik je postal rudarski svetnik Doppler; bil je profesor na dunajski Politehniki, skupaj z nekdanjim ljubljanskim matematikom Karlom Schulzem pl. Strassnitzkim. Doppler je zaslovel leta 1842 v Pragi z raziskovanjem spreminjanja frekvence izsevane svetlobe zvezd zaradi njihovega gibanja v vakuumu.

Kot direktor Fizikalnega inštituta je bil Doppler imenovan še za rednega profesorja na dunajski univerzi. Delo na Inštitutu so pričeli 1. 4. 1850 v prostorih današnje Akademije znanosti. Od leta 1851 do leta 1875 je bil Inštitut na Erdbergu, na Erdbergstrasse št. 15, v tretjem dunajskem okraju. Leta 1875 je Stefan preselil Inštitut na Türkenstrasse št. 3.

Po Dopplerjevi bolezni pomladi leta 1852 je vodenje Inštituta prevzel Ettingshausen, dotedanji profesor inženirskih ved na dunajski Politehniki. Dvorni svetnik Ettingshausen je imel nenavadno mnogo privatnih docentov v primerjavi z univerzami v Nemčiji. Država se ni vmešavala v njegov odnos do podiplomcev; svoje docente je pač lastnoročno usmerjal v raziskovanje, seveda predvsem posvečeno potrjevanju domnev o atomski strukturi snovi. Že zelo zgodaj je nabavil vakuumске elektronke. Opazil je, da je barva "vakuumu" v elektronkah povezana s spek-



Slika 1: Naslovna stran Stefanove vloge za habilitacijo na Dunajski univerzi, vložena oktobra leta 1858 (Dokumenti, 3. 9. 1858)



Handwritten notes in the top left corner of the document, likely related to the author's background or the subject of the report.

*Handwritten text in the middle left section, possibly a preface or introduction to the report.*

*Official header and date of the document: "L. Scherling" and "No. 12172 of 20th December 1862".*



*Official text of the recommendation, mentioning the author's name and the nature of the recommendation.*

- 1 No. 12172 ca. 1862 1 copy*
- 2 1 copy*
- 3 Chief of the Office of the Ministry of Education*

*Number 3992*

**Slika 2:** Druga stran Stefanove vloge za habilitacijo z dne 3. 9. 1858; v levem zgornjem kotu je opisal predloženi razpravi o nihanju, pozneje objavljeni v Ann. Phys., ter o absorpciji plinov, o kateri je dne 10. 12. 1857 predaval pred Dunajsko akademijo in razpravo naslednje leto objavil v akademskem glasilu (Dokumenti, 3. 9. 1858)

tram vsebovanega plina. V ožjih delih vakuumske elektronke je opazil nezvezno osvetlitev, v širših pa lepe plasti. Zato je Reitlingerju naročil, naj razišče spektre v vakuumskih elektronkah v odvisnosti od vrste plinskega polnjenja in od debeline vakuumske elektronke. Reitlinger je leta 1858 doktoriral pri Ettingshausnu, naslednje leto pa sta skupaj s Stefanom postala docenta na Inštitutu.

Stefan je bil en semester "Zögling" na dunajskem fizikalnem inštitutu, kjer je pokazal "izreden talent".<sup>1</sup> Med 8. 8. 1858 in 24. 9. 1858 so opravili postopek Stefanove habilitacije za privatnega docenta matematične fizike. Leta 1860 je Stefan postal dopisni član Cesarske akademije znanosti na Dunaju.<sup>2</sup>

Med 20. 1. 1862 in 9. 3. 1863 je tekel postopek imenovanja Stefana za rednega profesorja višje matematike in fizike na dunajski univerzi in za sodirektorja Fizikalnega inštituta z letno plačo 1680 guldnov z dodatnimi 157 guldn 50 kr.<sup>3</sup> Stefanovo

*Table of contents of Stefan's publications, listing titles and page numbers.*

Verzeichniß der von S. Stefan veröffentlichten Abhandlungen

Allgemeine Gesetze für unelastische Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CX 345

Lehrbuch der Akustik  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXII 375

Ueber die Transversalbewegungen in unelastischen Medien  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXIII 307

Ueber die Wirkung der auf Flüssigkeiten wirkenden Kräfte  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXIV 317

Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXV 317

Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXVI 317

Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXVII 317

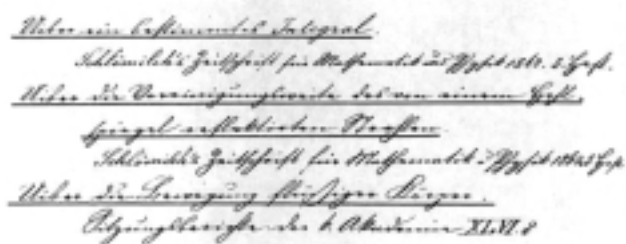
Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXVIII 317

Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXIX 317

Ueber die Eigenschaften unelastischer Flüssigkeiten  
Sitzungsberichte der k. k. Akademie CXX 317

**Slika 4:** Prvi del Schmerlingovega (20. 12. 1862) popisa štirinajstih Stefanovih objavljenih del, med katerimi je bilo eno le nadaljevanje prejšnjega (Dokumenti, 20. 12. 1862)

<sup>1</sup> Dokumenti, 26. 1. 1863, str. 9  
<sup>2</sup> Dokumenti, 26. 1. 1863, str. 9



**Slika 5:** Nadaljevanje Schermerlingovega (20. 12. 1862) naštevavanja štirinajstih Stefanovih objavljenih del (Dokumenti, 20. 12. 1862)

imenovanje je minister že imel za uvod v poznejšo zamenjavo bolnega Ettingshausna.<sup>4</sup>

Notranji minister Schmerling je 20. 12. 1862 v priporočilu cesarju naštel štirinajst Stefanovih objavljenih del, med katerimi je bilo eno le nadaljevanje prejšnjega. Tri izmed naštetih del se v slovenski literaturi doslej še ni navajalo,<sup>5</sup> morda zato, ker je v njih Stefan veliko bolj posegel v čisto matematiko kot pozneje. Dve doslej neznani deli je objavil v tedanji vodilni nemški matematični Schlömlichovi reviji, kjer so prav tako radi tiskali fizikalne razprave. Pozneje so v njej objavljali le naslove Stefanovih del.

Med 9. 6. 1866 in 10. 10. 1866 je bil končan postopek za upokojitev Ettingshausna z letno pokojnino 4000 fl.<sup>6</sup> Minister je predložil, naj njegovo katedro višje fizike prevzame Stefan in postane edini direktor Fizikalnega inštituta ter profesor na Politehničnem inštitutu z letnim dohodkom 3500 guldnov in pravico do stanovanja v Inštitutu.<sup>7</sup> Imenovanje je podpisal Franc Jožef I. v Ichlu dne 1. 10. 1866 z nekoliko nižjimi letnimi dohodki. Ettingshausen je svojemu učencu Stefanu zaupal, saj sta bila enakega mnenja o pomenu atomizma in vakuumskih poskusov pri nadaljnjem razvoju fizikalnih ved.

Z ukazom 7. 4. 1873 je Franc Jožef I. povišal Stefana v prvi plačilni razred. Letno plačo mu je povišal s 3000 na 3500 fl po predlogu ministra za uk in bogočastje Stremayra. Za neporočenega skromnega Stefana je bila to kar velika plača.

