

ICONIS MUS XI



# VAKUUMIST

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



LJUBLJANA, JUNIJ 2005

ISSN 0351-9716

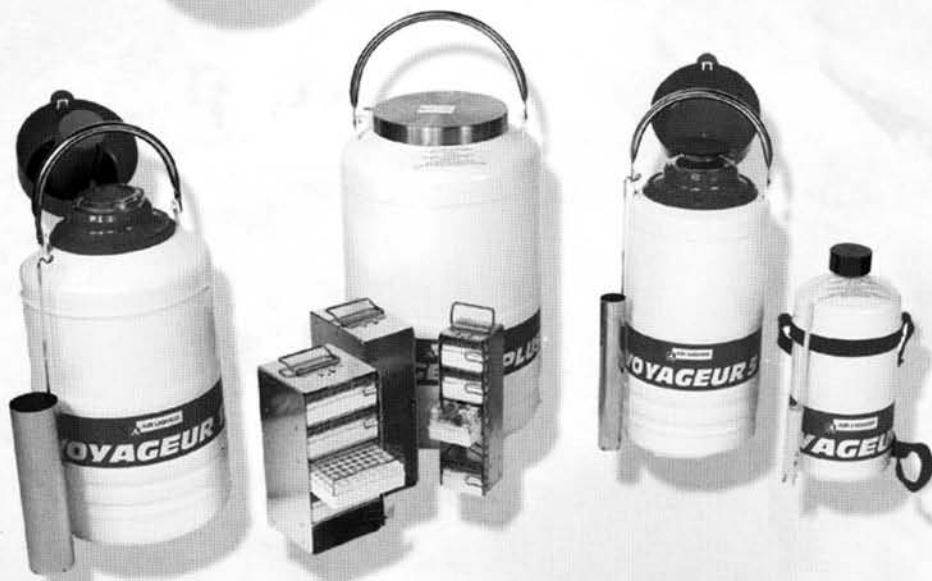
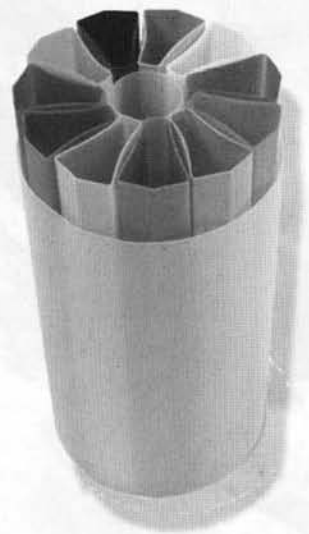
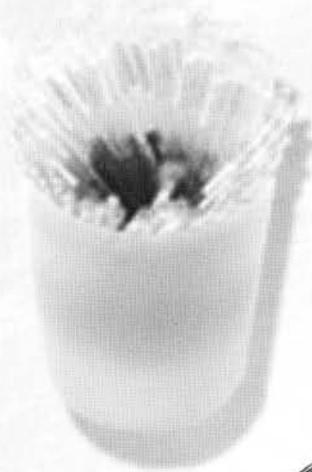
LETNIK 25, ŠT. 1-2 2005

UDK 533.5.62:539.2:669-982



tel. 04-27-50-200  
fax. 04-27-50-240  
scan @ siol.net  
www.scan.si

Ste se že odločili,  
kako in kam boste  
shranili svoje  
vzorce?



# VSEBINA

## ČLANKI

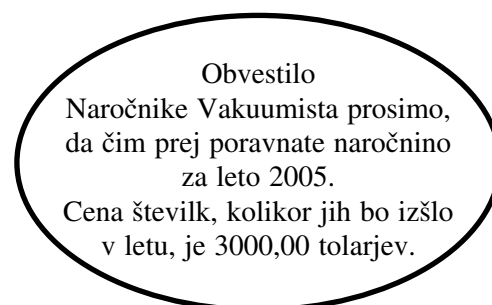
* Analiza površin matiranih praškastih premazov (Marta Klanjšek Gunde, Matjaž Kunaver, Anton Hrovat, Miha Čekada, Miran Mozetič, Peter Panjan) . . . . .	4
* Segregacija (Barbara Šetina, Monika Jenko, Igor Muševič) . . . . .	9
* Računalniška analiza mikrostrukture keramičnega materiala (Milan Ambrožič, Jakub Michalski, Sabina Beranič) . . . . .	13
* Meritve gostote atomov v šibkoionizirani kisikovi plazmi vzdolž zaprte cevi (Aleksander Drenik, Uroš Cvelbar, Alenka Vesel, Miran Mozetič, Zoran Vratnica, Danijela Vujošević) . . . . .	16
* Preiskave bakterij s sodobnim vrstičnim elektronskim mikroskopom (Zoran Vratnica, Danijela Vujošević, Marjan Bele, Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Uroš Cvelbar, Miran Mozetič) . . . . .	20
* Priprava trdnega elektrolita za gorivne celice v obliki tanke plasti in njegove lastnosti (Darja Kek Merl, Peter Panjan) . . . . .	24
* Zgodnje raziskovanje vakuumu v srednji Evropi in med Slovenci (Cauchyjeve goriške teorije vakuumu ob 60-letnici Balzera, 155-letnici Leybolda in Heraeusa) (Stanislav Južnič) . . . . .	28
* Aleš Strojnik s prvim ljubljanskim elektronskim mikroskopom (Ob deseti obletnici zaslužnega slovenskega znanstvenika) (Alojz Paulin, Stanislav Južnič) . . . . .	40

## NASVETI

* Nastanek turbulence pri črpanju vakuumske posode (Peter Panjan) . . . . .	42
---	----

## OBLETNICE

* Dvajsetletnica centra za trde prevleke (Peter Panjan) . . . . .	45
* Dvajsetletnica podjetja Kambič – Laboratorijska oprema (Peter Panjan) . . . . .	50



## SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo**
- **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 vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske 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

# ANALIZA POVRŠIN MATIRANIH PRAŠKASTIH PREMAZOV

Marta Klanjšek Gunde<sup>1</sup>, Matjaž Kunaver<sup>1</sup>, Anton Hrovat<sup>2</sup>, Miha Čekada<sup>3</sup>, Miran Mozetič<sup>3</sup>, Peter Panjan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>Color, d. d., Cesta komandanta Staneta 4, 1215 Medvode

<sup>3</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Sijaj površin je mogoče spreminjati z različnimi postopki, ki nagubajo gladko površino na razdaljah, ki so manjše od ločljivosti očesa. Zato v industriji premazov uporabljajo različne materiale, t. i. matirna sredstva. Analizirali smo njihov vpliv na sijaj praškastih premazov. Ugotovili smo velikosti delcev matirnega sredstva na površini utrjenih premazov in parametre njihovega površinskega profila. Tako smo povezali mikroskopske lastnosti matirane površine z njenim sijajem.

## Surface analysis of matte powder coatings

### ABSTRACT

Surface gloss can be diminished when the smoothness of the surface is reduced by wrinkles with typical dimensions below the sensitivity of the eye. Various materials, the so-called matting agents are applied for this purpose in paint industry. We have analyzed the influence of these substances on gloss reduction of powder coatings. The size of matting agent particles on the surface of cured coatings and the height of the surface profile were determined and compared with the measured gloss values. This way the parameters of the surface microstructure were related to the optical property of the surface.

## 1 UVOD

Videz površin ocenjujemo na dva načina: tako da fokusiramo oči na svetlobo, ki se odbija od površin in ocenjujemo kvaliteto odbite slike, ali pa jih fokusiramo direktno na površino in opazujemo podrobnosti oblike površin, kot na primer valovitost, zrnatost in "pomarančno lupino". Če je odbita slika jasna, z ostrimi robovi, pravimo, da ima površina velik sijaj. Največji sijaj ima površina idealnega zrcala. Dober približek idealnega zrcala je gladka kovinska površina, t. i. kovinsko zrcalo. Njegove površine ne vidimo, ker nima vidne mikrostrukture. Gladko ravno ploskev katerekoli nekovinske snovi imenujemo nekovinsko zrcalo. Intenziteta svetlobe, ki se na taki površini odbije v skladu z odbojnim zakonom, je odvisna od lomnega količnika vrhnje plasti. Ker se lomni količnik z valovno dolžino vidne svetlobe le malo spreminja, je sijaj brezbarvna lastnost površine. Zato ima odbita svetloba podobne lastnosti kot svetilo, zrcalno sliko pa lahko vidimo tudi na gladkih črnih površinah.

Poznamo dva ekstremna tipa površin, zrcalno odbojnega in difuzno odbojnega. Zrcalno odbojno površino imenujemo tudi sijajno, difuzno odbojno pa motno ali mat površino. Prva vso svetlobo odbije v skladu z odbojnim zakonom, druga pa vso svetlobo razprši v skladu z Lambertovim zakonom. Med njima

je mnogo vmesnih stanj, to je površin z različno stopnjo sijaja oziroma z različno stopnjo matiranosti.

Vrhno plast sijajnih premazov sestavlja vezivo, ki prekrija pigmentne delce in zaliva površino tako, da je gladka in ravna. Premaz z velikim sijajem je praktično brez površinskih nepravilnosti. Mehurčki, praske, razpoke, nepokriti pigmentni delci ali delci tik pod površino zmanjšujejo sijaj. Ta je torej mera za gladkost površine<sup>(1,2,3)</sup>. Z dodajanjem posebnih snovi (matirna sredstva) spreminjamo gladkost površine in s tem tudi njen sijaj. Lomni količnik matirnih snovi je približno enak tistemu za vezivo, absorpcijski koeficient pa je nič. Ker ni optične razlike med vezivom in delci matirnega sredstva, le-to ne vpliva na barvo premaza (ni dodatne absorpcije) niti na njegovo prekrivnost (ni dodatnega sipanja).

Matiranje praškastih premazov je poseben problem zaradi specifične tehnologije izdelave teh premazov. Praškasti premazi so nesporno ekološko najčistejši, kar jih poznamo, saj niti pri proizvodnji niti pri nanašanju ne vsebujejo hlapnih snovi. Tudi izkoristek materiala je več kot 98-odstoten. Največji uporabniki praškastih premazov so gradbena in kovinska industrija ter industrija bele tehnike. Specifičnost proizvodnje praškastih premazov je izdelava v talini, priprava premaznega prahu z mletjem in elektrostatsko nanašanje na kovinsko podlago, ki mu sledi termično utrjevanje do zlitja zrn premaznega prahu v zvezno plast. Čas mešanja sestavin premaza (to je čas taline) je izredno kratek (20–30 s) in ni nobene možnosti kasnejših popravkov. Proces dispergiranja pigmentov v talini zato pogosto ne poteče do konca. V takem premazu ostanejo skupki pigmentnih delcev. Posledica tega so razmeroma velika nihanja barvne jakosti praškastih premazov.

V nedavno zaključenem aplikativnem projektu<sup>(4)</sup> smo postavili originalno metodo za določanje stopnje dispergiranja pigmentov v praškastih premazih in jo tudi zelo uspešno uporabili za korelacijo stopnje dispergiranja s tehnološkimi parametri pri proizvodnji in z barvometričnimi lastnostmi utrjenih premazov. Metoda uporablja dva originalna koraka: (a) selektivno odstranjevanje vrhnjih plasti polimera s kisikovo plazmo in (b) analizo digitalnega SEM-posnetka glede na porazdelitev velikosti delcev in njihove povprečne velikosti<sup>(5,6,7)</sup>. V zaključni fazi projekta smo obravnavali tudi problematiko matiranja. Določili smo velikost delcev matirnega sredstva na

**Tabela 1:** Podatki za matirna sredstva, ki jih uporabljamo za pripravo matiranih praškastih premazov. Vsa matirna sredstva so v trdnem stanju (prah). Nevedeni so podatki proizvajalcev.

Matirno sredstvo	Kemijska sestava	Velikost delcev	Zmehčišče
Vosek A	Etilen homopolimer		104 – 108 °C
Vosek B	Mikroniziran poliolefinski vosek B	$\bar{d} < 4 \mu\text{m}$	109 – 117 °C
Vosek C	Mikroniziran polietilen	$\bar{d} = 8 \mu\text{m}, < 35 \mu\text{m}$	135 °C
Vosek D	Mikroniziran polipropilen		
Vosek E	Mikroniziran poliolefinski vosek A		
Polnilo 1	CaCO <sub>3</sub>	$\bar{d} = 5\text{--}6 \mu\text{m}, < 20 \mu\text{m}$	
Polnilo 2	Sljuda, skrilavec in kremen	12 $\mu\text{m}$	
Polnilo 3	Mikroniziran Al(OH) <sub>3</sub>		
Trdilec	Monosol polikarboksilne kisline in cikličnega amidina		

**Tabela 2:** Vzorci matiranih praškastih premazov, uporabljena matirna sredstva (glej tudi tabelo 1), vrednosti sijaja ter povprečne vrednosti velikosti delcev voska na površini utrjenih premaznih plasti ( $\bar{d}$ ) in površinske hrapavosti ( $R_a$ ).

Vzorec	Matirno sredstvo	Sijaj, GU	$\bar{d}/\mu\text{m}$	$R_a/\mu\text{m}$
V1	vosek A	78	2,59	0,090 ± 0,011
V2	vosek B	55	9,18	0,258 ± 0,028
V3	vosek A, polnilo 1	68	–	0,127 ± 0,004
V4	vosek A, polnilo 1, polnilo 2	57	3,52	0,186 ± 0,006
V5	trdilec	45	–	0,242 ± 0,031
V6	vosek A, vosek B	72	3,31	0,111 ± 0,015
V7	vosek A, polnilo 2	63	5,29	0,148 ± 0,005
V8	vosek C, polnilo 1, polnilo 3	66	–	0,103 ± 0,002
V9	vosek D, polnilo 3	41	14,45	0,389 ± 0,137
V10	vosek E, polnilo 1	56	6,36	0,233 ± 0,019
V11	vosek A, vosek B, polnilo 2	74	2,95	0,145 ± 0,022

površini in jo primerjali s parametri njene hrapavosti. Tako smo preverili uspešnost izbranega matirnega sredstva in vpliv tehnoloških parametrov pri pripravi premaznega prahu na stopnjo matiranja utrjenega premaza. Večino teh raziskav predstavljamo v tem članku.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Vzorci

Analizirali smo aktualne vzorce iz proizvodnje praškastih premazov. Pri pripravi premaznega prahu so bila uporabljena različna sredstva, in sicer različni voski in polnila ter trdilec (tabela 1). V nekaterih vzorcih je bilo dodano le eno matirno sredstvo, v drugih pa njihova kombinacija. Podrobnejši podatki so zbrani v tabeli 2. Vse sestavine premaznega prahu (vezivo, pigmenti, polnila, dodatki) uporabljamo v trdnem stanju (prah) in jih zmešamo pred uvajanjem v ekstruder. Uporabili smo dvopolžni ekstruder ZSK 50 (kapaciteta 570 kg/h, vstopna moč 43,2 kW). Ohlajeni valjanci ("čipsi") so bili zmleti v industrijskem mlinu ACM 30. Premazni prah vsakega vzorca je bil elektrostatsko nanosen na kovinsko podlago in utrjen s termično obdelavo 10 min pri 180 °C.

Nekatere vzorce smo jedkali s kisikovo plazmo, da smo dobili dovolj razločne posnetke površin z elektronskim mikroskopom. Uporabili smo eksperimen-

talni plazemski reaktor. V njem z induktivno vezanim radiofrekvenčnim generatorjem ustvarimo homogeno plazmo z gostoto nabitih delcev okoli  $1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , gostoto nevtralnih atomov kisika okoli  $8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , gostoto metastabilnih vzbujenih nevtralnih molekul kisika reda velikosti  $10^{17} \text{ m}^{-3}$ , plazemskim potencialom okoli 20 V, z Debyejevo dolžino okoli 0,1 mm, s temperaturo elektronov okoli 60 000 K, temperaturo težkih delcev okoli 400 K in nizko vibracijsko temperaturo molekul. Pri teh plazemskih parametrih je interakcija plazemskih radikalov s površino premaza domala izključno potencialna. Plazemski radikali selektivno reagirajo z različnimi materiali na površini premaza. Najmočnejša je interakcija z delci voska, ki jih radikali hitro oksidirajo in s tem odstranijo. Šibkejša je interakcija s polimernim vezivom, ki se odstrani šele po daljši plazemski obdelavi. Plazemski radikali praktično ne reagirajo z anorganskimi delci (pigmenti, polnila) v premazu.

### 2.2 Merjenje sijaja

Zrcalna odbojnost gladke površine iz poljubnega materiala pri velikih kotih strmo narašča, pri matiranih površinah pa se zmanjšuje. To je posledica področja sence za površinskimi nepravilnostmi mat površine, ki se pri velikih vpadnih kotih hitro povečuje, na robovih teh nepravilnosti pa se svetloba siplje. Pojav izkoriščamo za kvantifikacijo stopnje sijaja površin. Meril-

nik sijaja meri zrcalno odbojnost površine pri treh vpadnih kotih: 20°, 60° in 85°. Pri 20° merimo površine z velikim sijajem, pri 85° tiste z majhnim sijajem in pri 60° s srednjim sijajem. Merilniki sijaja merijo intenziteto zrcalno odbite svetlobe glede na intenziteto svetlobe, ki se pri enakih pogojih odbije od črnega kalibracijskega standarda z velikim sijajem. Ta standard ima sijaj 100 GU (gloss units) <sup>(8)</sup>.

Meritve sijaja smo izvedli s prenosnim merilnikom *Micro-TRI-gloss* (Byk Gardner) po standardni merilni metodi. Ker imajo površine praškastih premazov srednje vrednosti sijaja, smo merili pri vpadnem kotu 60°.

### 2.3 Velikost delcev matirnega sredstva v utrjenem premazu

Pri nekaterih matiranih premazih smo opazili delce matirnega sredstva že na SEM-posnetkih nepojedkanih površin. Bolj razločne slike dobimo, ko s kisikovo plazmo selektivno odstranimo zelo tanko vrhno plast veziva. Tako dobimo kontrastno sliko delcev matirnega sredstva na površini. Z intenzivnejšim jedkanjem (daljšim časom izpostave kisikovi plazmi) bi nekatera matirna sredstva (npr. voske) enostavno odjedkali. Na površini pravilno pojedkanih vzorcev vidimo delce matirnega sredstva, nekatere delce pigmentov, dodatkov in polnil. Delci voska imajo značilne okrogle oblike, zato jih lahko razločimo od drugih delcev na površini in uporabimo t. i. analizo videza ("*image*"-analizo). Tako dobimo porazdelitev velikosti delcev <sup>(5)</sup>.

Povprečno velikost delcev ( $\bar{d}$ ) izračunamo iz porazdelitve velikosti delcev:

$$\frac{\pi \bar{d}^2}{4} = \frac{\sum_j n_j S_j}{\sum_j n_j} \quad (1)$$

kjer je  $n_j$  število delcev s ploščino  $S_j$ .

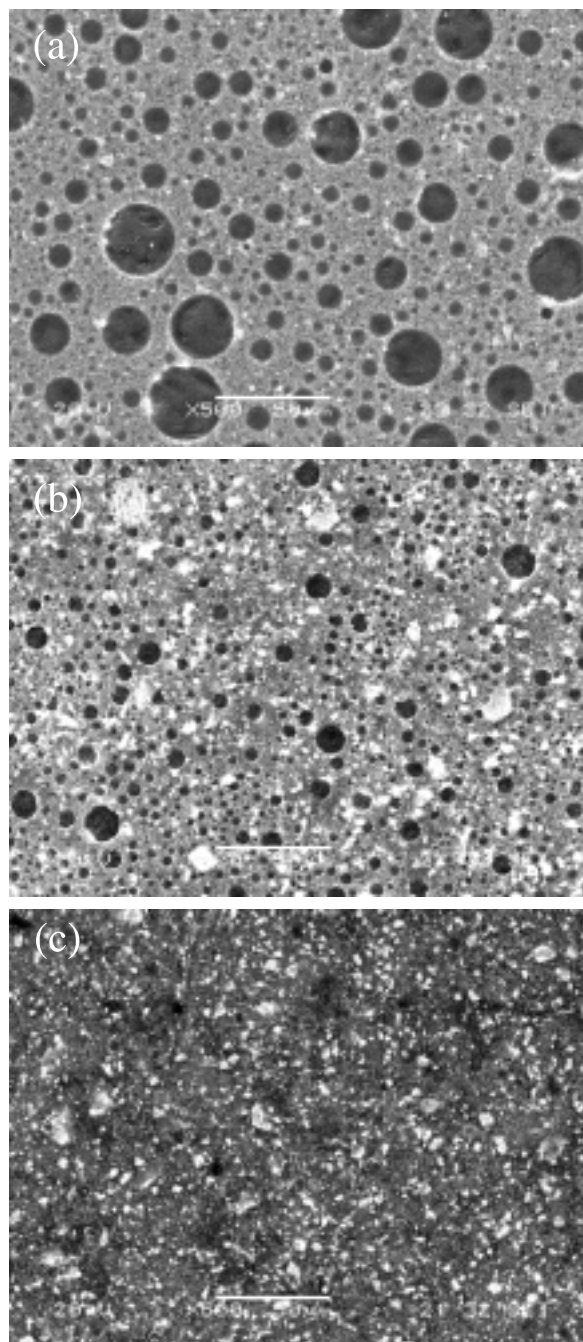
### 2.4 Površinski profil in njegovi parametri

Profil površin utrjenih premazov smo izmerili s profilometrom Talysurf (Taylor Hobson). Naprava deluje tako, da diamantno tipalo drsi po površini. Rezultat meritve je posnetek višine v odvisnosti od razdalje ( $x$ -osi) pomika igle po površini. Naprava je opremljena s programskim paketom za izračun hrpavosti površine. Za to se uporablja veliko parametrov. V naši analizi smo uporabili le  $R_a$ , to je povprečje absolutne vrednosti odmika površine od sredinskega nivoja:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| \cdot dx \quad (2)$$

kjer je  $L$  razdalja, na kateri smo izvedli meritev,  $x$  in  $y$  pa sta vodoravna in navpična koordinata pomika diamantnega tipala po površini <sup>(9)</sup>.

Tekstura površin premazov nastane zaradi več pojavov hkrati. Glede na  $x$ -dimenzijo profila poznamo dolgovalovne in kratkovalovne prispevke, ki jih lahko ločimo s Fourierovo analizo. Pri utrjenih premazih tako ločimo dolgovalovni *pomarančnolupinski efekt* (orange peel) od različnih efektov sijajne površine npr. *mlečnost* (haze), *razločnost slike* (distinctness-of-image) <sup>(10)</sup>.



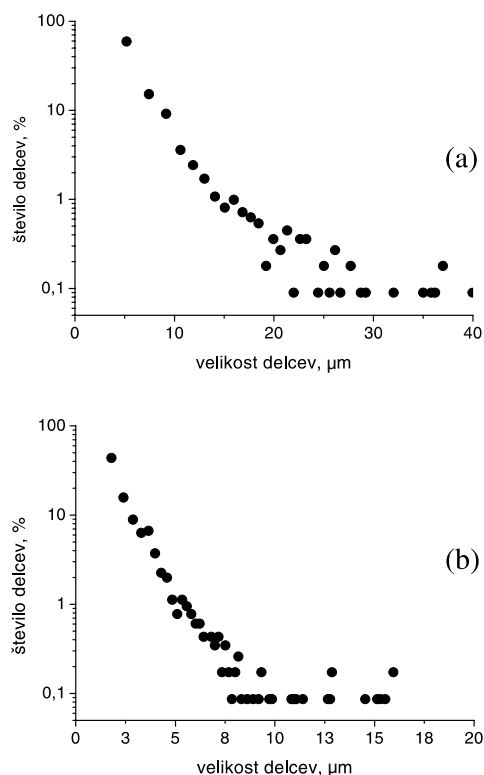
**Slika 1:** SEM-posnetki površin utrjenih matiranih premazov: V2 (a), V4 (b) in V5 (c). Vsi posnetki so narejeni pri 500-kratni povečavi. Vzorec V2 ni jedkan, V4 in V5 pa sta jedkana; čas izpostave kisikovi plazmi je bil 20 s.

Celovit profil površine vzorcev smo merili na razdaljah  $L = 5$  mm s tremi slučajno izbranimi potmi tipala po vzorcu. Izkazalo se je, da z analizo teh oblik dobimo parametre slabega razliva utrjenega praškastega premaza, ki se kaže v obliki pomarančno-lupinskega efekta. Mat efekt povzročajo površinske oblike, ki jih s prostimi očmi ne moremo ločiti, zato moramo njegove parametre iskati pri dimenzijah, ki so pod ločljivostjo očesa, to je pod 0,1 mm. Zato smo napravili dodatne meritve na razdaljah  $L = 1$  mm in z bistveno večjo gostoto pobiranja merskih točk. Te meritve smo nato obdelali s Fourierovo transformacijo. S filtri, ki prepuščajo visoke frekvence, smo izločili valovitost površine (dolgovalovne prispevke), hkrati pa ohranili njeno hrapavost. Mat efekt smo opisali s parametri tako transformiranega površinskega profila <sup>(9)</sup>.

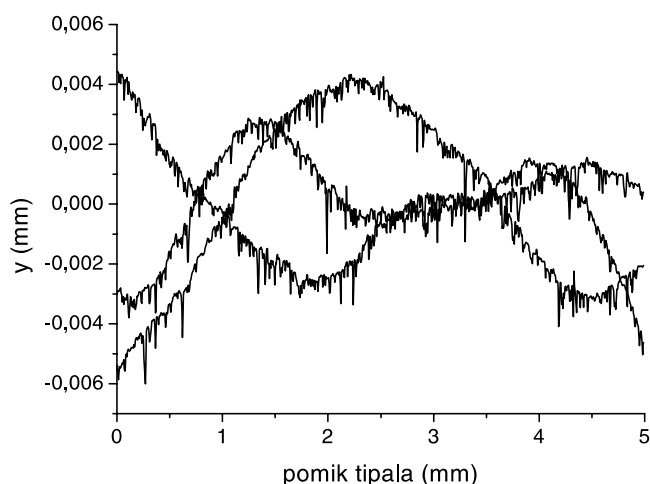
### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Izmerili smo sijaj ter analizirali površinski profil in velikost delcev matirnega sredstva za utrjene praškaste premaze. Vsi rezultati so zbrani v tabeli 2.

SEM-posnetki površin nekaterih vzorcev so prikazani na sliki 1. Pri vseh premazih, ki so matirani z voski, opazimo njihove delce, ki so značilnih okroglih oblik (slika 1 a, b). Voski, ki jih dodajamo premaznemu prahu, niso okrogli – to obliko dobijo



**Slika 2:** Porazdelitveni delež velikosti delcev voskov  $X/\%$  za vzorec V2 (a) in V4 (b). Porazdelitve so bile narejene z "analizo videza" SEM-posnetkov, ki so prikazani na sliki 1. Vzorec V5 ne vsebuje voskov.

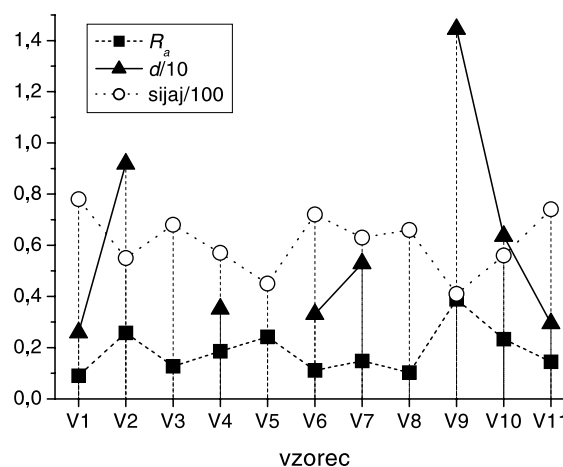


**Slika 3:** Površinski profil vzorca V2 na razdalji 5 mm po treh slučajno izbranih poteh tipala po površini

šele med termičnim utrjevanjem premaznega prahu na podlago. Drugi delci, ki so v premazu (pigmenti, polnila, dodatki) nimajo okrogle oblike in pri segrevanju ostanejo nespremenjeni. Zato lahko pri analizi videza SEM-posnetkov za večino premazov določimo porazdelitev velikosti delcev in povprečno velikost  $\bar{d}$  (enačba 1) samo za okrogle delce – vosek. Za vzorce s slike 1 so te porazdelitve prikazane na sliki 2. Vrednosti  $\bar{d}$  za vse vzorce z voski so zbrane v tabeli 2.

Na SEM-posnetkih površin praškastih premazov smo določili prečne dimenzije delcev uporabljenega voska. Če uporabljamo kako drugo matirno sredstvo (polnilo, trdilec), teh delcev ni mogoče ločiti od drugih v premazu.

Za analizo vpliva različnih vrst matirnih sredstev na površino utrjenih premazov in za določitev vertikalnih dimenzij matirane površine smo izmerili površinske profile vzorcev. Najprej smo naredili meritve



**Slika 4:** Povprečna vrednost površinske hrapavosti (kvadrati,  $R_a/\mu\text{m}$ ), povprečna velikost delcev voska (trikotniki,  $\bar{d}/\mu\text{m}$ ) in stopnja sijaja (krogci, v enotah GU) za obravnavane vzorce praškastih premazov. Zaradi preglednosti so vrednosti  $\bar{d}$  deljene z 10,  $R_a$  pa s 100.

na razdaljah 5 mm. Rezultati teh meritev vseh vzorcev so zelo podobni (slika 3). Valovitost površin je reda velikosti milimetra, amplituda (višina površinskih nepravilnosti  $y$ ) pa nekaj mikrometrov. Konkretni podatki variirajo med vzorci in tudi na posameznem vzorcu.

Valovitost površine na milimetrskih razdaljah je posledica neidealnega razliva premaza, kar daje t. i. pomarančnolupinski efekt. Mat efekt moramo meriti na manjših razdaljah in analizirati strukturne značilnosti površine, ki so pod ločljivostjo očesa ( $< 0,1$  mm). Zato smo meritve površinskih profilov ponovili na razdalji 1 mm in z večjo gostoto merskih točk ( $2000 \text{ mm}^{-1}$ ). Dobljene površinske profile smo analizirali z Gaussovimi filtrom, ki prepušča visoke frekvence, in s Fourierovo transformacijo izločili prispevke valovitosti površine. Rezultate smo ovrednotili s parametrom  $R_a$  (enačba 2). Za vsak vzorec so bile narejene po tri meritve. Kjer smo ugotovili večje sipanje ( $R_a$ ), smo naredili še po dve dodatni meritvi in tako določili odmik rezultatov od povprečne vrednosti. Rezultati so zbrani v tabeli 2.

Pri površinah z večjo hrapavostjo (večji  $R_a$ ) pričakujemo manjše vrednosti sijaja. Ker gre pri  $\bar{d}$  za horizontalne dimenzije voskov, pri  $R_a$  pa za vertikalne odmike površine od sredinskega nivoja, pričakujemo, da je  $R_a$  manjši od  $\bar{d}$ . Iz rezultatov meritev (tabela 2) razberemo, da je  $\bar{d}$  za red velikosti večji od  $R_a$ . Pričakujemo tudi, da imajo premazi z večjim  $\bar{d}$  tudi večji  $R_a$ .

Za iskanje korelacij med  $R_a$ ,  $\bar{d}$  in stopnjo sijaja smo si naredili tudi grafično primerjavo. Prikazana je na sliki 4. Vse merjene lastnosti vseh matiranih površin so v pričakovani soodvisnosti. Zato sklepamo, da imajo delci voska zelo pomembno vlogo pri formiranju mat efekta. Kadar uporabimo poleg voskov tudi polnila (npr. V9, V10 in V11), večji delci voska povzročajo večje površinske hrapavosti in manjši sijaj, ne glede na uporabljeno polnilo.

#### 4 SKLEP

Analizirali smo odvisnost med sijajem površin matiranih praškastih premazov in lastnostmi uporab-

ljenih matirnih sredstev. Ker je sijaj optična lastnost površine, ki jo merimo na makroskopskih dimenzijah vzorca, smo tako dobili povezavo z mikroskopskimi lastnostmi površine. Namen naše naloge je bila optimizacija izdelave praškastih premazov z vnaprej določenim sijajem.

Za matiranje uporabljamo različna matirna sredstva. Voski in trdilec se pri termičnem utrjevanju premaza stalijo. Ker se ne mešajo z vezivom, povzročajo površinske nepravilnosti in s tem mat efekt. Polnila so večji trdni delci, ki s svojo velikostjo vplivajo na gladkost površine premaza in tako zmanjšujejo delež zrcalno odbite svetlobe (sijaj).

Ugotovili smo, da imajo premazi:

- z večjo površinsko hrapavostjo manjši sijaj;
- z večjimi delci voska pa večjo površinsko hrapavost.

Vosek se formira v okrogle delce med termičnim utrjevanjem nanesenega premaznega prahu v zvezno plast. Velikost zrn voska, ki jih uvajamo v ekstruder pri pripravi premaznega prahu, ni povezana z velikostjo okroglih oblik, ki jih opazimo na površini utrjenih premazov. Delci voska na površini pomembno vplivajo na mat efekt, kar se posebno jasno izkaže pri premazih z več vrstami matirnih sredstev hkrati.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>J. H. Braun, *J. Coat. Technol.* **63** (1991) 43–51.
- <sup>2</sup>R. Seve, *Color Research and Applications* **18** (1993), 241–252
- <sup>3</sup>M. Klanjšek Gunde, Optika pigmentiranih premazov, v *Interdisciplinarnost barve, 2. del: v aplikaciji*, Društvo koloristov Slovenije, Maribor (2003), 231–258
- <sup>4</sup>Dispergiranje pigmentov v praškastih premazih, L2-3356-0104-02, sofinancer Color, d. d., Medvode, odgovorna nosilka M. Klanjšek Gunde
- <sup>5</sup>M. Kunaver, M. Klanjšek Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, *Dyes pigm.* **57** (2003), 235–243
- <sup>6</sup>M. Kunaver, M. Mozetič, M. Klanjšek Gunde, *Thin solid films* **459** (2004) 115–117
- <sup>7</sup>M. Klanjšek Gunde, M. Kunaver, M. Mozetič, A. Hrovat, *Powder technol.* **148** (2004), 64–66
- <sup>8</sup>DIN 67530/ISO 2813
- <sup>9</sup>M. Čekada, *Vakuumist* **22** (2002), 40–41
- <sup>10</sup>A. Goldenschmidt, J. Streitberger, *BASF Handbook on Basic Coating Technology*, Vincentz Network, Hannover, 2003



# SEGREGACIJA

Barbara Šetina<sup>1</sup>, Monika Jenko<sup>1</sup>, Igor Muševič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Termin segregacija označuje prerazporeditev atomov trdne raztopine med mejno površino in volumenskim delom kristala, tako da je skupna prosta energija minimalna. Za metalurgijo je preučevanje segregacije ključnega pomena. S segregacijo na proste površine in na meje zrn elementi močno vplivajo na kemijske in fizikalne lastnosti materiala. V tem prispevku opisujemo fizikalne osnove segregacije.