Leta 1878 je Ettingshausen umrl; njegov nekdanji učenec Stefan je zanj objavil nekrolog pri Dunajski akademiji. 27. 10. 1878 je ministrstvo za uk in bogočastje predložilo Stefana ter profesorja mineralogije in petrografije Tschermaka za nova dvorna svetnika. V dopisu je minister Stremayr opisal njune zasluge in življenjsko pot. Stefanu je pripisal zasluge, da stoji avstrijsko matematično-fizikalno raziskovanje ob boku angleškemu, francoskemu in nemškemu učen-

<sup>4</sup> Dokumenti, 9. 2. 1863, str. IV

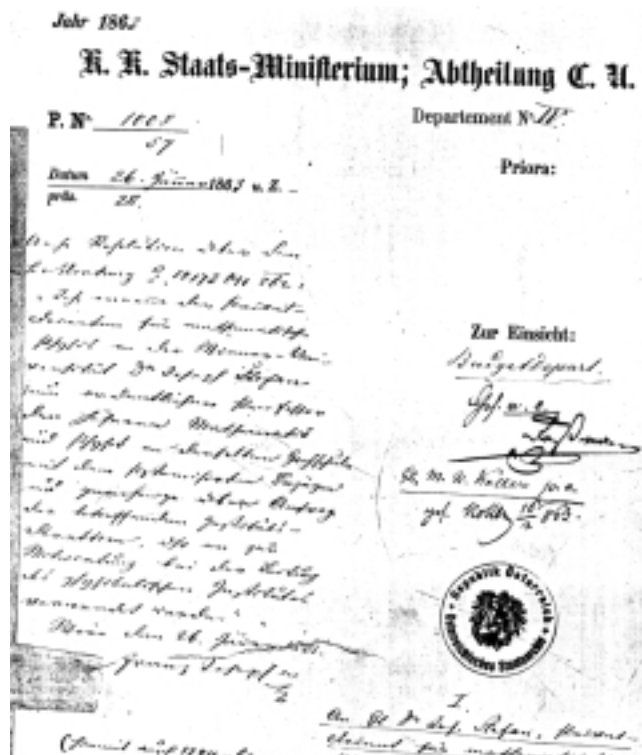
<sup>5</sup> Čermelj, 1976, 107–108; Sitar, 1993, 140

<sup>6</sup> Dokumenti, 20. 9. 1866, str. 11–12

<sup>7</sup> Dokumenti, 10. 9. 1866, str. 16

<sup>8</sup> Dokumenti, 27. 10. 1878, str. 4–5

<sup>9</sup> Tschermak, 1860, 11; Höflechner, 1994, 1: 148



**Slika 6:** Cesar Franc Jožef I. na Dunaju odobri imenovanje Jožefa Stefana za profesorja matematične fizike na Dunajski univerzi (Dokumenti, 26. 1. 1863)

jakom. Med Stefanovimi dosežki je naštel: prevzem tajniških poslov matematično-naravoslovnega razreda dunajske akademije po umrlem profesorju kemije Kristelliju, rektorat na univerzi v šolskem letu 1876/77, vodstvo avstrijske komisije za pouk na razstavi v Parizu ter članstvo v gimnazijski izpitni komisiji, kjer je bil Stefan komisar za fiziko in svetovalec za fizikalne učbenike pri ministrstvu.<sup>8</sup>

Stefana in Tschermaka je minister opisal kot dobra in zanesljiva v političnem in moralnem oziru ter spoštovana med kolegi. Franc Jožef I. je ukaz o imenovanju obeh novih dvornih svetnikov podpisal v Gödöllu 1. 11. 1878. Tschermak je bil sicer Stefanov nasprotnik; kritiziral je Stefanovo (1858) razširitev Dulong-Petitovega pravila na pline, leta 1893 pa je celo predložil Macha za Stefanovega naslednika na dunajski univerzi in nasprotoval Boltzmannovi kandidaturi.<sup>9</sup>

S tem imenovanjem je Stefanova kariera dosegla vrhunec. V 1860-ih in 1870-ih letih je bil tudi svetovalec ministrstva za stopnjevanje kvalitete znanstvenih del ter za štipendiranje višjih študijev fizike, celo v tujini.<sup>10</sup> Tako je usmerjal celotno fizikalno razisko-

Ich erlaube die Wahl. Jedem dieser drei Titel sind  
 die Univerſitäts-Professoren in Wien zu wählen  
 1. Dr. Josef Stefan und Dr. Gustav Fechner, in Anbetracht  
 ihrer verdienstvollen Leistungen und wissenschaftl. Thätigkeit;  
 oder die Wahl und Charakter eines geeigneten Prof.

Wien, den 1. November 1878.

Stremayr

1/11 1878  
 Stremayr

Wien, den 17. October 1878.

Stremayr

**Slika 7:** Podpis našega cesarja in njegovega ministra Stremayra pod imenovanje Stefana za dvornega svetnika dne 1. 11. 1878 (Dokumenti, 1. 1. 1878).

vanje v monarhiji in sledil svojemu učitelju Ettingshausnu pri raziskovanjih atomizma z uporabo razvijajočih se vakuumskih tehnik.

### 3 STEFANOVO RAZISKOVANJE KINETIČNE TEORIJE IN ATOMOV

V začetku Stefanove znanstvene poti je direktor politehnike v Karlsruheju Redtenbacher leta 1852 in 1857 objavil teorijo snovnih jeder z ovojniciami iz etra. Njegova teorija je temeljila na Regnaultovih poskusih in na modelu vibracij v trdninah.

Na Nemškem je bila sočasno objavljena še sodobnejša teorija; zasnovala sta jo Krönig, direktor realke in urednik *Fortschritte der Physik* v Berlinu leta 1856, in Clausius, profesor na univerzi v Zürichu leta 1857. Njuna kinetična teorija je temeljila na translaciji molekul v plinih in ni izrecno prisegala na noben model atomov, etra ali vakuuma. Ključno vprašanje, ob katerem so se lomila kopja obeh teorij, je bilo vedenje snovi pri nizkih tlakih pri vakuumskih poskusih. Tako kot je razvoj matematike vedno znova poganjalo razmišljanje o neskončno majhnih količinah

<sup>10</sup> Höflechner, 1994, 1: 20

Allerunterthänigster  
**VORTRAG**  
 des treuehorsaamsten  
 Ministers  
 für Cultus und Unterricht.  
 Carl von Stremayr

wegen Verleihung des Titels  
 eines Hofrathes von Hof-  
 rathen der Universität  
 Professoren in Wien Dr. Josef  
 Stefan und Dr. Gustav Fechner,  
 mak.

**Slika 8:** Uradna glava ministra Stremayra ob proglasitvi Stefana za svetnika dne 1. 11. 1878 (Dokumenti, 1. 1. 1878).

Zenonovega paradoksa gibanja, Newtonovega infinitezimalnega računa in Cantorjevih paradoksov množic, je sodobna fizika napredovala predvsem z vakuumskimi poskusi. Ob vprašanjih o vakuumu so seveda padale celo filozofske teorije, denimo Descartesova in Aristotelova.