## Segregation

### ABSTRACT

The term segregation denotes the migration of solutes in a solid solution to the surface of a sample, which is caused by an attempt to minimise the total free energy of the crystal. It is of crucial importance in metallurgy, where segregated elements have an effect on the physical and chemical properties of the material. The aim of this paper is to present a physical basis for segregation phenomena.

## 1 UVOD

Na mejni površini med dvema snovema se lahko fizikalne in kemijske lastnosti znatno razlikujejo od lastnosti snovi na obeh straneh meje. Na mejni površini se tridimenzionalna periodičnost iz volumenskega dela kristala prekine. Atomi na površini imajo tako drugačno okolico od atomov v volumenskem delu materiala ter med njimi obstajajo drugačne interakcije. To vpliva na kemijske, elektronske, elektromagnetne in mehanske lastnosti snovi, ki jih ne moremo predvideti le iz poznanja lastnosti volumenskega dela kristala <sup>(1)</sup>. Eksperimentalne študije površin so postale možne šele z razvojem ultravisokovakuumske tehnike, ki zagotavlja zadostno čistost površin, ter površinsko občutljivih elektronskih spektroskopij <sup>(2)</sup>.

Fizika in kemija površin je v zadnjem času postala pomembna zaradi možnih novih aplikacij, kot so tanke plasti, optične plasti, nove nanotehnologije in podobno. Raziskave s področja kemije in fizike površin so pomembne tudi v metalurgiji. S segregacijo na mejne površine tiste primesi, ki se jim pri izdelavi ni mogoče izogniti, vplivajo na mehanske in elektromagnetne lastnosti, inducirajo rekristalizacijo, rast zrn ali rekonstrukcijo površin.

## 2 FIZIKALNI OPIS SEGREGACIJE

V najbolj osnovni definiciji lahko pojem segregacije opredelimo kot prerazporeditev atomov raztopine med površino in volumenskim delom kristala, tako da je skupna energija kristala minimalna <sup>(4)</sup>. Da se

izognemo dvoumnostim, upoštevamo še dodatne predpostavke, in sicer:

- kristal obravnavamo kot zaprt sistem z dvema fazama: površino in volumenskim delom, ki sta oba odprta sistema;
- površina ima končno velikost, volumenski del kristala obravnavamo kot neskončnega;
- površinska in volumenska faza si lahko izmenjujeta atome, dokler ne dosežemo ravnovesnega stanja, v katerem je prosta energija celotnega kristala minimalna.

V splošnem so atomi segreganta zaradi deformacijske energije stabilnejši na mejnih površinah, po drugi strani pa se s kopičenjem atomov segregantov na mejnih površinah zmanjša konfiguracijska entropija. Zato obstaja neka ravnotežna koncentracija segregirajočih elementov na mejnih površinah.

### 2.1 Termodinamika segregacije

Prvi je teoretično opisal segregacijo na mejah zrn McLean leta 1957 <sup>(5)</sup>, ti rezultati pa veljajo tudi za segregacijo na proste površine. McLean je predpostavil binarno raztopino, kjer med atomi oziroma molekulami ni nobene interakcije.

Vzemimo enodimenzionalni model, kot je prikazan na sliki 1. Mesta so zapolnjena z atomi segreganta ali pa z atomi osnove.  $N$  atomov segreganta lahko razporedimo na skupno  $M$  mest.



**Slika 1:** Enodimenzionalni model za opis segregacije na površini. Kvadrati pomenijo atome osnove, krogi pa atome segreganta.

Spremembo Gibbsove proste energije površine tako zapišemo z naslednjim izrazom <sup>(6)</sup>:

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum \mu dN \quad (1)$$

Pri tem je  $S^s$  površinska entropija,  $\gamma$  površinska napetost,  $\mu$  kemijski potencial na molekulo in  $A$  ploščina površine. V primeru površinske faze sta Gibbsova in Helmholtzova prosta energija enaki ter velja termodinamska zveza

$$G^s = -kT \ln Z^s \quad (2)$$

Tu je  $Z^s$  particijska funkcija, ki jo izračunamo iz števila možnih razporeditev  $N$  atomov segreganta na  $M$  površinskih mest,  $Z^s = Z^N M! / N! (M-N)!$ . Ko Gibbs-

vo prosto energijo parcialno odvajamo po številu atomov segreganta  $N$  pri konstantni temperaturi in konstantnem številu razpoložljivih mest, dobimo zvezo:

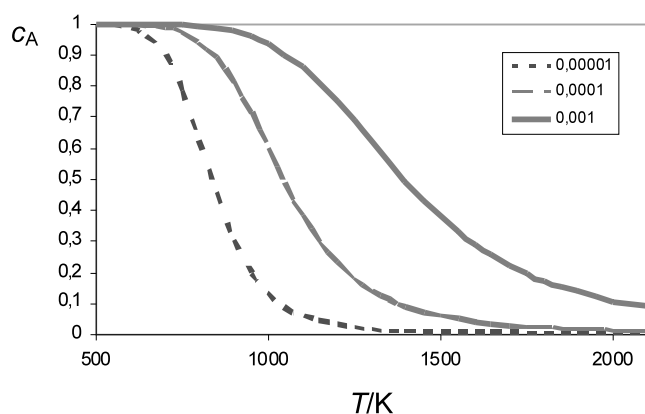
$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial N}\right)_{T,M} = \mu = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z^s)}{\partial N}\right) \quad (3)$$

Za izračun  $\partial \ln(Z^s)/\partial N$  uporabimo Stirlingovo formulo,  $\ln A! \approx A \ln A - A$ . Ob predpostavki termodinamskega ravnovesja med površinsko in volumensko fazo dobimo Langmuir-McLeanovo izotermo, ki jo tradicionalno zapišemo v obliki <sup>(6)</sup>

$$\frac{X_s}{X_s^0 - X_s} = X_b \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4)$$

Pri tem je  $X_s^0$  delež površine, prekrte s segregantom v nasičenju,  $X_s$  delež površine, prekrte s segregantom pri temperaturi  $T$ ,  $X_b$  pa molski delež atomov topljenca v trdni raztopini. Z naraščajočo temperaturo ravnovesna koncentracija segreganta na površini pada. Na sliki 2 je prikazana odvisnost ravnovesne atomske koncentracije segreganta na površini v odvisnosti od temperature za tri različne vrednosti koncentracije segregirajočega elementa v trdni raztopini.

Veljavnost Langmuir-McLeanove enačbe za pokritost površine v odvisnosti od temperature so potrdili z meritvami tako za meje kristalnih zrn kot tudi za proste površine v zelo širokem temperaturnem območju <sup>(7,8,9)</sup>. Vendar se je pri tem treba zavedati, da McLeanova teorija predpostavlja močno razredčene binarne trdne raztopine. Privzeto je tudi, da je prosta energija segregacije  $\Delta G$  neodvisna od stopnje pokritosti s segregantom ter da med elementoma raztopine ne obstaja nikakršna interakcija. Zaradi opisanih pomanjkljivosti McLeanovega modela so izpeljali še druge segregacijske modele, ki upoštevajo



**Slika 2:** Odvisnost atomske koncentracije segreganta  $c_A$  na površini, kot napoveduje Langmuir-McLeanov model za različne vrednosti koncentracije atomov segreganta v osnovi ( $X_b$ ).

tudi interakcije med elementi (Fowler-Guggenheimov model <sup>(10)</sup>).

## 2.2 Segregacija v večkomponentnih sistemih

V sistemu z dvema ali več topljenci, ki lahko zasedajo ista mesta na prosti površini ali na mejah zrn, poteka tekmovanje za mesta. Vsak od segregantov se vede v skladu z ustrezno izotermo, pri tem pa je število razpoložljivih segregacijskih mest zmanjšano zaradi segregacije drugih elementov.

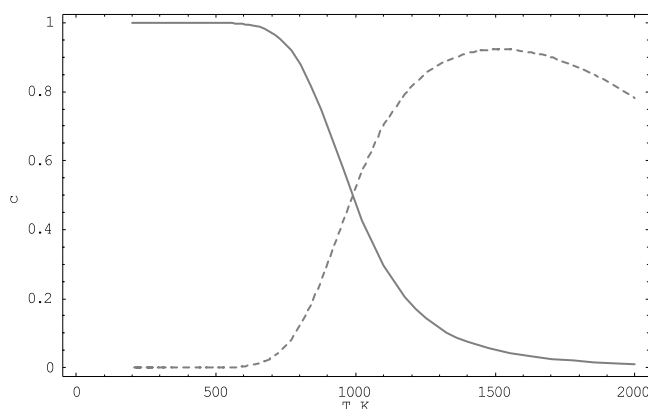
Rezultat takega tekmovanja za mesta je lahko zelo kompleksen. Kadar med različnimi segreganti ne prihaja do interakcij, lahko modificiramo Langmuir-McLeanovo enačbo tako, da vključuje tekmovanje za segregacijska mesta <sup>(11)</sup>. Pri določenem številu segregacijskih mest je količina prvega segreganta na prosti površini zmanjšana zaradi segregacije drugega elementa in nasprotno. Na sliki 3 je prikazan rezultat takega tekmovanja za mesta v skladu z modificirano Langmuir-McLeanovo enačbo.

V primeru kosegregacije vsak segregant zaseda različna mesta na površini. V tem primeru ne prihaja do tekmovanja med dvema segregantoma <sup>(11)</sup>.

## 2.3 Kinetika segregacije

Transport segreganta na prosto površino ali na meje zrn je termično aktiviran proces, ki poteka z volumensko difuzijo. Problem je prvi obravnaval McLean, ki je predpostavil segregacijo elementov na prosto površino iz polneskončnega kristala. Rezultat, ki podaja časovno odvisnost atomske koncentracije segreganta na mejah zrn, je podan z enačbo <sup>(12)</sup>:

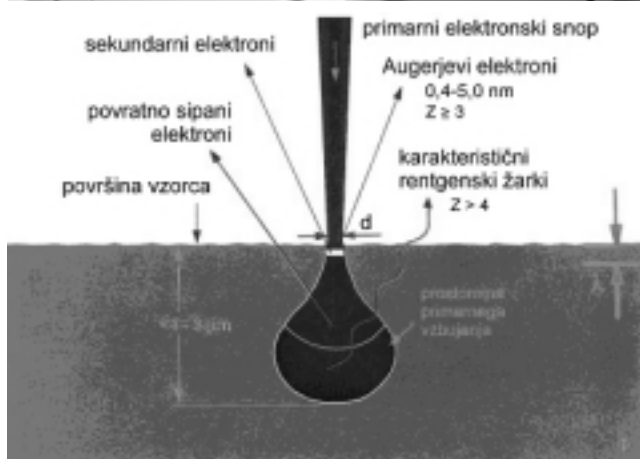
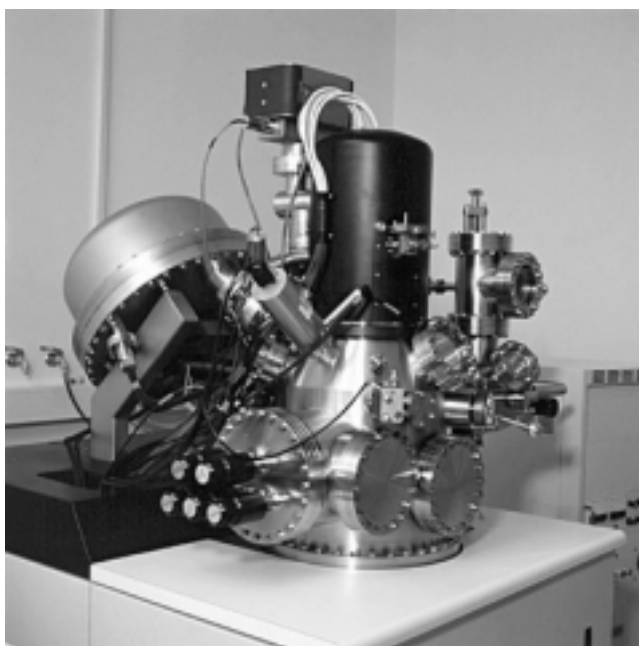
$$\frac{c_s(t)}{c_s^{\max}} = 1 - \exp\left(-\frac{FDc_0^2}{c_s^{\max 2}}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\left(\frac{FDc_0^2}{c_s^{\max 2}}\right)} \quad (5)$$



**Slika 3:** Teoretična napoved prekrivosti površine s segreganti v primeru dveh segregirajočih elementov, med katerima ni interakcije in tekmujeja za mesta na površini. Črtna krivulja:  $X_b = 0,005$ ,  $\Delta G = -80$  kJ/mol; polna krivulja:  $X_b = 0,0001$ ,  $\Delta G = -110$  kJ/mol.

Pri tem je  $F$  geometrijski faktor in je enak 4 za meje zrn in 1 za proste površine,  $D$  je difuzijska konstanta (eksponentno odvisna od temperature),  $c_s$  atomska koncentracija segreganta na površini (število atomov deljeno s ploščino),  $c_0$  koncentracija segreganta v volumenskem delu materiala (število atomov deljeno s prostornino) ter  $c_s^{\max}$  maksimalna prekritost površine s segregantom (število atomov deljeno s ploščino). V limiti majhnih časov lahko zgornjo enačbo razvijemo in tako dobimo korensko odvisnost:

$$\frac{c_s(t)}{c_s^{\max}} = \frac{2c_0}{c_s^{\max}} \sqrt{\frac{FDt}{\pi}} \quad (6)$$



**Slika 4:** Zgoraj: MICROLAB 310-F na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije, ki omogoča eksperimentalne tehnike Augerjeve elektronske spektroskopije ter rentgenske fotoelektronske spektroskopije. Spodaj: Interakcija vpadnega elektronskega curka energije nekaj kiloelektronvoltov z vzorcem. Augerjeve elektrone dobimo samo iz prvih nekaj atomskih plasti.

Na začetku segregacija poteka dokaj hitro, nato se počasi približuje ravnovesni vrednosti  $c_s^{\max}$ .

### 3 MERITVE SEGREGACIJE

Pri segregaciji nas zanimata dva pojavi: ravnovesna segregacija, ki jo karakterizira stopnja pokritosti površine s segregantom, ter kinetika segregacije, torej časovna odvisnost pokritosti površine. Segregacijo večinoma proučujemo z metodo Augerjeve elektronske spektroskopije. Pred drugimi metodami ima to prednost, da je izredno površinsko občutljiva. Analizni volumen zavzame le prvih nekaj atomskih slojev, kot je prikazano na sliki 4. Poleg tega je v sistemih, ki imajo elektronsko puško po principu poljske emisije, možno doseči lateralno ločljivost okrog 10 nm.

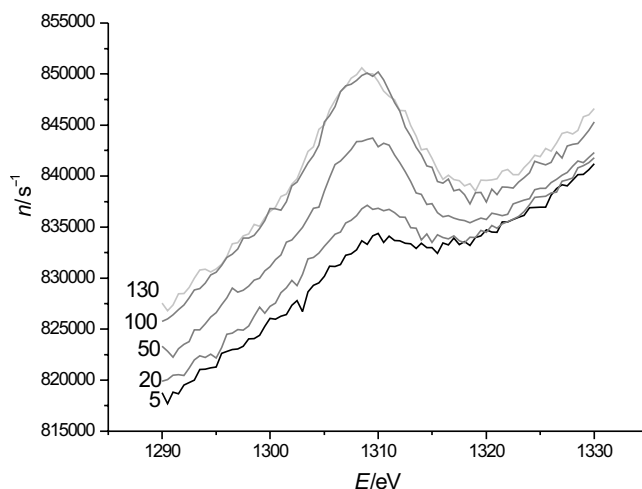
Pojav segregacije spremljamo na notranjih mejah kristalnih zrn ali na prostih površinah:

- Za študij notranjih mej vzorec najprej žarimo na izbrani temperaturi. Nato ga na hitro ohladimo ter prelomimo v okolju ultravisokega vakuumu, da preprečimo kontaminacijo površine.
- Segregacijo na prostih površinah opazujemo *in situ* z žarjenjem vzorca na izbrani temperaturi v okolju ultravisokega vakuumu.

### 4 SKLEP

Študij segregacije je ključnega pomena v metalurgiji, saj vpliva na kemijske in fizikalne lastnosti materiala. Segregacijo je prvi obravnaval McLean leta 1957, ki je tudi postavil fizikalno teorijo segregacije na osnovi termodinamike raztopin.

Danes za preučevanje segregacije v kompleksnih sistemih z več komponentami uporabljamo predvsem tehniko Augerjeve elektronske spektroskopije. Da



**Slika 5:** Meritve kinetike segregacije selen. Prikazani so AES-spektri karakterističnega vrha selenovih Augerjevih elektronov v odvisnosti od časa žarjenja elektropljučevine. Čas žarjenja v minutah je napisan ob vsaki krivulji.

dobimo celotno sliko, merimo temperaturno odvisnost ravnovesne segregacije ter kinetiko segregacije elementov pri izbrani temperaturi.