Ko je v šestdesetih letih Stefan začel raziskovalo delo, je kinetična teorija plinov s teorijo vakuuma zašla v težave, ki so izvirale iz razlik v metodah Clausiusa in Maxwella in iz pomanjkljivih meritev transportnih koeficientov. Stefan je bil zagovornik kinetične teorije; vseeno je leta 1872 izbral model atoma, ki je bil blizu Redtenbacherjevim *dynamidam*.

Medtem ko je Clausius posplošil model plina in translacije molekul na vse toplotne pojave, je Redtenbacher na podoben način razširil uporabo modela trdnine in vibracij molekul. Stefan je izbral vmesno pot in uporabil model kapljevine kot primeren za vse pojavne oblike toplote. Hidrodinamiko je izbral zato, da bi svoje raziskave lahko utemeljeval na izdelani in uveljavljeni teoriji. Širjenje toplote je obravnaval kot posebno vejo hidrodinamike. Analitično mehaniko je dopolnil z upoštevanjem toplotnega širjenja snovi in

notranjega trenja.<sup>11</sup> Tako imamo lahko Stefanovo raziskovanje toplotnih pojavov za nadaljevanje Fourierovega raziskovanja prevajanja toplote iz leta 1822.

Stefan je zaradi meritev pariškega zdravnika Poiseuilla o zmanjševanju notranjega trenja v kapilarah pri naraščajoči temperaturi dvomil o Maxwellovem modelu elastičnih krogel iz leta 1859. Po Maxwellu bi morale notranje trenje naraščati z naraščajočo temperaturo.<sup>12</sup>

Širjenje toplote in difuzija plinov sta bila za Stefana hidrodinamična pojava<sup>13</sup>, v nasprotju z Grahamom, ki je imel difuzijo plinov za kemijski pojav. Stefan ni sprejemal niti Maxwellovega "ad hoc" modela molekul s silo, sorazmerno peti potenci razdalje. Ta model je sicer dajal pravi model difuzije z difuzijskim koeficientom, sorazmernim s temperaturo. Ni pa omogočal določitve notranjih lastnosti plina. Zato je Stefan objavil svoj dinamični model plina<sup>14</sup>, v katerem se polmer molekule manjša z neko potenco temperature. V Stefanovem modelu se polmer hitrejših molekul niža zaradi povečanih možnosti medsebojnega prodiranja med trki. Odbojna sila je potem sorazmerna s hitrostjo, podobno kot je Francoz H. Navier trdil že leta 1826.<sup>15</sup>

Stefan je razmišljal o modelu "sfere sil" brez molekul, podobnih trdnim telesom. Odbojna sila med molekulama mora namreč delovati na večjih razdaljah, da lahko vpliva na viskoznost.<sup>16</sup>

Stefan se je s hidrodinamsko analogijo po letu 1872 v glavnem ognil domnevam o lastnostih molekul in vakuuma med njimi.<sup>17</sup> Pozneje ni več objavljaj razprav o "realnih" atomih, saj se je bal kritik energicistov. Neposredno polemiko z njimi je prepustil svojemu nekdanjemu študentu Boltzmannu. Med letoma 1873 in 1876 sta Boltzmann in Stefan sodelovala na dunajski univerzi in sta bila tako v vsakodnevnih stikih; njune pogovore je opisal Boltzmann 23. 3. 1876 v pismu svoji poznejši ženi napol Slovenki Jetti.<sup>18</sup>

Podoben hidrodinamski model so uporabljali celo raziskovalci elektrike, ki so domnevali, da sta eter in elektrika enaka. Negativna elektrika bi bila potem pomanjkanje etra, razlika potencialov pa presežek etra. Med temi raziskovalci so bili, poleg začetnika

enofluidne teorije Franklina, še italjanski jezuit in astronom Secchi, Šved Edlung (1871) ter Avstrijec Puluj (1880), znan po svojih raziskovanjih vakuuma na Stefanovem Fizikalnem inštitutu.

#### 4 ZAKON O SEVANJU

Stefana je k raziskovanju sevanja leta 1878 spodbudilo branje "enaintrideset let stare" razprave newyorškega profesorja kemije in fiziologije Draperja o vplivu elektrike na kapilarnost, kjer ni bil rešen problem eksponentnega naraščanja gostote izsevanega energijskega toka s temperaturo.<sup>19</sup>

Stefan je 20. 3. 1879 predložil Akademiji razpravo o sevanju. Rokopis povzetka razprave je bil dolg 4 strani A4-formata. Celotno razpravo je zapisal na 61 straneh, tiskana pa je bila na 38 straneh.

Polovico razprave je obsegal njen prvi del o poskusih Dulonga in Petita in o pomanjkljivosti njunega zakona "geometričnega naraščanja količine toplote rdečega žara, ko temperature naraščajo v aritmetičnem zaporedju". Stefanova enačba s četrto potenco se je bolje skladala s poskusi francoskega šolskega inšpektorja Provostayja in profesorja na Sorbonni Desainsa pri nizkih temperaturah. Stefanova enačba naj bi imela še prednost v teoretičnem pogledu.<sup>20</sup>

Dulong-Petitov zakon je bil v času Stefanovih raziskav star že 62 let. Medtem so se pojavile nove meritve, predvsem glede temperature Sonca. Še tehtnejši so bili teorijski očitki, saj v Dulongovem času ni bilo znano, da toplotna prevodnost ni odvisna od gostote plina.<sup>21</sup> To je bilo najbolj presenetljivo dognanje Maxwellove kinetične teorije plinov, ki ga je opisal v pismu Stokesu leta 1859 in objavil naslednje leto.

Z Maxwellovo teorijo je Stefan dognal, da sta se Dulong in Petit pri svoji meritvi toplotnega sevanja res znebila konvekcije, ne pa prevajanja toplote.<sup>22</sup> V času meritev Dulonga in Petita je prevladoval dvom o tem, ali zrak sploh prevaja toploto, ki ga je razrešil šele Stefan s sodelavci v fizikalnem inštitutu z meritvami toplotne prevodnosti plinov v sedemdesetih letih 19. stoletja. Pri meritvah z diatermometrom je uporabljal najboljše dosežke tedanje vakuumske tehnike.

<sup>11</sup> Pourprix, 1988, 96

<sup>12</sup> Stefan, 1872, 8

<sup>13</sup> Pourprix, 1988, 96, 98

<sup>14</sup> Stefan, 1872, 16; Boltzmann, 1880, 131; Pourprix, 1988, 102

<sup>15</sup> Pourprix, 1988, 88, 105

<sup>16</sup> Pourprix, 1988, 102

<sup>17</sup> Pourprix, 1988, 100

<sup>18</sup> Flamm, 1995, 161

<sup>19</sup> Draper, 1846, 84; Rosenberger, 1890, 448; Sitar, 1993, 82

<sup>20</sup> Stefan, 1879, 2, 20; Strnad, 1985, 75

<sup>21</sup> Stefan, Povzetek 1879, 2

<sup>22</sup> Stefan, 1879, 2

V drugem delu razprave je Stefan določil velikost toplotnega sevanja v absolutnih enotah. Primerjal je poskuse Desperetza s poskusi Provostayja in Desainsa, ki sta namerila precej nižje vrednosti.

V tretjem delu razprave je Stefan obravnaval poskuse Draperja in Ericssona. Razpravo je začel s poročilom o Wüllnerjevi priredbi Tyndallovih poskusov, ki naj bi se posebno dobro skladali s Stefanovim zakonom. Teh pol strani smo doslej imeli<sup>23</sup> za bistveni del Stefanove razprave. Vendar Stefan v rokopisnem povzetku svojega dela Wüllnerja in Tyndalla sploh ni omenil; celo v objavljenem članku se mu je njuna meritev zdela manj pomembna od meritev Draperja in Ericssona, s katerima je naslovil tretje poglavje razprave.

V četrtem delu razprave je Stefan določil temperaturo Sonca. Uporabil je meritve Francoza Pouilleta, predvsem pa poskuse Charlesa Soreta, profesorja v Ženevi; tako je prvi dobil smiselno vrednost za temperaturo Sonca 5580 °C.

Stefan je bil v nasprotju z Boltzmannom precej površen pri citiranju. Tako je v razpravi iz leta 1879 omenil več kot deset raziskovalcev brez točnih referenc. Nepopolno je citiral Draperjevo in Ericsonovo delo; po sodobnih merilih je, žal, pravilna le Stefanova navedba dela Dulonga in Petita iz leta 1817.<sup>24</sup>

## 5 STEFANOV ZAKON MED SODOBNIKI

Asistent Bartoli z univerze v Bologni je 1. 7. 1876 objavil, da toplotno sevanje v vakuumskem radiometru nasprotuje drugemu zakonu termodinamike. Izhajal je iz raziskovanja vakuuma v radiometru, ki ga je Crookes tri leta prej kazal pred Kraljevo družbo v Londonu. Bartoli je bil nasprotno od Crookesa že takoj prepričan, da v radiometru ne meri absolutnega vakuuma.<sup>25</sup>

Tako je eksperimentalno raziskovanje vakuuma začelo neposredno vplivati na razprave še pred objavo Stefanovega zakona. Leta 1883 je Bartolijevo idejo podprl Eddy, profesor matematike in astronomije na univerzi Cincinnati. Boltzmann je kritiziral Eddyja; podobno kot Stefan je o Bartolijevih raziskavah prebral šele v Eddyjevem delu. Izredni profesor v Leipzigu E. Wiedemann je pozneje skupaj z očetom G. H. Wiedemannom urejeval osrednjo fizikalno revijo *Ann. Phys.* v Leipzigu in je imel veliko boljši pregled nad italijanskimi objavami; zato je med prvimi Nemci prebral Bartolijevo delo.

Florentinec **Adolfo Giuseppe Bartoli** je študiral fiziko in matematiko v Pisi do leta 1774. Leta 1876 je postal asistent na univerzi v Bologni in profesor fizike v Arezzu, leta 1878 v Sassariju, leta 1879 na tehničnem inštitutu v Firencah, leta 1886 na univerzi Catania in leta 1893 na univerzi v Paviji. Objavil je 79 razprav v vodilnem italijanskem časopisu *Il Nuovo Cimento* v Pisi; vse je posvetil električnim in toplotnim pojavom. Bartolijeve teorije tlaka svetlobe je bila podobna Maxwellovi in je omogočila prve meritve. Lebedev je svoje poskuse na temeljih Bartolijevih domnev objavil v Moskvi avgusta 1901; uporabljal je G. Kahlbaumovo berlinsko vakuumsko črpalko, ustvarjeni vakuum pa je meril z McLeodovim manometrom).

Boltzmann je Bartolijevo delo obravnaval leta 1884, tik pred teorijsko izpeljavo Stefanovega zakona.<sup>26</sup> Tudi Stefan verjetno ni poznal Bartolijevih razmišljanj o vakuumu v radiometru iz leta 1876, dokler ni Bartolija javno podprl Eddy. Zato Bartolijeve raziskave sevanja niso odločilno vplivale na Stefanovo pot k zakonu o sevanju leta 1879. Seveda se je Stefan, tako kot vsi tedanji fiziki, živo zanimal za vakuumске poskuse v radiometru. Imel je celo tesne stike z italijanskimi raziskovalci, posebno s svojim nekdanjim sodelavcem na Dunajskem fizikalnem inštitutu Blaserno, od leta 1904 predsednikom rimske Akademije *dei Lincei*.

Elektrotehnična razstava na Dunaju med 11. 8. 1883 in 3. 11. 1883 je lahko vplivala na Boltzmannovo zanimanje za teorijo sevanja. Stefan se je kot znanstveni vodja razstave dne 25. 10. 1883 sestal s častnim predsednikom tehnično-znanstvene komisije Williamom Thomsonom, poznejšim lordom Kelvinom. Oba sta bila skupaj z Williamom Siemensom slovesno sprejeta na angleškem poslaništvu na Dunaju. Na Angleškem živeči nemški industrijalec William Siemens je na Dunaju celo predaval o sevanju v vakuumu.<sup>27</sup> Žal ni omenil Stefanovega zakona, čeprav je našega junaka dobro poznal. Od kod nenadna zamera, ne bomo nikoli izvedeli, saj je Siemens le petnajst dni po koncu dunajske razstave nenadoma umrl v Londonu.

Stefan je na Dunajski razstavi predaval občinskim predstavnikom, županu Dunaja in prestolonasledniku o Edisonovi vakuumski žarnici le štiri leta po njeni iznajdbi.<sup>28</sup> Stefan je raziskoval vakuumsko žarnico kot primer svoje teorije sevanja; obenem pa je podedoval uporabno žilico svojega učitelja Ettingshausna in poudarjal prednosti žarnice pred drugimi svetili. Sode-

<sup>23</sup> Stefan, 1879, 31; Čermelj, 1976; Strnad, 1985.

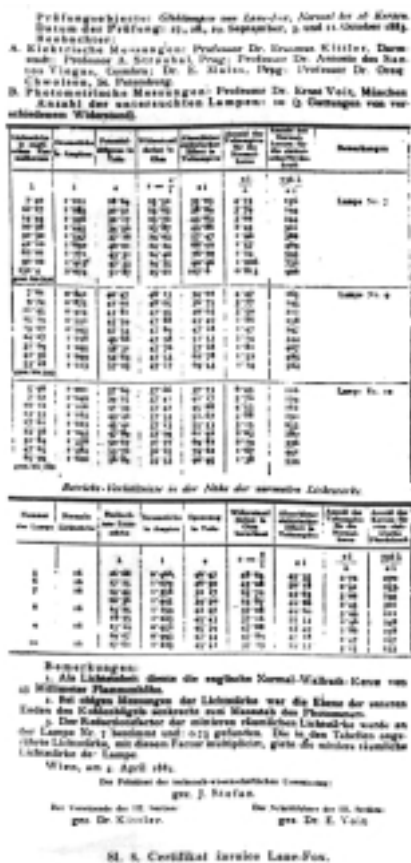
<sup>24</sup> Stefan, 1879, 421, 422, 393.

<sup>25</sup> Bartoli, 1879, 274.