## VIRI

<sup>1</sup>M. Prutton, Introduction to Surface Physics, Oxford: Clarendon Press, 1998

<sup>2</sup>S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, DVTS, 2004

<sup>3</sup>F. Vodopivec, Kovine in zlitine: kristalna zgradba, mikrostruktura, procesi, sestava in lastnosti, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2002

<sup>4</sup>J. du Plessis, Surface Segregation, Sci-Tech Publications

<sup>5</sup>D. McLean, Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, 1957

<sup>6</sup>W. J. Moore, Physical Chemistry, Longman Scientific and Technical, 1990

<sup>7</sup>E. D. Hondros, M. P. Seah, S. Hoffmann, P. Lejček, Interfacial and Surface Microchemistry, v R. W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, Elsevier, 1996

<sup>8</sup>H. J. Grabke, R. Moeller, H. Erhart, S. S. Brenner, Surf. Inter. Anal. 10 (1987), 202–209

<sup>9</sup>H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Viehhaus, Surf. Sci. 63 (1977), 377-389

<sup>10</sup>V. Marinković, Mejne površine, NTF, 1999

<sup>11</sup>Ed. H. P. Bronzel, Physics of covered solid surfaces, Subvolume A, Adsorbed Layers on surfaces, Part 3: Surface Segregation

<sup>12</sup>D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Volume 1 (Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy), John Wiley and Sons, 1990

# RAČUNALNIŠKA ANALIZA MIKROSTRUKTURE KERAMIČNEGA MATERIALA

Milan Ambrožič<sup>1</sup>, Jakub Michalski<sup>2</sup>, Sabina Beranič<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>University of Technology, Woloska 141, 02-507 Varšava, Poljska

## POVZETEK

V prispevku opisujemo uporabo programskega paketa za analizo mikrostrukture keramičnega materiala, kjer lahko dobimo primerne slike v elektronskem zapisu z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

## Computer analysis of the ceramic material microstructure

### ABSTRACT

In this paper a use of the program package for the analysis of the microstructure of ceramic material is described, where the images in the electronic format can be obtained with scanning electronic microscope.

## 1 UVOD

Fizikalne lastnosti keramičnih materialov niso odvisne samo od njihove kemijske sestave, temveč tudi od mikrostrukture <sup>(1)</sup>. S tem mislimo npr. povprečno velikost in velikostno porazdelitev kristalnih zrn ter njihovo obliko, poroznost, strukturo snovi na mejah med kristalnimi zrni itd. Mikrostruktura je zelo odvisna od natančnih pogojev izdelave keramike, npr. od temperature in časa sintranja <sup>(2)</sup>. Zato je priporočljivo dovolj pogosto preverjanje mikrostrukture, še posebej pri razvijanju novih materialov.

Primerne slike za statistično obdelavo parametrov kristalnih zrn dobimo z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM – Scanning Electronic Microscope) pri srednjih povečavah, nekako od 2 000 do 10 000 <sup>(3-5)</sup>. Pri premajhnih povečavah ne vidimo mej med zrni, pri prevelikih pa dobimo samo nekaj zrn na sliki, kar seveda ni dovolj za dobro statistiko. Dobro je pripraviti in obdelati več slik, dobljenih na različnih mestih vzorca, tako da lahko presodimo o njegovi homogenosti.

Najprej moramo vzorce ustrezno pripraviti. Značilna priprava vzorcev za SEM, ki jo izvajamo na odseku K6 na IJS, pomeni njihovo poliranje in termično jedkanje. Vzorce poliramo na napravi z vrtečim se nastavkom, na katerega lahko namestimo različne brusne (polirne) plošče ali papirje. Poliranje gre zaporedoma od nabolj grobe do najfinejše zrnatosti: nazadnje navadno uporabimo diamantno pasto z delci premera 3  $\mu\text{m}$ . S poliranjem odpravimo grobo hrapavost površin vzorcev, ki jih bomo opazovali. Vendar to ni dovolj, saj meje zrn še niso vidne. To dosežemo s kemijskim ali termičnim jedkanjem

vzorcev. Z jedkanjem sicer odstranjujemo celoten material, tj. snov v kristalnih zrnih in med njimi, vendar je zaradi drugačne strukture jedkanje (v pravih razmerah!) snovi med kristalnimi zrni izrazitejše. Zato se območje med zrni med jedkanjem bolj poglobi v primerjavi z zrni. Črno-bel kontrast pri slikah SEM dobimo tako zaradi različne kemijske zgradbe kot zaradi topografije (reliefa površine vzorca). Svetlejša mesta na sliki dobimo tam, kjer so sestavni kemijski elementi lažji po atomski masi, in tam, kjer imajo točke reliefa večjo višino. Meje med zrni so v nekakšni geometrijski senci za curek elektronov, zato so temne. Na K6 imamo več izkušenj s termičnim jedkanjem: navadno gre za segrevanje vzorcev za kratek čas pri temperaturi, kakih 100 K ali 200 K nižji od temperature sintranja. SEM-slike nato obdelamo z ustreznimi programi.

## 2 RAČUNALNIŠKA OBDELAVA SLIK

Če nimamo računalniškega peresa, je obdelava SEM-slik deloma ročna. Sliko natisnemo in damo čeznjo prosojnico, na katero s flomastrom narišemo meje zrn po predlogi. Prosojnico skeniramo v črno-belem formatu in potem v primernem programu za slike, npr. Paint Shopu, po potrebi popravimo napake. Z računalniškim peresom pospešimo postopek, saj lahko rišemo z njim meje zrn v Paint Shopu kar v "plasti" nad osnovno plastjo, ki vsebuje celotno sliko SEM. Morda se bralec vpraša, zakaj je sploh treba narediti posebno sliko, na kateri so samo meje zrn. Edino takšna slika je dovolj preprosta, da programi brez napak prepoznajo zrna kot dvodimenzionalne (2D) objekte. Popolna SEM-slika namreč "zmede" programe.

Primeren program za statistično obdelavo 2D-objektov je prosto dostopni "Image Tool", ki so ga izdelali na ustanovi University of Texas Health Science Center v San Antoniu, Texas, ZDA. Za 2D-objekt karšnekoli (nepravilne) oblike analizira ta program marsikaj: ploščino, ustrezen premer, če objekt nadomestimo s krogom z enako ploščino, dalje anizotropijo njegovih dimenzij, obseg itd. Nazadnje program izračuna statistična povprečja in standardne deviacije teh količin za množico objektov na sliki.

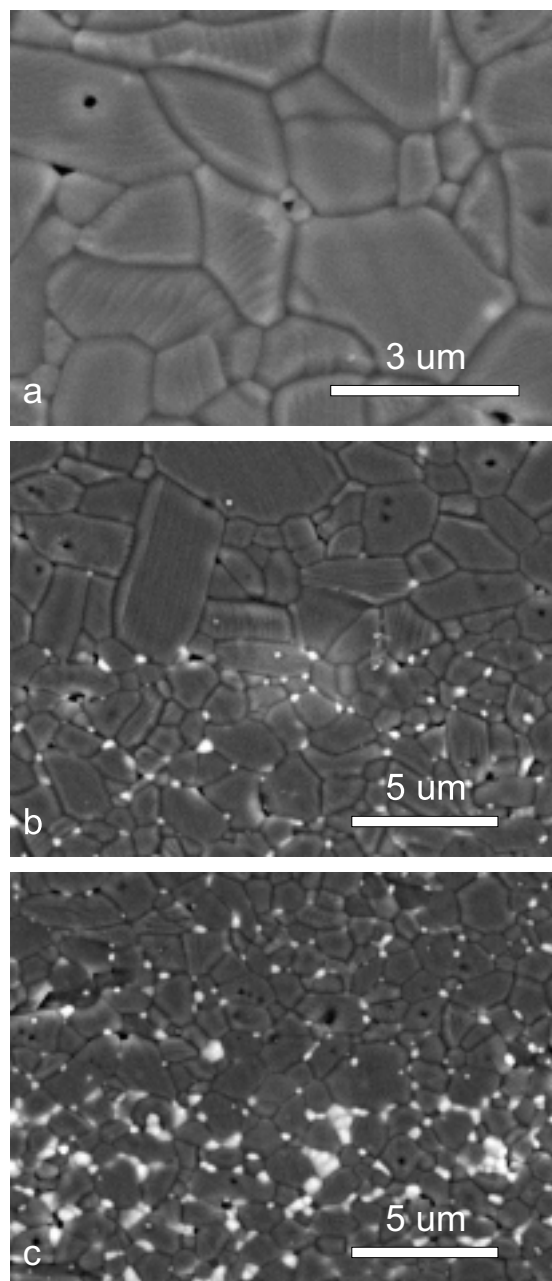
Pri interpretaciji dobljenih statističnih rezultatov se moramo zavedati, da so drugačni kot za realen tridimenzionalni (3D) sistem. Ponazorimo to na najprepro-

stejšem modelu, ko imamo v 3D-prostoru množico enakih krogel (le-te ponazarjajo kristalna zrna) s polmerom  $R$ , katerih središča imajo lokalno neurejene lege, vendar pa je na večji skali njihova razporeditev prostorsko homogena. Zamislimo si sedaj sliko SEM površine vzorca, kjer so različne krogle presekanke na različnih višinah. Na sliki so prikazane 2D-projekcije krogel, ki so krogi z različnimi radiji, njihova povprečna vrednost pa je manjša od radija  $R$ . Torej, če se vrnemo na kristalna zrna, pri prehodu iz realne 3D-slike na 2D-projekcijo se spremeni povprečna vrednost velikosti zrn, pa tudi standardna deviacija. To je treba upoštevati s tako imenovanimi geometrijskimi faktorji, ki so odvisni od oblik kristalnih zrn. Račun geometrijskih faktorjev je lahko precej zapleten. V najpreprostejšem primeru, ko so zrna skoraj okrogle oblike, je njihov dejanski povprečni radij v 3D-sliki za faktor  $4/\pi$  večji od povprečnega radija na 2D-sliki.

### 3 KOMPOZIT ALUMINIJEV OKSID-CIRKONIJEV OKSID

Za zgled vzemimo plastnati kompozit iz aluminijevega in cirkonijevega oksida,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{ZrO}_2$ , ki smo ga izdelali na odseku K6. Sestavljen je iz več različnih plasti: vsaka plast ima relativno homogeno sestavo, tj. določen prostorninski delež  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korunda) in  $\text{ZrO}_2$ . Navadno sta obe zunanji plasti iz čistega  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , prostorninski delež  $\text{ZrO}_2$  pa je v notranjih plasteh vse večji. Takšen kompozit je trdnjši in bolj žilav od čistega korunda, ki ima sicer sam odlične mehanske lastnosti<sup>(6,7)</sup>. Na sliki 1 je nekaj SEM-posnetkov kompozita. Dobro je znano, da prisotnost  $\text{ZrO}_2$  zavira rast zrn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri sintranju, zato je njihova povprečna velikost v kompozitu manjša kot v čistem korundu<sup>(8)</sup>. S slik so razvidne tudi razločne meje med plastmi. Statistična obdelava slik nam da naslednje vrednosti povprečnih premerov zrn korunda v 2D.

Oznake v tabeli pomenijo naslednje:  $v$  je številka vzorčne SEM-slike,  $m_z$  je masni delež  $\text{ZrO}_2$  v odstotkih,  $X$  je povečava,  $N$  je število statistično obdelanih zrn na sliki,  $\langle d \rangle$  je povprečni "premer" zrn (gl. opombo zgoraj za opredelitev premera zrn),  $\sigma_d$  statistična deviacija premera,  $d_M$  pa maksimalni premer zrna v vzorcu (zadnji trije podatki so v



**Slika 1:** SEM-slike plastnatega kompozita  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ : a) plast s čistim korundom, b) meja med plastjo s čistim korundom in plastjo s 5 % masnega deleža  $\text{ZrO}_2$ , c) meja med plastema s 5 % in 20 % masnega deleža  $\text{ZrO}_2$ . Zrna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so temna, zrna  $\text{ZrO}_2$  pa svetla.

mikrometrih). Podobno lahko analiziramo zrna  $\text{ZrO}_2$ , ki so manjša od zrn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zanimivo je, da za vse

**Tabela 1:** Statistika polmerov zrn v 2D

$v$	$m_z$	$X$	$N$	$\langle d \rangle$	$\sigma_d$	$d_M$
1	0	7000	81	1,53	0,77	3,90
2	0	7000	85	1,31	0,13	4,44
3	5	7000	160	0,93	0,13	3,07
4	5	7000	179	0,92	0,12	2,43
5	5	7000	158	0,98	0,14	3,31
6	20	10000	36	0,94	0,14	1,77

primere dobimo razmerje največje in najkrajše polosi zrna v 2D (ko ga aproksimiramo z elipso) v povprečju okrog 1,7. Tudi slika 1 jasno prikazuje, da so zrna anizotropna.

#### 4 SKLEP

Slike v elektronski obliki, ki jih dobimo z vrstičnim elektronskim mikroskopom, so primerne za statistično analizo mikrostrukture, kot sta velikost in oblika kristalnih zrn. Statistična analiza mikrostrukture naših kompozitnih keramičnih vzorcev potrjuje dejstvo, da zrna cirkonijskega oksida zavirajo rast zrn aluminijevega oksida.

#### 5 VIRI

- <sup>1</sup>D. Sherman, D. Brandon, *Adv. Eng. Mat.*, **1** (1999) 3–4, 161
- <sup>2</sup>D. Kolar, Tehnična keramika, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, 1993.
- <sup>3</sup>N. Daneu, S. Rečnik, S. Bernik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 8, 1379
- <sup>4</sup>F. F. Lange, *J. Mat. Science*, **17** (1982) 1, 225
- <sup>5</sup>P. F. Becher, M. V. Swain, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 3, 493
- <sup>6</sup>A. H. de Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, *Biomaterials*, **23** (2002), 937
- <sup>7</sup>S. Beranič, S. Novak, T. Kosmač, H. G. Richter, S. Hecht-Mijic, v tisku (2005)
- <sup>8</sup>H. E. Lutz, N. Claussen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7** (1991), 209

## IN MEMORIAM

### PROF. DR. ENISU BAŠU V SPOMIN

Bil je naš dober prijatelj, rad je obiskoval IEVT. Prof. Kansky ga je pridobil tudi za predavanja na podiplomskem študiju vakuumistike. Mislim, da se ne motim, če rečem, da je bil to tedaj prvi in edini podiplomski študij s področja vakuumistike.

Prof. Baš je bil velik znanstvenik, ki je svoje znanje rad posredoval drugim.

Žal njegove biografske podatke posredujem le približno.

Rodil se je v področju Dinarskega gorstva v domovini Tesle, Mehmeda Paše Sokolovića (veliki vizir turškega imperija), Borojevića (edinega nepremaganega maršala nekdanje Avstro-Ogrske v prvi svetovni vojni). V zibelko je bil položen že v kraljevini Jugoslaviji. Gimnazijo je obiskoval v Turčiji, elektrotehniko in fiziko je študiral v Berlinu, kjer je tudi doktoriral. Pretežni del svojega znanstvenega delovanja je dopolnil na ETH v Zürichu. Bil je potomec stare bosanske plemiške družine Bašić.

Na stara leta si je zgradil drugi dom na obali Jadrana. Februarja/marca 2005 je spokojno odšel, da se združi s svojimi bogomilskimi predniki.

Zelo opravičeno ga lahko štejemo med tiste velikane človeške zgodovine, ki so v stoletjih človeštvo odpeljali od petrolejke do vsemirja.

Alojz Paulin  
Ročevnica 59  
4290 Tržič

# MERITVE GOSTOTE ATOMOV V ŠIBKOIONIZIRANI KISIKOVI PLAZMI VZDOLŽ ZAPRTE CEVI

Aleksander Drenik<sup>1</sup>, Uroš Cvelbar<sup>1</sup>, Alenka Vesel<sup>1</sup>, Miran Mozetič<sup>1</sup>, Zoran Vratnica<sup>2</sup>, Danijela Vujošević<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Inštitut za zdravje Črne gore, Ljubljanska b. b., Podgorica, Srbija in Črna gora

## POVZETEK

Opravljali smo meritve v šibkoionizirani radiofrekvenčni kisikovi plazmi, vzbujeni z generatorjem 27,12 MHz z nazivno močjo 700 W pri tlakih med 25 Pa in 200 Pa. Pri merjenju smo uporabljali nikljevo optično katalitično sondo. Merili smo koncentracijo kiskovih atomov vzdolž stranske cevi komore "post-glow", katere konec je bil zaprt s kovinskim delom, tako da je bila na tem mestu koncentracija atomov enaka nič. Ugotovili smo, da je hitrost padanja koncentracije vzdolž cevi premo sorazmerna z rekombinacijskim koeficientom stene ter obratno sorazmerna s povprečno prosto potjo atomov. Pri zelo majhnem rekombinacijskem koeficientu in majhnem tlaku je gostota skoraj linearna funkcija globine.

## ABSTRACT

We measured atom density in weakly ionised radiofrequency oxygen plasma excited by a 27.12 MHz inductively coupled generator with nominal power of 700 W at pressures between 25 Pa and 200 Pa. To measure the atom density we used two nickel foil fiber optic catalytic probes. We measured the atom density along a closed side tube of a post glow chamber. The side tube was closed with a metal part which ensured that the density of atoms at the end of the side tube was zero. We found that the recombination coefficient tube wall has significant impact on the behaviour of the density of atoms along the tube. At a very low recombination coefficient of the wall the density becomes an almost linear function of depth.

## 1 UVOD

### 1.1 Šibkoionizirana plazma

Šibkoionizirana kisikova plazma se zadnje čase vedno bolj pojavlja tako v industrijskih aplikacijah (selektivno plazemsko jedkanje, aktivacija površin, plazemsko čiščenje) kot v raziskovalnih (hladno upepeljevanje, plazemska sterilizacija). Zanj je značilna zelo nizka stopnja ionizacije in s tem tudi zanemarljivo majhna gostota nabitih delcev, hkrati pa ima razmeroma visoko stopnjo disociacije (reda velikosti 0,1). Tako je poleg kisikovih molekul najpomembnejša vrsta plazemskih delcev plin nevtralnih kisikovih atomov, ki tudi najmočneje določajo lastnosti in vedenje šibkoionizirane plazme.

Ker je pri ločevanju molekule na posamezna atoma presežen disociacijski potencial, je atomski plin kemično zelo reaktiven, kar je možno s pridom izkoristiti, npr. pri obdelavi površin.

Poleg kemične reaktivnosti imajo atomi še eno pomembno lastnost – na (trdnih) površinah se združujejo oz. rekombinirajo v molekule. Izdatnost rekombinacij določa oblika in zgradba površine, kar opišemo s količino, ki jo imenujemo rekombinacijski koeficient. Definiran je z verjetnostjo, da se bo atom ob trku s površino združil z drugim atomom v mole-

kulo. Značilne vrednosti so reda velikosti 0,1 za kovine, za druge materiale pa znajo biti tudi mnogo manjše, npr.  $10^{-4}$  za steklo.

### 1.2 Merjenje gostote atomov v plazmi

Za merjenje gostote atomov v plazmi obstaja več metod, kot so npr. <sup>(1)</sup>:

- NO-titracija
- Masna spektrometrija
- Optična emisijska spektrometrija
- Optična absorpcijska spektrometrija
- Katalitične sonde

Med naštetimi metodami je najbolj natančna optična absorpcijska spektrometrija, vendar je zahtevna za uporabo in kot taka ni vedno uporabna. Katalitične sonde sicer ne dajejo tako natančnih rezultatov kot optična absorpcijska spektrometrija, so pa precej bolj enostavne za uporabo. Medtem ko je mogoče s preostalimi metodami določiti gostoto atomov zgolj do reda velikosti, lahko s katalitičnimi sondami dosežemo do 30-odstotno natančnost.

### 1.3 Katalitične sonde

V golem bistvu je katalitična sonda majhen kos kovine, ki ga potopimo v plazmo <sup>(2)</sup>. Izkorišča ekso-termnost rekombinacijske reakcije



Kovina deluje kot katalizator za rekombinacije in tudi prevzema vso toploto, ki se sprosti ob rekombinacijah. Bolj kot so le-te pogoste, bolj se sonda greje. Z opazovanjem temperature sonde lahko določimo gostoto atomov v plazmi.

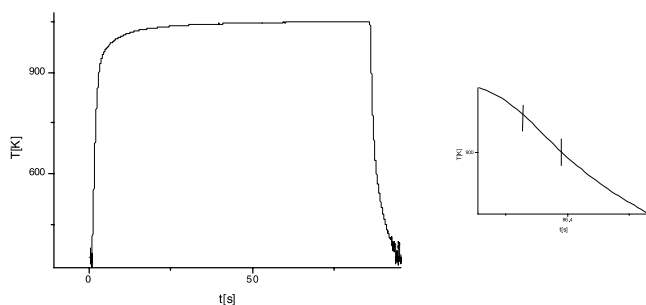
Grelno moč, ki se sprošča ob rekombinacijah, lahko zapišemo kot:

$$P = \frac{1}{4} n \bar{v} S \gamma W_{\text{dis}} \quad (1.2)$$

kjer je  $n$  številska gostota atomov v plazmi,  $\bar{v}$  njihova povprečna hitrost,  $S$  ploščina sonde,  $\gamma$  njen rekombinacijski koeficient,  $W_{\text{dis}}$  pa disociacijska energija, ki se sprosti, ko se en par atomov združi v molekulo.

Toploto, ki jo sonda oddaja v okolico, je v splošnem težko izračunati, saj se to dogaja prek več procesov (sevanje sonde, prevajanje toplote skozi okoliški plin, prevajanje toplote po ohišju sonde ...) in





**Slika 1:** Določanje gostote atomov z opazovanjem temperature sonde. Na desni strani je prikazana povečava dela časovnega poteka temperature, kjer je ohlajanje najhitrejše.

je odvisna od veliko parametrov, od katerih niso vsi vedno dobro poznani. Lahko pa moč ohlajanja sonde sorazmerno dobro ocenimo na preprost način. Ko se temperatura sonde ustali, pomeni, da je moč hlajenja natanko enaka moči gretja zaradi rekombinacij na površini sonde. Če tedaj sunkovito ustavimo gretje, kar storimo tako, da prenehamo vzbujati plazmo, lahko iz ohlajanja sonde razberemo moč hlajenja in tako tudi moč gretja:

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (1.3)$$

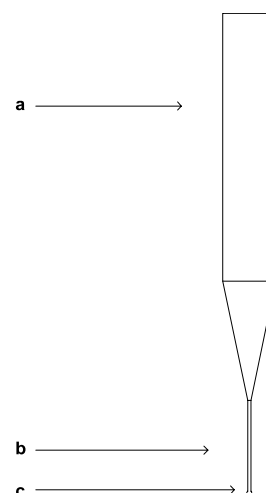
kjer je  $m$  masa sonde,  $c_p$  njena specifična toplotna kapaciteta,  $dT/dt$  pa maksimum časovnega odvoda temperaturne krivulje tik za tem, ko smo nehali vzbujati plazmo (slika 1). Takrat je, ker je temperatura sonde še skoraj enaka njeni ravnovesni temperaturi, moč hlajenja še približno enaka, kot je bila takrat, ko so sondo grele rekombinacije atomov, in tako tudi približno enaka grelni moči. Iz grelne moči pa zlahka izračunamo gostoto atomov:

$$n = \frac{4P}{\bar{v}S\gamma W_{\text{dis}}} \quad (1.4)$$

oziroma:

$$n = \frac{4mc_p}{\bar{v}S\gamma W_{\text{dis}}} \frac{dT}{dt} \quad (1.5)$$

Zgodnejše različice katalitične sonde so bile diskaste kovinske ploščice, priključene na termočlen. Naprednejša izvedba je optična katalitična sonda FOCP, katere glavni del je na optično vlakno pritrjena majhna steklena kroglica ( $\phi \approx 0,3$  mm), okrog katere je ovita tanka kovinska folija (slika 2). Ob delovanju se ta folija segreje na nekaj sto stopinj kelvina in seva elektromagnetno valovanje. Kroglica za to valovanje deluje kot leča in ga usmerja v optično vlakno, to ga pa prenese do fotoelektronskega detektorja<sup>(3)</sup>. Ta izvedenka je boljše od prejšnje, ker so njene karakteristične dimenzije manjše in tako povzroči manjše motnje v gostoti okoliškega atomarnega plina, hkrati



**Slika 2:** Optična katalitična sonda FOCP; a) ohišje iz aluminija, b) optično vlakno, c) steklena kroglica, ovita v nikljevo folijo

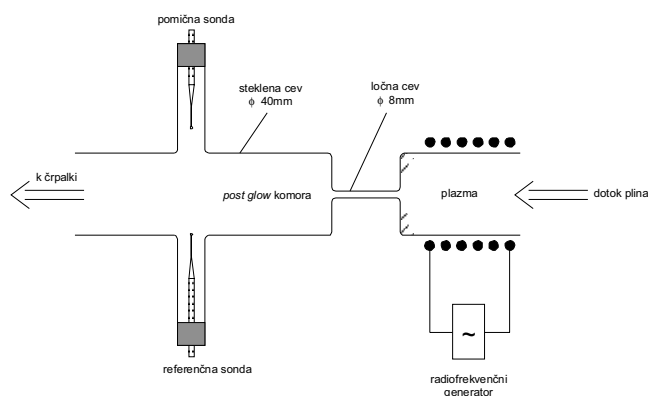
pa je njen signal, ker je optičen, manj občutljiv za elektromagnetne motnje<sup>(4)</sup>.

## 2 EKSPERIMENT

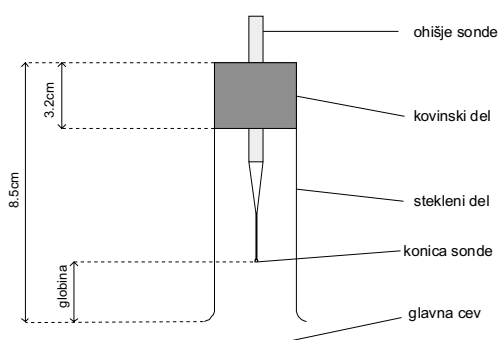
Za meritve smo uporabili plazemski reaktor, katerega osrednji del je bila približno 1 m dolga okrogla steklena cev z zunanjim premerom 4 cm. Njen del *post-glow* se je pravokotno razvejal na dve stranski cevi zunanjšega premera 3 cm in dolžine 8,5 cm, v katerih sta bili postavljeni sondi (slika 3).

Sistem smo izčrpavali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko z največjim pretokom 28 m<sup>3</sup>/h. V sistem smo dovajali kisik skozi igelni dozirni ventil. Plazmo smo vzbujali z induktivno sklopljenim radiofrekvenčnim generatorjem z nazivno močjo 700 W in delovno frekvenco 27,12 MHz.

Za merjenje gostote kisikovih atomov smo uporabili dve sondi FOCP z nikljevo folijo. Ena od sond je bila ves čas v notranjosti glavne cevi, medtem ko smo drugo sondo pomikali vzdolž glavne osi stranske cevi in tako pomerili gostoto atomov v stranski cevi kot funkcijo globine (slika 4). Stranska cev, po kateri

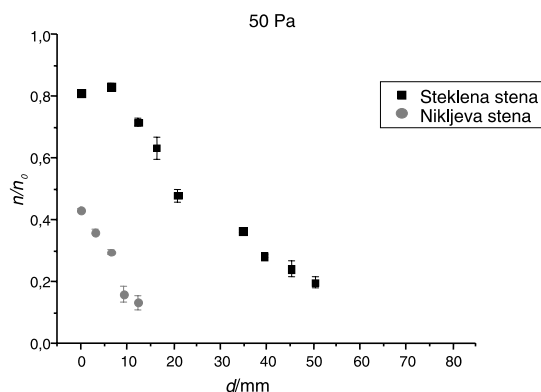


**Slika 3:** Skica "post-glow"-komore z dvema stranskima cevema. V zgornji je postavljena pomična sonda, v spodnji referenčna.

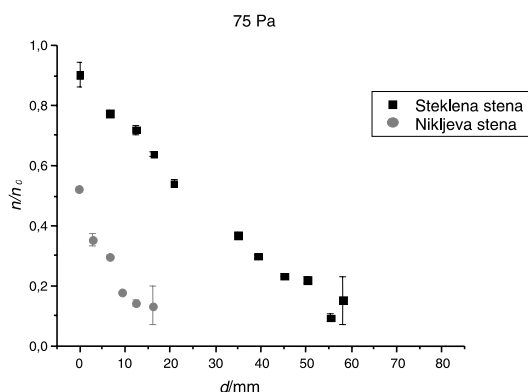


**Slika 4:** Povečava skice stranske cevi. Cev je dolga 8,5 cm in zaprta s 3,2 cm dolgim kovinskim delom. *Globina* označuje razdaljo med konico sonde in ustjem stranske cevi.

smo pomikali sondo, je bila zaključena s kovinskim delom, ki je poskrbel za to, da je bila na tem mestu gostota kisikovih atomov enaka nič. Ob ustju stranske cevi pa je bila gostota atomov enaka kot v glavni cevi. Odvisnost gostote od globine smo pomerili pri dveh različnih rekombinacijskih koeficientih stene cevi: pri goli stekleni cevi ( $\gamma \approx 10^{-4}$ ) in s tulcem iz nikljeve pločevine ( $\gamma = 0,27$ ), vstavljenim tako, da se je tesno prilegal steni stranske cevi. Merili smo pri tlakih 25 Pa, 50 Pa, 75 Pa, 100 Pa, 125 Pa, 150 Pa, 175 Pa in 200 Pa.



**Slika 5:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 50 Pa.



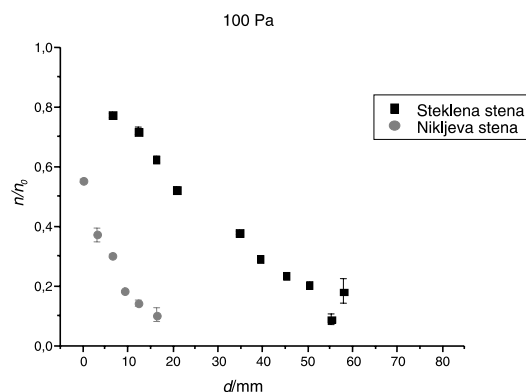
**Slika 6:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 75 Pa.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

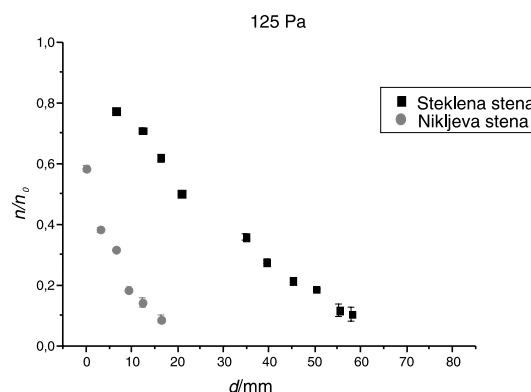
Meritve so pokazale, da koncentracija atomov kisika, izmerjena s sondo, ki je bila vselej na istem mestu, ni zgolj odvisna od tlaka, ampak se je med meritvami naključno spreminjala. Zato kot rezultat meritev rajši navajamo razmerje gostote atomov v stranski cevi in gostote atomov v ustju cevi. Rezultati so prikazani na slikah 5–11.

Ugotovimo lahko, da je vedenje gostote atomov kot funkcije globine v cevi močno odvisno od rekombinacijskega koeficienta stene cevi. Medtem ko da gola steklena cev skoraj linearno odvisnost, pri nikljevi steni pade gostota na nič že na četrtini dolžine cevi. Lahko tudi opazimo, da ima na vedenje gostote vpliv tudi tlak izvirnega plina.

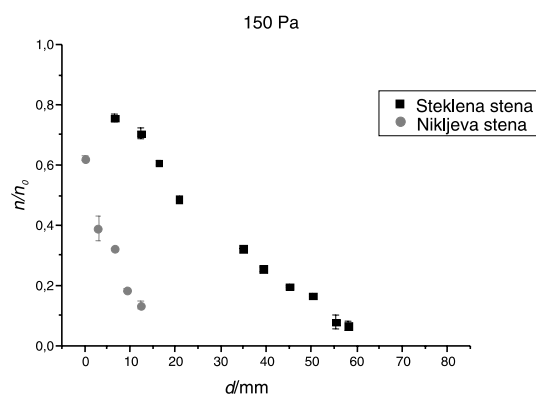
Predpostavljamo, da bi lahko s stensko oblogo iz materiala, ki ima še nižji rekombinacijski koeficient kot steklo, kot je na primer teflon, dosegli popolno linearno odvisnost gostote atomov od globine. To bi omogočilo razširitev delovnega območja optične katalitične sonde na razmeroma preprost način. Z umikanjem sonde na določeno dolžino bi natančno poznali razmerje med neposredno izmerjeno gostoto in tisto v glavnem delu plazemskega sistema. Ideal-



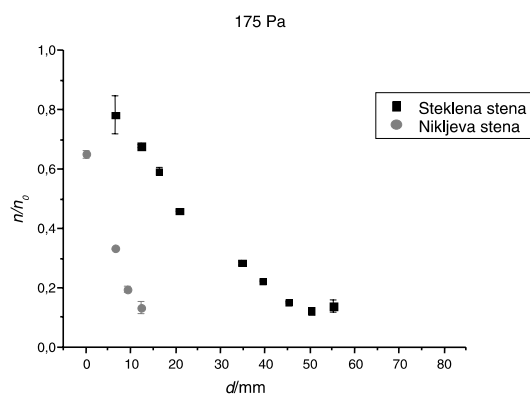
**Slika 7:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 100 Pa.



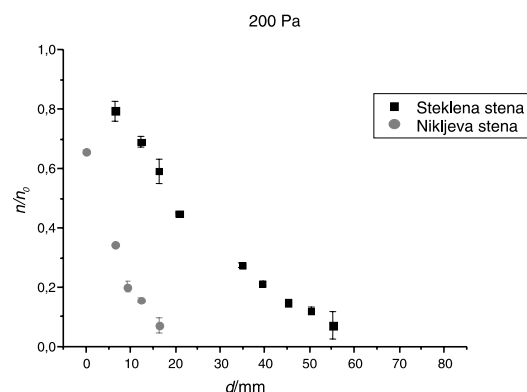
**Slika 8:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 125 Pa.