<sup>26</sup> Höflechner, 1994, 1: 80

<sup>27</sup> Sitar, 1993, 87, 92–93

<sup>28</sup> Sitar, 1993, 93



**Slika 9:** Stefanov certifikat za Lane-Foxovo angleško vakuumsko žarnico z žarečim ogljem v obliki podkve na dunajski razstavi

lavca Stefanovega dunajskega fizikalnega inštituta Wächter in Puluj sta svoji vakuumski žarnici prav tako prikazala na Dunajski razstavi pod Stefanovim vodstvom. Puluj je medtem sicer že prevzel katedro v Pragi, vendar je ohranil stike z dunajskimi vakuumisti. Stefan je ocenjeval zmogljivosti žarnic še nekaj let po

dunajski razstavi. Preroško si je obetal, da bodo prav poskusi s sevanjem v vakuumskih žarnicah pripomogli k priznanju njegove teorije sevanja; novodobni poskusi so v celoti opravičili njegova upanja.<sup>29</sup>

Dunajska razstava in vroče poslovno obarvane debate o vakuumskih žarnicah so veliko pripomogle k priljubljenosti Stefanovega zakona o sevanju. Stefan je z vodenjem razstave postal avtoriteta pri proizvajalcih in uporabnikih žarnic in s tem tlakoval uspeh svojega zakona. Kljub temu so v prvih petih letih Stefanovo enačbo podprli predvsem nemško pišoči fiziki.<sup>30</sup>

Tabela 1 vsebuje le dela, objavljena v osrednjih nemških (*Ann. Phys.*), avstrijskih (*Wien. Ber.*), francoskih (*Comptes Rendus*), angleških (*Proc. Roy. Soc. Lond., Phil. Trans., Phil. Mag.*) in ameriških publikacijah ter v knjigah. Raziskovalci so se v glavnem strinjali, da oblika energijskih krivulj in porazdelitev energije ni odvisna od substance in temperature. Ostareli Desains in komaj dvajsetletni poznejši Nobelov nagrajenec Curie sta na Fakulteti znanosti v Parizu leta 1880 uporabljala ploščice iz platine in bakra, razbeljene do belega žara; ugotavljala sta lego energijskega maksimuma. Lecher je v Innsbrücku leta 1882 ugotavljal, da oblika energijskih krivulj ter porazdelitev energije ni odvisna od substance in temperature; pač v skladu s Kirchhoffovim zakonom. Graetz na Bavarskem in Bottomley v Londonu sta previdno merila toplotno sevanje v vakuumu. S tem sta se zagotovo znebila morebitnega prevajanja toplote, ki je verjetno motilo poskus njunega nemško-londonskega kolega Williama Siemensa leto poprej. Poskusi v vakuumu so postajali nujni za točne rezultate. Kljub temu je Dewar še leta 1893 zagovarjal zakon s tretjo potenco temperature, namesto Stefano-

**Tabela 1:** Pomembnejše razprave o sevanju v prvih petih letih po Stefanovem zakonu

Raziskovalec	Narodnost	Kraj objave	Leto objave	Službeno mesto	Podpre Stefana
Graetz	nemški Žid	Leipzig	1880	Docent v Münchnu	Da
Desains, Curie	francoska	Pariz	1880		
Lorenz	danska	Leipzig	1881	Profesor v Kopenhagnu	Da
C. A. Young	ZDA	New York	1881		Ne omeni ga
J. Violle	francoska	Pariz	1881		Proti
Lecher	avstrijska	Dunaj	1882	Profesor v Innsbrucku	Da
Rivière	francoska	Pariz	1882		Ne omeni ga
Siemens	nemško-angleška	London	1883	Izumitelj v Londonu	Ne omeni ga
Abney, Festings	angleška	London	1883		Ne omeni ga
Christiansen	danska	Leipzig	1883	Profesor na Politehniku v Kopenhagnu	Da
Bottomley	angleška	London	1884		Ne
Tait	škotska	London	1884	Profesor	Zagovarja Dulong-Petita
Boltzmann	avstrijska	Leipzig	1884	Profesor v Gradcu	Da
Schneebeli		Leipzig	1884		Da

<sup>29</sup> Prasad, Mascarenhas, 1976.

<sup>30</sup> Lummer, 1900, 61–63; Brush, 1976, 511, 517; Strnad, 1985, 75.

vega.<sup>31</sup> Stefanov zakon je uporabil šele leta 1920, kar davno umrlemu Stefanu gotovo ni bilo v prid.

Zgodnji francosko in angleško pišoči fiziki Stefanove enačbe niso omenjali; nekateri so njegovo enačbo kar odklanjali ali pa celo vztrajali pri Dulong-Petitovemu zakonu. Angleški izdelovalec fotografskih in spektroskopskih naprav Abney Stefanovega zakona še ni poznal leta 1883; bil je resda član londonske Kraljeve družbe, ki pa se za dosežke na evropski celini ni dovolj zanimala. Bolj prijazni do Stefana so bili seveda nemško pišoči raziskovalci; med njimi se je izkazal učitelj fizike v Neuchâtelu v Švici Schneebeli, ki se je vakuumskih poskusov naučil kot Kundtov študent v Zürichu.

## 6 SKLEP

Poldrugo leto po Stefanovi smrti je imelo združenje nemških naravoslovcev in zdravnikov srečanje na Dunaju dne 24. 9. 1894. Z osrednjim referatom o sevanju je nastopil E. Wiedemann, tedaj profesor v Erlangenu. Proti koncu 19. stoletja je središče raziskovanja sevanja in njegovega merjenja z vakuumskimi tehnikami prešlo iz naše države v Berlin, kjer so ga kronali s Planckovo teorijo kvantov in z Einsteinovimi dosežki v čudovitem letu 1905, prav obletnico teh dogodkov praznujemo v letošnjem letu fizike tudi s to razpravo.

## 7 LITERATURA, VIRI IN POMEMBNEJŠE OSEBE, OMENJENE V RAZPRAVI

- Abney, William de Wiveleslie (\* 1844; † 1920), Festings. 1883. *Phil. Mag.*
- Bartoli, Adolfo Guiseppe (\* 19. 3. 1851 Firenze; † 18. 7. 1896 Pavia), 1876. Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes. *Le Monier* (Firence). Povzetek: 1876. *Fortschritte der Physik.* (2) 32: 888- in 1541. Del razprave *L'ipotesi dell'equilibro mobile dio temperature ed il secondo principio termodinamico*
- Bartoli, Adolfo Guiseppe, 1879. Dimostrazione di un teorema relativo alla teoria del raggiamento dato dal prof. R. Clausius: pel dott. Adolfo Bartoli. Professore di fisica nell'istituto technico di Firenze. *Nuovo Cimento* (3) 6: 265–276
- Bartoli, Adolfo Guiseppe, 1884. Il calorico raggiante e il secondo principio di termodinamica: nota di Adolfo Bartoli. *Nuovo Cimento* (3) 15: 193–202. Prevod: 1884. *Exner's Repertor. D. Physik.* (Wien). 21: 198.
- Boltzmann, Ludwig (\* 1844; † 1906). 1872. Über das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte. *Wien. Anz.* 9: 134. Ponatis: 1872. *Ann. Phys.*
- Boltzmann, Ludwig, 1884. Über eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatz. *Ann. Phys.* (3) 22: 31–39, 291, 616
- Boltzmann, Ludwig, 1884. Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie. *Ann. Phys.* (3) 22: 291–294.
- Brush, Stephen G (\* 1929), 1976. *The kind of motion we call heat, North-Holland*. II. Amsterdam, New York, Oxford
- Christiansen, Christian (\* 1843; † 1917), 1883. *Ann. Phys.* (3) 19: 267
- Christiansen, Christian, 1884. *Ann. Phys.* (3) 21: 364
- Clausius, Robert (\* 1822; † 1888), 1856. Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, *Ann. Phys.* 100: 353