**Slika 9:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 150 Pa.



**Slika 10:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 175 Pa.



**Slika 11:** Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine  $d$  pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 200 Pa.

nemu primeru se precej dobro približamo z golo stekleno cevjo. Koncentracija atomov kisika sicer ni popolnoma linearna, vendar pa je napaka, ki jo povzroča odmik izmerjene krivulje od linearosti, manjša od nenatančnosti metode.

#### 4 SKLEPI

Izmerjena je bila gostota kisikovih atomov v šibko-ionizirani kisikovi plazmi vzdolž zaprte stranske cevi komore *post-glow* pri različnih tlakih in rekombinacijskih koeficientih stene cevi. Izkazalo se je, da ima rekombinacijski koeficient pomemben vpliv na potek gostote vzdolž cevi. Z uporabo stene z ustrežno nizkim rekombinacijskim koeficientom (manjši ali enak  $10^{-5}$ ) bi utegnili biti mogoče doseči popolnoma linearno odvisnost gostote od globine. V vsakem primeru pa opisane meritve kažejo, da lahko opisano konfiguracijo merilne komore izkoristimo za razširitev delovnega območja optične katalitične sonde.

#### Zahvala

Opisane raziskave je sofinancirala Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije, aplikativni industrijski raziskovalni projekt št. L2 – 6573 in bilateralni projekt št. BI – SLO/SCG – 28.

#### Literatura

- <sup>1</sup>N. Krstulović, I. Labazan, S. Milošević, U. Cvelbar, A. Vesel, M. Mozetič, *Materials in tehnologije* 38 (2004) 1–2, 51–54
- <sup>2</sup>I. Šorli, R. Ročak, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (2000) 2, 338–342
- <sup>3</sup>D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, *Review of Scientific Instruments* 72 (2001) 11, 4110–4114
- <sup>4</sup>D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 (2002) 1

# PREISKAVE BAKTERIJ S SODOBNIM VRSTIČNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM

Zoran Vratnica<sup>1</sup>, Danijela Vujošević<sup>1</sup>, Marjan Bele<sup>2</sup>, Aleksander Drenik<sup>3</sup>, Alenka Vesel<sup>3</sup>, Uroš Cvelbar<sup>3</sup>, Miran Mozetič<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Center za medicinsko mikrobiologijo, Inštitut za zdravje Črne gore, Ljubljanska b.b., 8100 Podgorica, Srbija in Črna gora

<sup>2</sup>Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

## POVZETEK

Značilnosti različnih vrst bakterij smo preiskovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Bakterije smo vzgojili v hranljivem bujonu. Odvečne hranljive snovi smo odstranili z večkratnim centrifugiranjem, tako smo dobili gosto porazdeljene bakterije v domala čisti vodi. Bakterije smo nanесли na podlage iz aluminijeve folije. Le-te smo pred nanosom temeljito aktivirali s kisikovo plazmo, s čimer smo preprečili aglomeracijo bakterij na podlagah. Nekatere bakterije smo izpostavili dolgotrajnemu vakuumu, nekatere pa nizkotlačni kisikovi plazmi. Ugotovili smo, da dobimo najlepše slike bakterij z uporabo primarnega elektronskega curka z energijo 1000 eV. Za detekcijo tankih membran smo uporabili elektrone z energijo 600 eV, ker pri večji energiji membrane niso opazne. Ugotovili smo tudi, da dolgotrajna izpostava bakterij vrste *Escherichia coli* povzroči bistvene spremembe površine, kar smo tolmačili z izgubo vode in padcem citoplazmatskega tlaka v bakteriji. Pokazali smo, da kisikova plazma močno poškoduje bakterije, saj dobimo po plazemski obdelavi na površini le še ostanke celične membrane.

## Bacteria examination with modern scanning electron microscope

### ABSTRACT

Typical characteristics of different bacteria were the subject of examination with modern scanning electron microscope. Bacteria were cultivated on culture medium substrate, where the medium substrate was removed. Separately, the bacteria were brought to aluminium substrate that was plasma activated to prevent conglomeration. Some bacteria were exposed to long term vacuum and the others to oxygen plasma. The best SEM images were done at 1 keV, whereas for bacteria membrane detection the 600 eV primary electron beam was used. It was observed that long term exposure of bacteria *Escherichia coli* caused changes in bacteria surface, due to loss of water and fall of cytoplasmatic pressure in bacteria. After the plasma treatment, due to membrane eruption we are left only with leftovers of the cells membrane.

## 1 UVOD

Bakterije so živa bitja, ki se nahajajo povsod okoli nas. Imajo pomembno vlogo v ekosistemih. Za človeka so nekatere bakterije pomembne, ker uravnavajo mnoge procese v telesu (predvsem v prebavnem traktu), druge pa so patogene, ker lahko izzovejo različne bolezni. Raziskave bakterij so pomembne tako z vidika ohranjanja zdravja živih bitij kot tudi zaradi razumevanja osnovnih bioloških procesov. Bakterije in njihove modifikacije, ki so posledica spremenjenih zunanjih okoliščin, lahko preiskujemo z različnimi metodami, ki pa so običajno posredne<sup>(1-7)</sup>. Pomembne podatke o stanju bakterij je mogoče dobiti z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Elektronski

mikroskop je najbolj razširjen instrument za opazovanje površinskih značilnosti materialov. Najlepše posnetke dobimo pri električno prevodnih vzorcih, ki so zelo gladki. Preiskave neprevodnih materialov so zahtevnejše, ker se na vzorcu med preiskavo kopiči električni naboj, ki zmanjša ločljivost metode. Pojav lahko izničimo tako, da na površino vzorca pred preiskavo napršimo tanek sloj prevodnega materiala (navadno je to zlato). Žal takšna priprava vzorca ni posebej primerna za biološka tkiva, ker jih lahko med nanosom tanke plasti zlata poškodujemo.

## 2 OSNOVNE ZNAČILNOSTI BAKTERIJ

Bakterije so najmanjši organizmi, sposobni za samostojno življenje. Sestavljene so iz ene same celice, ki je lahko okrogle ali podolgovate oblike. Značilna velikost bakterij je okoli 1  $\mu\text{m}$ . Ker se vse življenjske funkcije dogajajo v eni sami celici, je njihova struktura nekoliko drugačna od strukture celic večjih organizmov. Zaradi tega se bakterije navadno dobro prilagajajo na različne vplive iz okolice. Bakterije so zgrajene iz ovojnice, ki je pogosto večplastna.

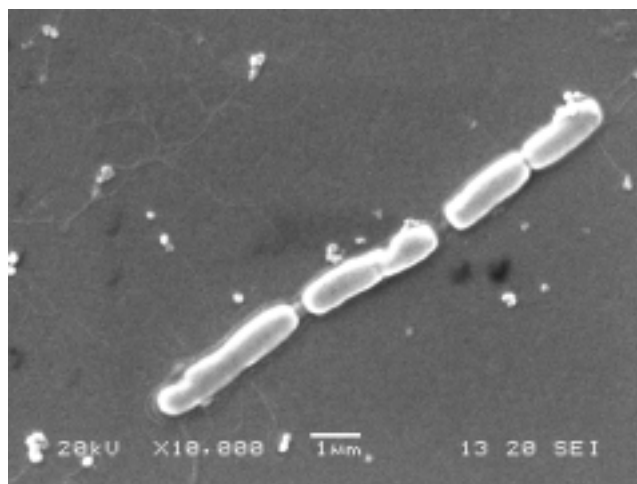
Citoplazmatska membrana neposredno ovija notranje strukture v celici. Debelina te membrane je 5–10  $\mu\text{m}$ , po strukturi pa je lipoproteinski mozaik. Citoplazmatska membrana ima pomembno vlogo pri kontroli procesov izmenjave različnih snovi med bakterijo in okolico, prav tako pa pomembno vpliva na deljenje celice (razmnoževanje bakterij). Citoplazmatsko membrano obdaja celična stena. To je zelo čvrsta elastična membrana debeline 10–50  $\mu\text{m}$ , odvisno od vrste bakterije. Glede na zgradbo celičnega zidu ločimo dve veliki skupini bakterij: Gram pozitivne in Gram negativne. Delitev so uvedli kot posledico različne dovzetnosti za barvanje z bakteriološkimi barvami, ki se pogosto uporabljajo za določanje vitalnosti bakterij. Celična stena Gram pozitivnih bakterij je sestavljena pretežno iz peptidoglikana (murein). To je mrežasta struktura, ki je sestavljena iz dolgih verig n-acetil muraminske kisline in n-acetil glikozamina, ki so prečno povezane s kratkimi verigami aminokislin. Takšna struktura deluje kot nekakšna gosta mrežica, v katero so vezane

teihoična kislina in različne druge molekule, odvisno od vrste bakterije. Celična stena Gram negativnih bakterij je tanjša, vendar je njena struktura precej bolj zapletena. Notranji del je sestavljen iz tankega sloja peptidoglikana, ki se nahaja neposredno nad citoplazmatsko membrano. Zunanji del je komplicirana struktura, sestavljena iz lipoproteina, lipopolisaharida in fosfolipida. Takšna, izredno čvrsta struktura celične stene daje bakteriji značilno obliko, obenem pa omogoča, da bakterije prenesejo visok intracelularni tlak (do 25 bar). Zaradi dobre kemijske inertnosti materialov, ki sestavljajo celično steno, so bakterije tudi zelo odporne proti različnim vplivom iz okolice.

V bakteriji se nahaja citoplazma, ki je koloidna mešanica različnih molekul. Sestavljena je iz okoli 80 % vode, v kateri so različni ioni, aminokisliline, proteini, purini, pirimidini, nukleotidi, različni ogljikovi hidrati, vitamini, različni razgradni produkti in podobno.

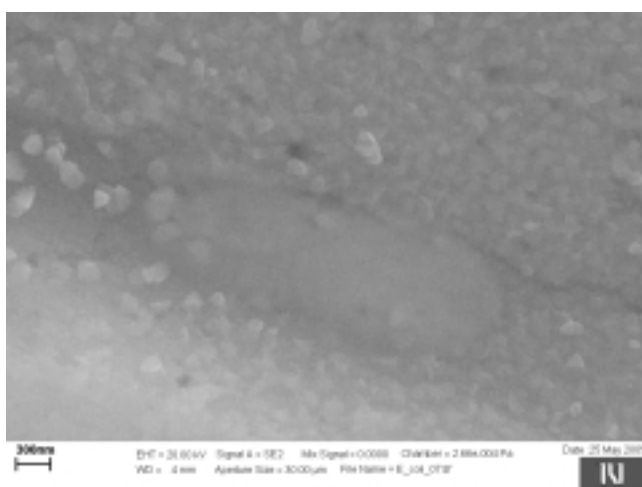
### 3 PREISKAVE BAKTERIJ Z MIKROSKOPOM NA POLJSKO EMISIJO ELEKTRONOV

Navadni elektronski mikroskopi delujejo pri energiji primarnega curka elektronov okoli 20 000 eV. Takšni mikroskopi niso posebej primerni za preiskave bakterij, saj jih energijski elektroni pogosto poškodujejo (posebej pri visokih povečavah). Druga težava pri uporabi mikroskopov z veliko kinetično energijo primarnega curka elektronov je šibko sipanje elektronov na zunanji ovojnici bakterije. Prosta pot elektronov v trdni (ali tekoči) snovi je odvisna od vrste snovi in kinetične energije elektronov. Za materiale, ki jih sestavljajo lahki atomi (vodik, ogljik, kisik, dušik), je prosta pot precej večja kot pri kovinskih materialih. Najmanjša je prosta pot pri kinetični energiji elektronov okoli 100 eV, potem pa z naraščajočo

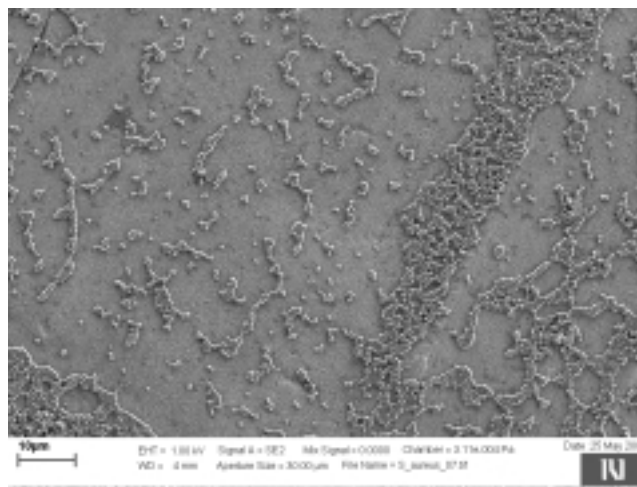


**Slika 2:** Posnetek bakterij pri kinetični energiji primarnega curka elektronov 20 000 eV. Na površino vzorca smo pred analizo napršili tanek sloj zlata. Posnetek je bil narejen s klasičnim elektronskim mikroskopom.

kinetično energijo močno narašča. Slabotno sipanje hitrih elektronov na površini organske snovi ima dve neprijetni posledici: 1. celična membrana postane prozorna za takšne elektrone, kar pomeni, da sipani elektroni nosijo informacijo tudi iz notranjosti, 2. elektroni oddajo energijo v notranjosti bakterije in s tem povzročijo močno lokalno ogrevanje bakterije in s tem spremembo njenih lastnosti. Na sliki 1 prikazujemo posnetek bakterije vrste *Escherichia coli*, ki smo ga naredili pri standardnih parametrih, značilnih za klasični elektronski mikroskop, to je pri energiji primarnega curka elektronov 20 000 eV. Bakterijo komajda opazimo, saj sekundarni elektroni izvirajo iz celotne prostornine bakterije. Slika je zato izredno razmazana, opaziti pa je celo podrobnosti morfologije pod bakterijo. Takšen posnetek je neuporaben. Če želimo pripraviti spodobno sliko bakterije



**Slika 1:** Posnetek bakterije pri kinetični energiji primarnega curka elektronov 20 000 eV



**Slika 3:** Bakterije *Staphylococcus aureus* na dobro aktivirani aluminijevi foliji pri majhni povečavi



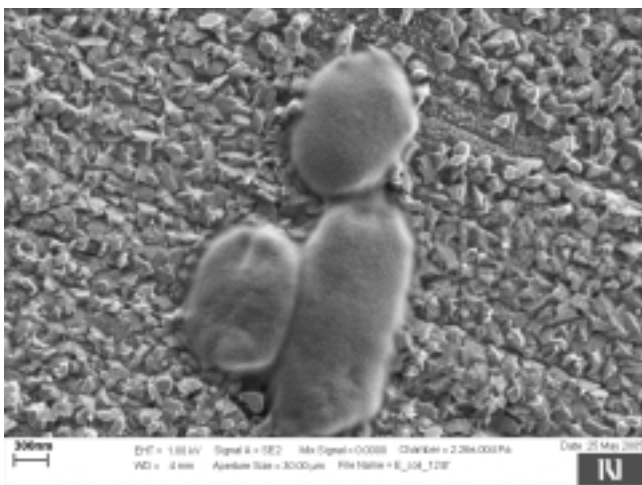
**Slika 4:** Bakterije *Staphylococcus aureus* na dobro aktivirani aluminijevi foliji pri veliki povečavi

pri takšni energiji elektronskega curka, je potreben predhodni nanos zlata. V tem primeru dobimo dokaj dobro sliko bakterije (slika 2), vendar pa nam zlato prepreči detekcijo morfologije celične membrane.

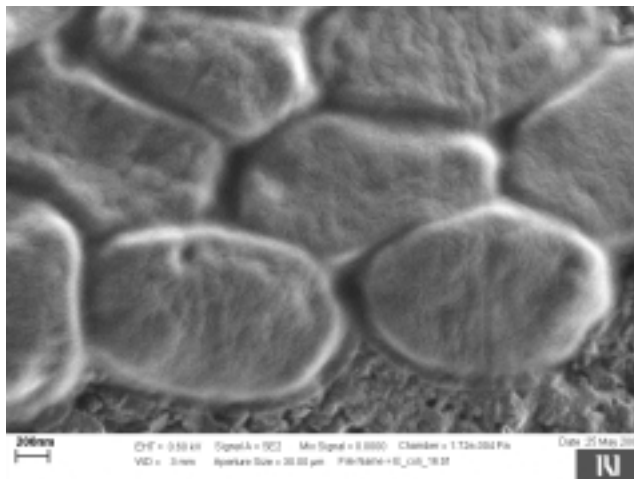
#### 4 SISTEMATIČNE PREISKAVE BAKTERIJ Z NIZKOENERGIJSKIM CURKOM PRIMARNIH ELEKTRONOV

Za preiskave z elektronskim mikroskopom smo pripravili različne vrste bakterij, ki smo jih vzgojili v bujonu (vodni raztopini hranilnih snovi). Bakterije smo z večkratnim centrifugiranjem ločili od hranilnih snovi, tako da smo dobili znatno koncentracijo bakterij v domala čisti vodi. Takšna priprava je nujno potrebna, ker bi sicer na površino vzorcev nanесли tudi hranilne snovi, ki bi prekrile bakterije.

Kapljice vode z bakterijami smo nanесли na aluminijevo folijo. Da bi preprečili aglomeracijo



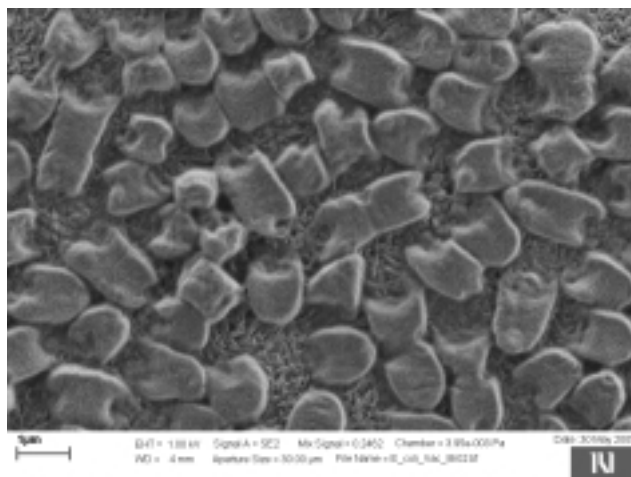
**Slika 5:** Bakterije *Escherichia coli*. Posnetek je bil narejen pri kinetični energiji primarnega curka elektronov 1000 eV.



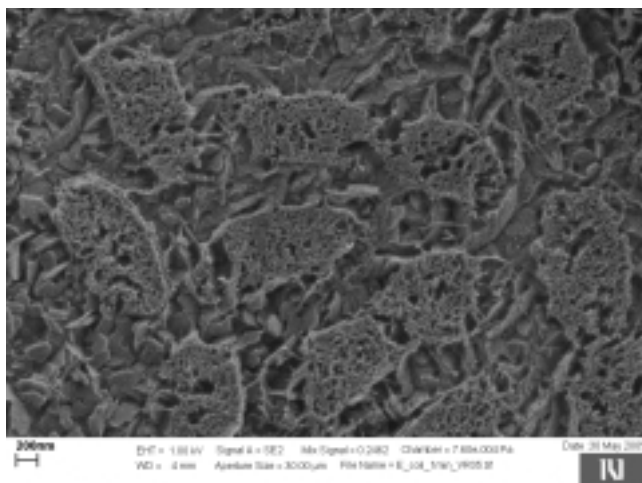
**Slika 6:** Bakterije *Escherichia coli*. Posnetek je bil narejen pri kinetični energiji primarnega curka elektronov 600 eV.

bakterij na površini aluminijeve folije, smo le-to pred nanosom dobro aktivirali. Odlično aktivacijo površine folije smo dosegli s kratkotrajno izpostavo nizkotlačni kisikovi plazmi. Kapljica vode z bakterijami je zaradi tega odlično omočila folijo. Bakterije vrste *Staphylococcus aureus* (ki sicer slovijo po tem, da najrajši tvorijo kroglaste skupke) nam je zato uspelo nanesti v enojnem sloju, kar brez predhodne aktivacije ni mogoče doseči. Bakterije *Staphylococcus aureus* prikazujemo na sliki 3, na sliki 4 pa so iste bakterije pri večji povečavi.

Na sliki 5 so prikazane bakterije *Escherichia coli*. Posnetek je bil narejen pri kinetični energiji primarnega curka elektronov 1000 eV. Opazimo lahko dokaj pravilno obliko bakterije, ni pa opaziti zunanje celične stene, ki je očitno precej prozorna tudi za elektrone s takšno energijo. Za opazovanje stene smo zato izbrali elektrone z najnižjo energijo, ki še omogoča kakovostne posnetke. Na sliki 6 je bakterija *Escherichia*



**Slika 7:** Bakterije *Escherichia coli* po dolgotrajni izpostavi vakuumu



Slika 8: Bakterije *Escherichia coli* po izpostavi kisikovi plazmi

*coli*, posneta pri energiji 600 eV. Na tem posnetku prepoznano zunanjo steno kot tanek prstan okoli bakterije. Debelina stene je okoli 50 nm.

Preiskovali smo tudi vpliv vakuumu na lastnosti bakterije *Escherichia coli*. Znano je, da večina bakterij preživi kratkotrajno izpostavo vakuumu, dolgotrajna izpostava pa je za bakterije škodljiva. Izbrane vzorce smo namestili v vakuumski sistem, ga izčrpali do končnega tlaka (okoli 1 Pa) in pustili v vakuumu 20 h. Bakterije, ki so bile izpostavljene takšnim okoliščinam, so prikazane na sliki 7. Opazimo lahko, da so bakterije izgubile svojo prvotno obliko – postale so vbočene. Iz tega lahko sklepamo, da bakterije te vrste slabo prenašajo dolgotrajno izpostavo vakuumu. Celična membrana očitno ne zmore zadržati vode v citoplazmi. Voda počasi difundira na površino membrane, kjer zaradi nizkega tlaka v okolici odpari. Posledica je padec tlaka v notranjosti bakterije, kar povzroči vbočenje celične membrane.

Bakterije vrste *Escherichia coli* smo izpostavili delovanju nizkotlačne šibkoionizirane hladne kisikove plazme. Takšna plazma bi lahko bila koristna pri sterilizaciji različnih podlag, za katere klasični postopki sterilizacije niso primerni. Gre predvsem za biokompatibilne podlage za gojenje organskih tkiv in za različne vsadke (na primer umetne žile), ki ne prenesejo ogrevanja in sterilizacije s toksičnimi snovmi. Podlage z bakterijami smo izpostavili plazmi z gostoto nevtralnih kisikovih atomov okoli  $5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  za eno minuto. Fotografija bakterij po plazemski obdelavi je prikazana na sliki 8. Kisikova plazma je očitno primeren medij za uničevanje bakterij *Escherichia coli*. Vse, kar je ostalo od bakterije po

plazemski obdelavi, je ostanek celične membrane. Kot smo že omenili, je le-ta sestavljena iz kemijsko zelo odpornih snovi. Kisikovi radikali selektivno jedkajo membrano, dokler ne postane dovolj tanka in zato prepustna za citoplazmo. Citoplazma odhlapi iz bakterije, tako da na površini podlage ostane le še močno poškodovana celična membrana. Z dolgotrajnejšo plazemsko obdelavo bi verjetno odstranili tudi te ostanke.

## 5 SKLEP

Preiskovali smo značilnosti nekaterih bakterij. Površino bakterij smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom s poljsko emisijo elektronov (FE-SEM, Supra 35 VP, Carl Zeiss, Oberkochen, Nemčija). Ugotovili smo, da je tovrsten mikroskop zelo primeren za opazovanje bakterij. Nasprotno od klasičnih elektronskih mikroskopov ima naša naprava naslednje prednosti:

- Vzorcev ni treba prekriti z električno prevodno plastjo.
- Energijo primarnega curka elektronov je mogoče znižati do 600 eV, ne da bi se bistveno spremenila ločljivost mikroskopa.
- S spreminjanjem energije primarnega curka elektronov je mogoče opazovati tudi zelo tanke ovojnice, ki so sicer praktično prozorne za hitre elektrone.

## Zahvala

Ta članek je rezultat skupnega dela slovenskih in črnogorskih raziskovalcev v okviru projekta BI-SCG/04-05-št. 28: Plazemska sterilizacija mikroorganizmov, v okviru SLO-CG znanstveno-tehničnega sodelovanja.

## Literatura

- <sup>1</sup>Krebs M. C., Becasse P., Verjat D., Darbot J.C, Int. J. Pharm. 160 (1998), 75–81
- <sup>2</sup>Mozetič M., Mozetič T. and Panjan P., Vakuunist 21: 10–12 (2001)
- <sup>3</sup>Vesel A. and Mozetič M., Vakuunist 23 (2003), 9–14
- <sup>4</sup>Bar W, de Bar GM, Naumann A, Rusch-Gerdes S, American Journal of Infection Control 29 (2001) 5, 306–311
- <sup>5</sup>Moisan M, Barbeau J, Moreau S, Pelletier J, Tabrizian M, Yahia LH, Int. J. Pharm. 226 (2001) 1–2, 1–21
- <sup>6</sup>Ferreira SD, Dernell WS, Powers BE, Schochet RA, Kuntz CA, Withrow SJ, Wilkins RM, Clinical Orthopaedics and Related Research 388 (2001), 233–239
- <sup>7</sup>Moisan M, Barbeau J, Pelletier J, Vide-Science Technique et Applications 56 (2001) 299, 15–28

# PRIPRAVA TRDNEGA ELEKTROLITA ZA GORIVNE CELICE V OBLIKI TANKE PLASTI IN NJEGOVE LASTNOSTI

Darja Kek Merl, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Odsek za tanke plasti in površine, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Enosmerno reaktivno naprševanje smo uporabili za pripravo 4–8  $\mu\text{m}$  debele plasti elektrolita  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}$  (YSZ). Za podlago smo uporabili anodni kermetni material NiO-YSZ. Strukturne in mikrostrukturne lastnosti plasti smo ugotovili z rentgensko difrakcijo in elektronsko mikroskopijo. Po nanosu in sintranju katode smo gorivno celico preskusili z impedančno spektroskopijo in merjenjem napetosti pri dani tokovni obremenitvi. Pri temperaturi 790  $^{\circ}\text{C}$  in napetosti 700 mV smo dosegli gostoto toka okoli 550  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , preračunano na gostoto moči je to 0,4  $\text{W}/\text{cm}^2$ .

## Preparation and characterisation of the thin films solid electrolyte for fuel cells

### ABSTRACT

Yttria-stabilised zirconia (YSZ) electrolyte films for solid oxide fuel cell (SOFC) applications were prepared by reactive DC-sputtering. The films of 4–8  $\mu\text{m}$  in thickness were deposited onto NiO/YSZ composite electrode. Structure and crystalline properties of the thin film was determined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. After deposition of a cathode the electrochemical properties of such a fuel cell were tested by impedance spectroscopy and current-voltage curves. The fuel cell gave a power density of 0.4  $\text{W}/\text{cm}^2$  at 700 mV and 790  $^{\circ}\text{C}$ . The gas composition was varied to distinguish the electrochemical processes of the anode and cathode in the impedance spectra.

## 1 PREDSTAVITEV

Trdni ionski prevodniki, kot sta npr. z itrijem dopirani  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) in z gadolinijem dopirani  $\text{CeO}_2$ , so perspektivni materiali za elektrolit v visokotemperaturnih gorivnih celicah, t. i. SOFC (solid oxide fuel cells). Znižanje delovne temperature s sedanjih 1000  $^{\circ}\text{C}$  na 800  $^{\circ}\text{C}$  in nižje je sedaj najbolj aktualna tema raziskav na tem področju. Znižanje delovne temperature gorivnih celic ima kar nekaj prednosti: nižjo korozijsko obrabo vseh celičnih komponent in možnost uporabe cenejših kovinskih materialov. Da bi dosegli enako ali celo boljše učinkovitost gorivnih celic, je treba zmanjšati izgube, ki nastanejo zaradi: a) višje upornosti reakcije na faznih mejah anoda/elektrolit in katoda/elektrolit in b) višje ohmske upornosti elektrolita med elektrodama. Reakcije na faznih mejah je možno izboljšati z uporabo novih elektrodnih materialov in optimiranjem konstrukcije elektrod, kot npr. poroznosti in specifične površine. Upornost elektrolita med elektrodama lahko zmanjšamo na dva osnovna načina: s pripravo elektrolita z izboljšano specifično prevodnostjo (npr. z Gd dopiran  $\text{CeO}_2$  namesto z Y dopiran YSZ) ali pa z izboljšanjem geometrijskih parametrov obstoječega tipa elektrolita.

Ena od možnosti za znižanje ohmske upornosti elektrolita je manjša debelina. Pri delovni temperaturi 1000  $^{\circ}\text{C}$  je debelina elektrolita YSZ okoli 100  $\mu\text{m}$ , pri 800  $^{\circ}\text{C}$  pa mora biti 10  $\mu\text{m}$ , pri delovni temperaturi pribl. 650  $^{\circ}\text{C}$  pa naj bi bila debelina istega elektrolita 1–2  $\mu\text{m}$  <sup>(1)</sup>. Tako tanko plast lahko nanesemo na elektrodno podlago z ustrežno tehniko nanašanja npr. z reaktivnim naprševanjem <sup>(2–4)</sup> ali s pulznim laserskim naprševanjem <sup>(5)</sup>.

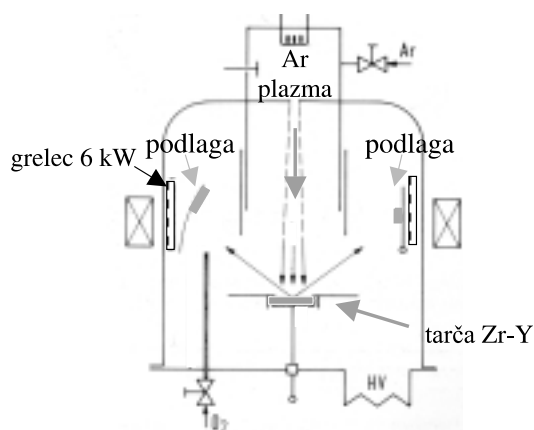
V prispevku opisujemo princip delovanja obeh omenjenih tehnik pri pripravi trdnega elektrolita za visokotemperaturne gorivne celice. Enosmerno reaktivno naprševanje smo uporabili za pripravo 4–8  $\mu\text{m}$  debele plasti elektrolita YSZ. Kot podlago smo uporabili anodni kermetni material NiO-YSZ. Strukturne lastnosti plasti elektrolita YSZ smo ugotovili z rentgensko difrakcijo ter vrstično in tunelsko elektronske mikroskopijo. Impedančno spektroskopijo smo uporabili za določitev ionske prevodnosti elektrolita. Po nanosu in sintranju katode smo testirali gorivno celico z impedančno spektroskopijo in merjenjem napetosti pri dani tokovni obremenitvi.

## 2 EKSPERIMENTALNI PODATKI

### 2.1 Enosmerno reaktivno naprševanje v napravi s termoionskim lokom

Naprševanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Za naprševanje potrebujemo dober vakuum ( $<10^{-5}$  mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma manjši od  $10^{-3}$  mbar. Plazemski lok se oblikuje med katodo, ki je izvir elektronov (tantalova žareča nitka), in anodo. Med anodo, ki ima obliko obroča in obkroža tarčo, ter katodo je napetost okrog 45 V, tok loka pa je okrog 70 A. Na tarčo pritismo visoko negativno napetost (okrog –1700 V), s katero pospešimo argonove ione proti tarči. Ioni razpršujejo tarčo in razpršeni atomi se kondenzirajo na podlagah. V posodo po potrebi uvajamo reaktivni plin (npr. kisik). Podlage so pritrjene na planetnih nosilcih, ki se vrtijo po obodu posode. Plazemski lok se oblikuje v osi vakuumske posode. Fokusiramo ga z magnetnim poljem iz tuljave. Atomi in ioni uparjenega materiala imajo relativno veliko energijo (1–10 eV), zato je adhezija plasti na podlage dobra. Napršujemo lahko





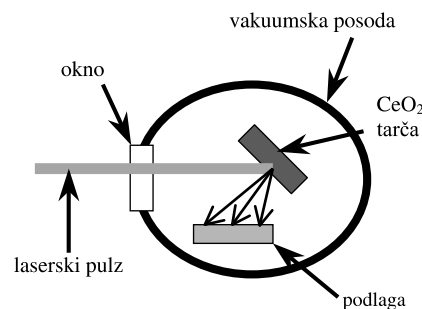
**Slika 1:** Shema naprave za reaktivno nprševanje

vse vrste materialov: čiste elemente, zlitine in spojine. Če npršujemo v reaktivni atmosferi, se reaktivni plin (npr. kisik) aktivira v plazmi in se kot oksidni ion vgradi v rastočo plast na podlagi.

Shema naprave za nanašanje tankih plasti z reaktivnim nprševanjem je prikazana na sliki 1 (Sputron, Balzers). Osnovni tlak v vakuumski posodi je bil nižji od  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, medtem ko je bil tlak argona med nanašanjem  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar. Za pripravo plasti YSZ smo uporabili kovinsko tarčo ZrY (atomska deleža 80:20 %). Anodne podlage (NiO-YSZ) velikosti  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  in  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  smo segreti na temperaturo  $500\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ , delni tlak reaktivnega plina kisika pa je bil od  $0,65 \cdot 10^{-4}$  mbar do  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar. Hitrost nanašanja plasti je bila približno  $1,5 \text{ } \mu\text{m/h}$ , pri gostoti moči  $60 \text{ W/cm}^2$  na tarčo in razdalji med podlago in tarčo  $200 \text{ mm}$ .

## 2.2 Pulzni laser

Bistvo postopka nanašanja tankih plasti z laserjem je odnašanje materiala tarče s pulzom kratkovalovne laserske svetlobe. Ko na tarčo fokusiramo pulz takšne kratkovalovne laserske svetlobe, se le-ta absorbira. Koeficient absorpcije materiala tarče in presek za vzbujanje atomov uparjenega materiala sta zelo odvisna od valovne dolžine svetlobe. Ultravijolično sevanje ekscimerskega laserja se absorbira v vrhnji plasti tarče (do približno  $100 \text{ nm}$ ). Absorbirana energija povzroči hitro segrevanje ( $10^8 \text{ K/s}$ ) majhnega področja tarče do temperature več tisoč stopinj Celzija, medtem ko področje pod njim ostane na sobni temperaturi. Takšno neravnotežno segrevanje povzroči izbruh uparjenega materiala. Na mestu, ki ga zadane laserska svetloba z gostoto energijskega toka  $1 \text{ J/cm}^2$ , tlak v materialu naraste do  $100 \text{ bar}$ . Nad površino tarče se oblikuje svetleč oblak par, plazme, ki je sestavljena iz nevtralnih atomov in različnih ionskih in nevtralnih delcev materiala tarče, ki se kondenzirajo na podlagi



**Slika 2:** Shema naprave za nanašanje plasti s pulznim laserjem

in tvorijo tanko plast. Nanašanje poteka praviloma v visokem vakuumu.