- Pierre Curie (\* 1859; † 1906)
- Čermelj, Lavo (\* 1889; † 1980), 1976. *Jožef Stefan*. Ljubljana
- Davies, C. N., 1946. Tyndall and Stefan's radiation law. *Nature* 157: 879
- Paul Quentin Desains (\* 1817; † 1885)
- Christian Doppler (\* 1803; † 1853)
- Draper, J. William (\* 1811 Liverpool; † 1882 New York), 1846. *Ann. Phys.* 67: 84
- Dulong, Pierre Louis (\* 1785; † 1838), Petit, Alexis Theérèse (\* 1791; † 1820), 1817. *Annales de chemie et de physique.* 7: 225–264, 337–367.
- Eddy, Henry Turner (\* 1844). Julij 1882. Radiant heat, an exception to the second law of thermodynamics. *Scientific Proceedings of the Ohio Mechanic Institute.* 105–114. Ponatis: 1883. *Franklin Inst. Journal.* 85: Povzetek: 1883. *Beiblatter der (Wiedemans) Ann. Phys.* 7: 251
- Erdlung, Erik (\* 1819; † 1888), 1863. Über die Natur der Elektrizität. *Pogg. Ann.* 6: 95, 241
- J. Ericsson (\* 1803 Švedska; † 1889 New York)
- Andreas baron Ettingshausen (\* 1796; † 1878)
- Flamm, Dietrich (\* 1936). 1995. Hochgeehrter Herr Professor, Innig geliebter Louis: Ludwig Boltzmann, Henriette von Aigentler, Briefwechsel. Wien, Köln, Weimar, Böhlau 1995
- Graetz, Leo (\* 1856; † 1941), 1880. *Ann. Phys.* (3) 11: 913–930
- Höflechner, Walter. 1994. Ludwig Boltzmann, Dokumentation eines Professorlebens. Prvi del: Ludwig Boltzmann, Leben und Briefe. Graz: Akademisch Druck und Verlagsanstalt
- Anton Schrötter von Kristelli (\* 1802; † 1875)
- Krönig, August Karl (\* 1822; † 1879), 1956. Grundzüge einer Theorie der Gase. Berlin: A. W. Hayn. ponatis: 1856. *Ann. Phys.* 99: 315
- Lecher, Ernst (\* 1856; † 1926), 1882. *Ann. Phys.* (3) 17: 477
- Lecher, Ernst, 1884. *Wien. Ber.* 85: 441–490
- Lorenz, Ludwig Valentin (\* 1829; † 1891), 1881. *Ann. Phys.* (3) 13: 422, 582
- Lummer, Otto (\* 1860; † 1925), 1900. Le rayonnement des corps noirs. Rapports présentés au Congrès international de physique réuni a Paris en 1900, Paris. 41–99
- Maxwell, James Clerk (\* 1831; † 1879). Pismo Georgu Gabrielu Stokesu (\* 1819; † 1903) z dne 30. 5. 1859. Ruski prevod: Polak, 1984, 484
- Polak, L. S. 1984. *Ludwig Boltzmann. Izbranie trudi.* Moskva: Nauka
- Pouillet, Claude Servait Matthias (\* 1790; † 1868), 1838. *Ann. Phys.* (2) 45: 25, 481
- Poiseuille Jean Léon (\* 1799), 1846. Recherches exp.s le mouv. des liquides dans les tubes de très-petites diamètres, Mém. Sav. étrang. 9: 433. Povzetek: 1843. *Ann. de chim. et de phys.* (3) 7: 50. Prevod: 1843. *Ann. Phys.* 58: 424
- Pourprix, Bernard, Locqueneux, Robert, 1988. Josef Stefan (1835–1893). *Archives internationales d'histoire des sciences.* 38: 86–118
- Prasad B. S. N., Mascarenhas, R. 1978. A laboratory experiment on the application of Stefan's law to tungsten filament electric lamps. *American Journal of Physics.* 46: 420
- Frédéric Hervé de la Provostay (\* 1812; † 1863)
- Redtenbacher, Ferdinand (\* 1809; † 1863), 1852. *Prinzipien der Mechanik und das Maschinenbaues.* Ponatis: 1859
- Redtenbacher, Ferdinand, 1857. *Das Dynamiden-System.* Mannheim
- Rosenberger, Ferdinand, 1890. *Die Geschichte der Physik.* III. Braunschweig
- Anton Ritter von Schmerling (\* 1805; † 1893)
- Schneebeli (Schnneebeli), Heinrich, 1884. *Ann. Phys.* (3) 22: 430–438
- Angelo Secchi (\* 1818; † 1878)
- Siemens, Werner von (\* 1816; † 1892), 1889. Ueber die Zulässigkeit der Annahme eines elektrischen Sonnenpotentials und dessen Bedeutung zur Erklärung terrestrischer Phänomene, Vorgelegt d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin am 31. 5. 1883. Ponatis: *Wissenschaftliche und Technische Arbeiten.* Erster Band. *Wissenschaftliche Abhandlungen und Vorträge.* Berlin: Verlag von Julius Springer, 258–379
- Siemens, Sir William (\* 1823; † 1883). 1883. Predavanje na mednarodni razstavi na Dunaju. *Proc. Roy. London. Soc.* 35: 166–177; 1883. *Nature*, 28: 19; 1884. *Proc. Roy. Inst. London.* 10: 315
- Sitar, Sandi, 1993. *Jožef Stefan*. Ljubljana: Park.
- Stefan, Jožef (\* 1835; † 1893), 1861?. Ueber den Integralsinus und einige verwandte bestimmte Integrale. *IV Program der öff. Ober=Realschule am Bauernmarkt (Wien)*
- Stefan, Jožef, 1862. Ueber ein bestimmtes Integral. *Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik.* 5 Heft. (NUK-25774)

<sup>31</sup> Lummer, 1900, 63, 65; Dewar, 1927, 353–355

- Stefan, Jožef, 1862. Ueber die vereinigungsbreite des vom einen Hohl=Spiegel reflektiren Strahlen. *Schlömlich's Zeitschrift für Mathematik und Physik*. 5 Heft
- Stefan, Jožef, 11. 4. 1872. Über die dynamische Theorie der Diffusion der Gase, *Wien.Ber.* II. 65: 323–363
- Stefan, Jožef, 1878. Andreas von Ettingshausen. *Almanach Wien Akademie*. 28: 154–159
- Stefan, Jožef. 1879. Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. *Wien.Ber.* II. 79: 391–428. Rokopis: Auszeiger-Notiz Vorlegt in der Sitzung am 10. März 1879 durch Verfasser. 4 strani rokopisa 282 ex 1879 v knjižnici Österreichisches Akademie der Wissenschaften, Wien (v našem tekstu citirano kot "Povzetek")
- Stefan, Jožef, 1880, Über die Tragkraft der Magnete. *Wien.Ber.* II. 81: 81–126
- Stefan, Jožef, 1858–1878. Štirje foliji dokumentov o Stefanovi poklicni poti na Univerzi pri Ministrstvu za uk in Bogočastje. Österreichisches Staatsarchiv. Wien. 4 Phil. Stefan. 16215/1858 (v razpravi citirano kot: "Dokumenti")
- Karl Edler von Stremayr (\* 1823; † 1904)
- Strnad, Janez (\*1934), 1985. Kako je Jožef Stefan odkril zakon o sevanju. *Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike*. 8: 65–79
- Tschermak, Gustav (\* 1836 Moravska), 1860. Einige Sätze der theoretischen Chemie. *Wien. Ber.* 41: 67–112
- Tyndall, John (\* 1820; † 1893), 1864. On luminous and obscure radiation. *Phil. Mag.* 28: 329 Prevod: 1865. *Ann. Phys.* 124: 36
- Wiedemann, Eilhard Ernst Gustav (\* 1852; † 1928), 1896. Tagblatt der 66. *Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1894*. Wien, 76–77
- Gustav Heinrich Wiedemann (\* 1826; † 1899)
- Wüllner, Adolph, 1870–1871, 1874–1875. Die Lehre von der Wärme vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie. II–III. Leipzig



# NASVETI

## ZAKAJ PRI VAKUUMSKEM NANAŠANJU TANKIH PLASTI POTREBUJEMO VISOKI VAKUUM?

Peter Panjan, Miha Čekada

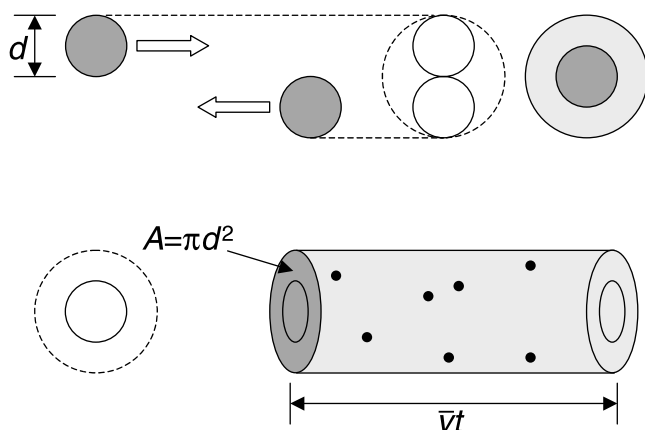
Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

PVD-postopki nanašanja tankih plasti potekajo v visokem vakuumu. Visoki vakuum potrebujemo, ker uparjenim atomom zagotavlja dovolj dolgo prosto pot, da na njej od izvira do podlage ne pride do trkov z atomi preostalega plina. Pri trkih se uparjeni atomi sipljejo in izgubljajo energijo, vse dokler se njihova energija ne izenači z energijo atomov oz. molekul preostalega plina. Razdalja, na kateri se to zgodi, in število trkov sta odvisna od njihove energije, od molekulske mase, tlaka v vakuumski posodi in temperature. Pri argonu je pri tlaku 1 mbar in pri sobni temperaturi pogostost trkov  $6,7 \cdot 10^3$  trkov/s.

Prosto pot, to je povprečna razdalja med dvema zaporednima trkoma, izračunamo z uporabo kinetične teorije plinov. Po modelu Seewayala lahko prosto pot molekul vizualno prikažemo na naslednji način (slika 1). Prerez za trk molekule s premerom  $d$  lahko prikažemo kot krog s premerom  $2d$  in ploščino  $\pi d^2$ . Tak krog je efektivna ploskev, kjer lahko pride do trka z atomi tarče, za katere privzamemo, da so točke. V času  $t$  ta krog očrta valj z dolžino  $vt$ , kjer je  $v$  povprečna hitrost molekul:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Povprečna hitrost helijevih atomov pri temperaturi  $0^\circ\text{C}$  je 1200 m/s, za argon 380 m/s, za dušikove molekule 453 m/s in za molekule vodne pare 564 m/s. Število trkov je določeno s številom molekul, ki se



Slika 1: Model za izpeljavo enačbe za povprečno prosto pot

nahajajo v tem volumnu ( $V = \pi d^2 vt$ ). Povprečna pot  $\lambda$  je dolžina valja, deljena s številom molekul v njem:

$$\lambda = \frac{vt}{\pi d^2 vt n_v} = \frac{1}{\pi d^2 n_v}$$

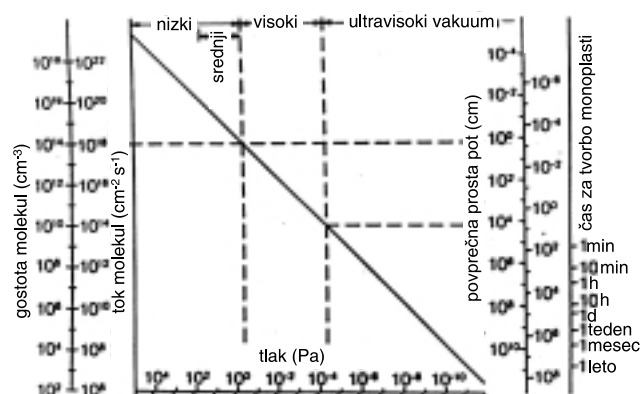
kjer je  $n_v$  število molekul plina, deljeno s prostornino, ki ga izračunamo iz enačbe za idealne pline:

$$n_v = \frac{n N_A}{V} = \frac{p N_A}{RT}$$

$N_A$  je Avogadrovo število,  $n$  število molov in  $R$  plinska konstanta. Problem tega modela je v tem, da privzema povprečno hitrost molekul in ne upošteva dejstva, da se tudi atomi oz. molekule tarče premikajo. Pri natančnejšem izračunu moramo upoštevati, da je pogostost trkov odvisna od povprečne relativne hitrosti molekul ( $v_{rel}$ ), ki se naključno gibljejo. Izračuni pokažejo, da je  $v_{rel} = v\sqrt{2}$ . Povprečna prosta pot je potem enaka:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 p N_A}$$

Prosta pot je torej sorazmerna razmerju med temperaturo in tlakom v vakuumski posodi. Tako je npr. pri dušiku pri sobni temperaturi in tlaku 1 mbar povprečna prosta pot molekule približno 5 cm. Slika 2 prikazuje povprečno prosto pot molekul, pogostost trkov na površino podlage ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ) pri  $25^\circ\text{C}$  in



Slika 2: Značilne vrednosti različnih količin v odvisnosti od tlaka

časa za nastanek (adsorpcijo) enoatomske plasti kot funkcijo časa. Tako je npr. pri tlaku  $10^{-6}$  mbar, kar je visoki vakuum, povprečna prosta pot nekaj metrov in čas, v katerem nastane enoatomska plast kontaminanta, pa 1 s. Čas za nastanek enoatomske plasti kontaminanta je odvisen od mnogo parametrov, približno pa ga lahko izračunamo iz enačbe:

$$t = \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{p}$$

kjer je čas  $t$  v sekundah in tlak  $p$  v milibarjih. Če torej želimo, da ostane površina, ki jo preizkušamo, čista eno uro, potem mora biti tlak v vakuumski posodi nižji od  $10^{-9}$  mbar.

**Tabela 1:** Gostota molekul ( $n_V$ ), njihova prosta pot ( $\lambda$ ) in čas, v katerem na površini podlage nastane monoplast kontaminata ( $t$ )

vakuum	p/mbar	$n_V$ / (mol/m <sup>3</sup> )	$\lambda$ /m	$t$ /s
(atmosferski tlak)	1000	$2 \cdot 10^{25}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$10^{-9}$
nizki	1	$3 \cdot 10^{22}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$
srednji	$10^{-3}$	$3 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$
visoki	$10^{-6}$	$3 \cdot 10^{16}$	50	1
ultravisoki	$10^{-10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^5$	$10^4$

Prosta pot molekul je parameter, ki ga moramo upoštevati tudi pri konstrukciji vakuumskih sistemov.

Če je prosta pot veliko manjša od premera vakuumske posode, potem je tok molekul plina viskozen, če pa je večji, je tok molekularen. Za tipične vakuumske sisteme je ta prehod nekje med  $10^{-2}$  mbar in  $10^{-3}$  mbar.

Visoki vakuum je potreben tudi zato, da je kontaminacija rastoče plasti čim manjša. Kontaminacijo tanke plasti zmanjšamo, če uporabimo boljši vakuum in večjo hitrost kondenzacije. Kvantitativno izrazimo onesnaženje kot razmerje med tokom atomov preostalih plinov in toka uparjenih atomov (molekul), ki se kondenzirajo na podlagi. Ekvivalenten izraz je razmerje med številom trkov molekul preostalega plina na podlago, deljeno s časom in hitrostjo kondenzacije plasti. Praktično izračunamo to razmerje ( $K$ ) iz tlaka preostalih plinov in hitrosti kondenzacije. V standardnih pogojih naprevanja v proizvodnih napravah je velikost onesnaženja ( $K$ ) v mejah od  $10^{-3}$  do 10. Le s težavo dosežemo v skrajno čistih razmerah v UVV vrednost  $K$  od  $10^{-6}$  do  $10^{-5}$ . Pri naprševanju so te vrednosti večje: od 0,1 do  $10^3$ .

Med nanašanjem tankih plasti se vakuumska posoda in podlage segrevajo zaradi sevanja iz izvirov za naprevanje oz. naprševanje. Segrevanje povzroči desorpcijo iz pregretilih površin.

# scan

in  
**PFEIFFER VACUUM**

**VSE ZA VAKUUM**

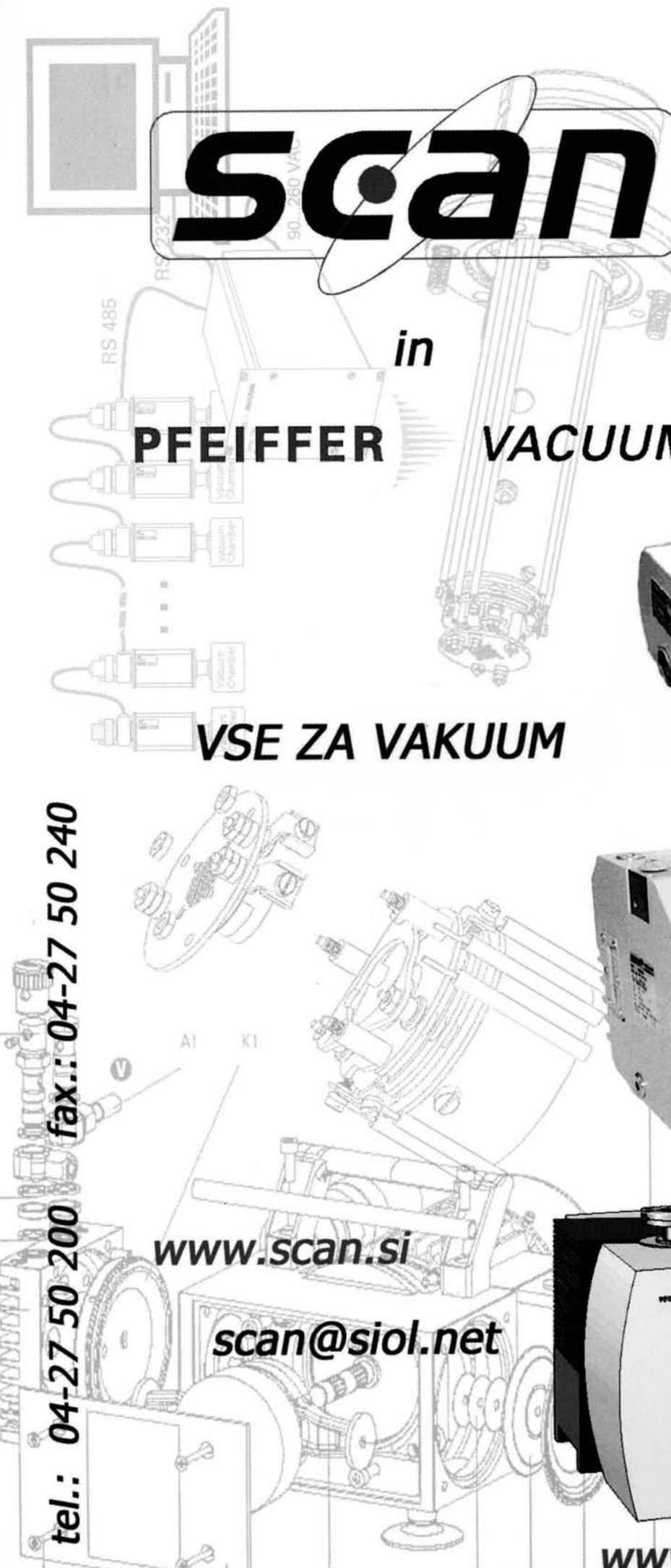
tel.: 04-27 50 200

fax.: 04-27 50 240

[www.scan.si](http://www.scan.si)

[scan@siol.net](mailto:scan@siol.net)

[www.pfeiffer-vacuum.de](http://www.pfeiffer-vacuum.de)



# Center za trde prevleke

Institut "Jožef Stefan"

Ljubljanska 80/I, 1230 Domžale



1985–2005

Letos praznujemo 20-letnico Centra



V **Centru za trde prevleke** na Institutu "Jožef Stefan" se že 20 let ukvarjamo z nanašanjem PVD trdih zaščitnih prevlek na rezalna orodja, orodja za hladno in toplo preoblikovanje, ploščice iz karbidne trdine in druga orodja. V Centru imamo dve profesionalni Balzersovi napravi BAI 730 za nanos prevlek **TiN** in **CrN** pri temperaturi 450 °C. V novi CemeConovi napravi CC800 nanašamo poleg **TiN** in **CrN** tudi večkomponentne (**TiAlN**) in večplastne prevleke (npr. **TiN/TiAlN**) ter tanke plasti trdih maziv (npr. **a-C**). Največja dimenzija orodij in strojnih delov, ki jih lahko prekrijemo, je 400 mm v premeru in 400 mm v višino.

**NOVO!**

Večplastna struktura  
**TiN/TiAlN**



Dodatne informacije:

<http://www.ijs.si/ijs/f3/ijs-dept-f3.html-l2>

tel.: 01 724 4315; faks: 01 724 4316, el. pošta: [ctp@ijs.si](mailto:ctp@ijs.si) [peter.panjan@ijs.si](mailto:peter.panjan@ijs.si)