Shema naprave za nanašanje tankih plasti z laserjem je prikazana na sliki 2. Izvir laserske svetlobe je ekscimerski (ArF-193 nm, KrF-248 nm, XeCl-308 nm) ali laser Nd-YAG (1064 nm), ki delujeta v pulzih ( $5\text{--}20 \text{ ns}$ ,  $5 \text{ Hz}$ ) z energijo približno  $0,1\text{--}1 \text{ J/pulz}$ . Tarča in nosilec podlag se nahajata v vakuumskem sistemu, ki ima okno, prepustno za izbrano lasersko svetlobo. Za ekscimerski laser ArF je to kremenovo steklo. Z notranje strani okna dovajamo kisik ali argon, da preprečimo nanos plasti na steklo. Med nanašanjem se tarča praviloma vrti, da preprečimo spremembo njene sestave zaradi lokalnega pregretja. S skeniranjem laserskega žarka in vrtenjem tarče dosežemo, da se le-ta porablja enakomerno in da ima plast na podlagi čim bolj enakomerno debelino. Značilna razdalja med podlago in tarčo je  $2\text{--}5 \text{ cm}$ .

## 2.3 Rast in struktura tanke plasti

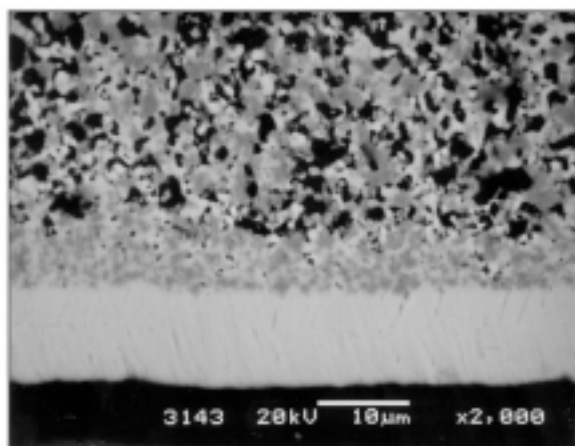
Formiranje tanke plasti se prične, ko delci dosežejo podlago. V osnovi za obe tehniki velja, da je dejanski mehanizem zelo odvisen od razmer, ki jih imamo v vakuumskem sistemu, fizikalno-kemijskih lastnosti materiala, ki ga nanašamo, lastnosti podlage, gostote plazme oz. moči laserskega žarka in temperature podlage.

Teoretične in eksperimentalne raziskave so pokazale, da obstaja neposredna povezava med eksperimentalnimi razmerami (gostota plazemskega toka, energija delcev, temperatura podlage, delni tlak kisika) in nekaterimi lastnostmi plasti (debelina, adhezija, struktura in stehiometrija). Temperatura podlage je pomemben parameter, s katerim lahko kontroliramo tako kristalno strukturo plasti kot tudi njeno sestavo.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Strukturne lastnosti

S tunelsko mikroskopijo in vrstično elektronsko mikroskopijo smo določili morfologijo in debelino tanke plasti. Na sliki 3 je prikazan prerez med podlago in tanko plastjo. Sliko lahko razdelimo na tri dele: a)



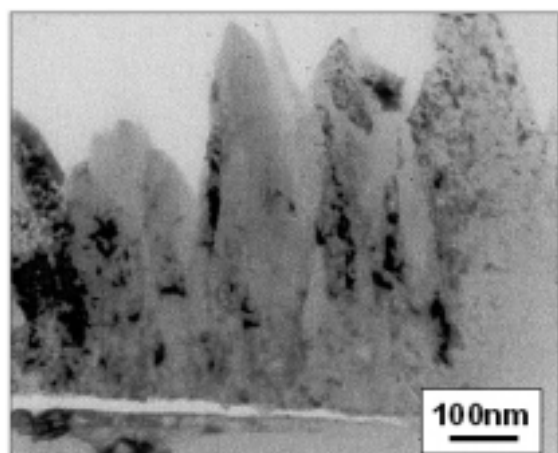
Slika 3: SEM-posnetek prereza podlaga/YSZ

na zelo porozno strukturo anodnega materiala, b) na t. i. gostejšo funkcionalno plast NiO-YSZ in c) na gosto plast elektrolita YSZ. Podrobnejša analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom je pokazala stebričasto strukturo plasti elektrolita (slika 4). Na anodni podlagi v bližini elektrolita je pri nanosu do delne redukcije zrn NiO. Kisikovi atomi so potovali proti plasti elektrolita. Pri manjšem tlaku reaktivnega plina kisika v vakuumski posodi je nastala podstehiometrijska plast elektrolita.

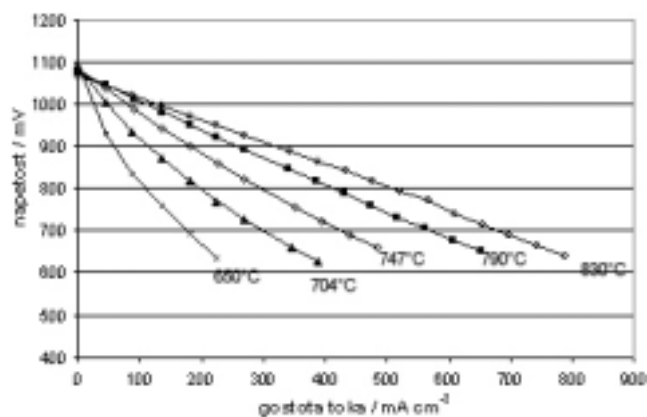
Kristalna struktura elektrolita je bila ugotovljena z rentgensko difrakcijo. Nanesena tanka plast YSZ-elektrolita ima kubično strukturo, najdemo pa tudi sledi tetragonalne faze, ki nastane najverjetneje zaradi nestehiometričnosti. Po kasnejšem sintranju elektrolita na zraku pri 900 °C je bila najdena izključno kubična kristalna struktura elektrolita YSZ.

### 3.2 Elektrokemijske lastnosti

Prevodnost trdnega elektrolita smo določili z impedančno spektroskopijo v temperaturnem območju med 600 °C in 850 °C. Specifične prevodnosti pri 600



Slika 4: TEM-posnetek elektrolita YSZ



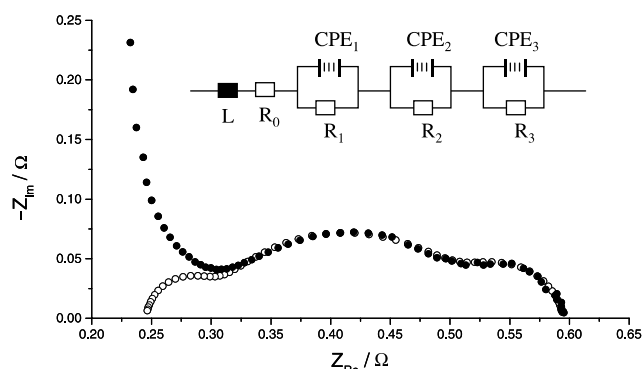
Slika 5: Meritve napetosti pri tokovni obremenitvi gorivne celice

°C so bile med 0,5 in 1,7 mS/cm. Vrednosti so nekoliko nižje, kot so podatki v literaturi. Vzrok je verjetno v neidealnem kontaktu na meji med elektrolitom in merjeno elektrodo, kar je natančneje podano v literaturi.

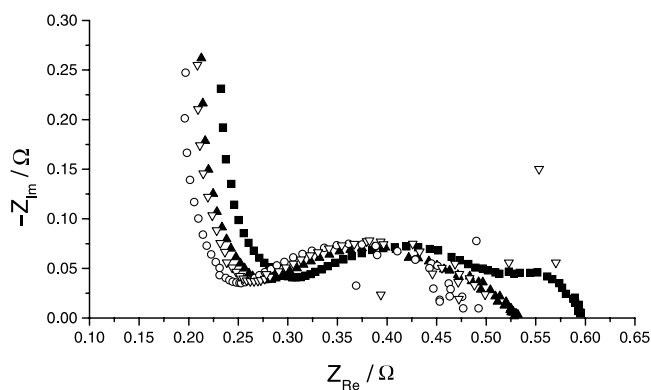
Po nanosu katodnega materiala na omenjeni sistem anoda/elektrolit smo preskusili elektrokemijske lastnosti celotne gorivne celice. Na sliki 5 so prikazane meritve napetosti, pri tokovni obremenitvi gorivne celice pri različnih temperaturah. Krivulje so skoraj linearne pri temperaturah nad 750 °C, kjer prevladujejo ohmske izgube. Pri temperaturi pod 750 °C pa prevladujejo neohmske izgube, kot so: aktivacijska polarizacija, transport reaktivnih plinov na reaktivna mesta ipd. Pri temperaturi 790 °C in napetosti 700 mV smo dosegli zadovoljivo gostoto toka okoli 550 mA/cm<sup>2</sup>, preračunano na gostoto moči 0,4 W/cm<sup>2</sup>.

Značilni impedančni spekter pri napetosti odprtih sponk prikazuje slika 6. Potem ko smo izločili vpliv indukcije, ki nastane zaradi eksperimentalne postavitve (dolžina kablov itd), je impedančni spekter sestavljen iz treh polkrogov.

S spreminjanjem parametrov, kot sta pretok plinov ali koncentracija vode, lahko sklepamo, kateri izmed



Slika 6: Impedančni odziv gorivne celice pri 790 °C. Zapolnjeni znaki predstavljajo meritev, prazni pa prilagojene vrednosti po prikazani nadomestni shemi in izločitvi vpliva indukcije na meritev.



Slika 7: Impedančni odzivi gorivne celice z različno vsebnostjo vode (3 %, 15 %, 30 % in 45 %) na anodni strani gorivne celice pri 790 °C in napetosti odprtih sponk. Večja kot je vsebnost vode, bolj se odziv pomika proti levi strani grafa.

polkrogov pomeni reakcije na anodni ali katodni strani. Na sliki 7 so prikazani impedančni spektri pri 790 °C pri napetosti odprtih sponk. Pri tem smo na anodni strani spreminjali vsebnost vode, kjer dovajamo gorivo  $H_2$ . Opazimo močno odvisnost v nizkofrekvenčnem delu spektra. Ti rezultati nakazujejo, da nizkofrekvenčni odziv lahko pripišemo dogajanju na anodni strani gorivne celice.

Izmerjeni so bili tudi impedančni odzivi gorivne celice, kjer smo spreminjali delni tlak kisika na katodni strani gorivne celice. Srednjefrekvenčni polkrog močno naraste z znižanjem delnega tlaka kisika. Posledično lahko proces pripišemo reakciji na katodni strani gorivne celice.

Povezava med visokofrekvenčnim polkrogom in katerikoli procesom v gorivni celici pa ni jasna. Ker upornost pada z naraščajočo koncentracijo vode, lahko privzamemo, da je tudi ta proces povezan z reakcijo na

anodni strani. Za razjasnitev tega problema so potrebne nadaljnje raziskave.

#### 4 SKLEP

S postopkom vakuumskega naprševanja smo pripravili 4-8  $\mu m$  debelo plast z itrijem stabiliziranega  $ZrO_2$ , ki se najpogosteje uporablja kot elektrolit za visokotemperaturne gorivne celice. Nanesena tanka plast elektrolita YSZ ima pretežno kubično kristalno strukturo, najdemo pa tudi sledi tetragonalne faze. Mikroskopska analiza je pokazala, da ima plast stebričasto strukturo, ki pa je vseeno za plin dovolj neprepustna za pripravo celotne gorivne celice in njeno elektrokemijsko preskušanje.

Pri temperaturi 790 °C in napetosti 700 mV smo dosegli zadovoljivo gostoto toka okoli 550 mA/cm<sup>2</sup>, preračunano na gostoto moči je to 0,4 W/cm<sup>2</sup>. Impedančni odziv je sestavljen iz treh polkrogov. S spreminjanjem eksperimentalnih parametrov smo določili povezavo med odzivom in procesom na katodni in anodni strani.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>B. C. H. Steele, Proc. 1<sup>st</sup> Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ured U. Bossel, **1** (1994), 375
- <sup>2</sup>J. Will, A. Mittendorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler; Solid State Ionics **131** (2000), 79
- <sup>3</sup>P. K. Skrivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, Proc. 2<sup>nd</sup> Eur. SOFC Forum (B. Thorstensen, Ed.) Eur. Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Švica, 1996, 761
- <sup>4</sup>D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik; J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001), 1861
- <sup>5</sup>J. Lappalainen, D. Kek, H. L. Tuller, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004), 1459

# ZGODNJE RAZISKOVANJE VAKUUMA V SREDNJI EVROPI IN MED SLOVENCMI

## Cauchyjeve goriške teorije vakuuma ob 60-letnici Balzera, 155-letnici Leybolda in Heraeusa

Stanislav Južnič

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

### POVZETEK

Obravnavamo razvoj prvih vakuumskih podjetij Leybold in Heraeus v nemškem delu srednje Evrope. Njun razcvet je sledil najpomembnejšim dosežkom v raziskovanju teorije vakuuma, etra in optike barv tankih kovinskih plasti na obrobju srednjeevropskih slovenskih dežel, ki jih je Cauchy pisal v Gorici med letoma 1836 in 1838. Prvič v zgodovinospisju opisujemo goriško obdobje slovitega fizika in matematika Cauchyja. Posebno pozornost posvečamo Cauchyjevemu raziskovanju vakuuma ob iskanju primerne teorije etra, ki bi pravilno napovedovala rezultate optičnih poskusov. V letošnjem letu fizike dokazujemo, da je bil prav Cauchy največji fizik in matematik, kar jih je službovalo med Slovenci. Teorijo Cauchyja in uspehe zgodnjih proizvajalcev vakuumске tehnike povezujemo s poznejšim napredkom sodobnih srednjeevropskih vakuumskih tehnologij od Balzera do sodobnih slovenskih dosežkov.

### Early Vacuum Research in Middle Europe and among Slovenians

#### ABSTRACT

The early development of vacuum enterprises Leybold and Heraeus in German part of the Middle Europe is discussed. Their success followed the most important achievements in the research of the vacuum theory at the border of Slovene Middle European lands that Cauchy accomplished in Gorica in the years 1836-1838. By using French and Italian archive sources we describe Cauchy's life and work in Gorica for the first time in historiography. We discuss the main Cauchy's scientific collaborators in Prague, Vienna, Graz, Ljubljana, and Gorica. Cauchy's work considerably influenced the later development of Middle European vacuum research from Balzers to modern Slovene inventions.

## 1 UVOD

Takoj po pomladi narodov 1848 sta kot gobi po dežju zrasli dve veliki srednjeevropski vakuumski podjetji družin Leybold in Heraeus. Zgodba je seveda dobro znana in jo bomo tu predvsem povzeli in polepšali. Malokdo pa ve, da je le nekaj let prej eden največjih fizikov in matematikov v tedaj še skoraj naši Gorici zasnoval teorije vakuuma, etra in optike tankih kovinskih plasti, ki so kmalu še zlasti prišle prav tako Leyboldu kot Heraeusu. Tu pa se začinja naša pripoved ...

## 2 HERAEUS

Dne 1. 4. 1851, vendar brez prvoaprilske šale, je Wilhelm Carl Heraeus (\* 6. 3. 1827 Hanau; † 1904) prevzel očetovo podjetje "Zum weissen Einhorn" v mestecu Hanau v državici Hessen, vzhodno od Frankfurta na Majni. Ta lekarna je meščane Hanaua

oskrbovala s potrebnimi in manj nujnimi zdravili že od 4. 4. 1660, vseskozi v lasti družine Heraeus.

Mladi Wilhelm se je lotil dela resno in kmalu so po celi Evropi zaslovene njegove farmacevtske in kemijske priprave ter čisti rubidij in cezij. Pridno je sodeloval z lokalnimi zlatarji v domačem Hanauu, še posebej pri uporabi tedaj še dokaj nove platine. Ta kovina se topi komaj pri 1769 °C; tolikšnih temperatur pred Heraeusom še niso znali obvladovati; zato so platino kovali razžarjeno do belega, kar so zmogli le najboljši mojstri v Parizu in Londonu. Heraeus je leta 1856, leto dni pred Cauchyjevo smrtjo, popolnoma obrnil razmerja moči, saj se mu je posrečilo staliti dva kilograma platine v ognju kisika in vodika. Tako je Heraeus kmalu po vsem svetu ustanavljal zlatarne, proizvodnjo zobozdravniških pripomočkov in kemijske tovarne. Srebrni nasmeh platinastih umetnih zob je postal moda, na katero so množično padali pripadniki nasprotnega spola na obeh straneh. Kmalu je Heraeus med prvimi proizvajal še čisti rubidij in cezij.

Seveda se ni dalo brez politike, in bogati Wilhelm Carl Heraeus je sledil nemški tradiciji Guerickeja v Magdeburgu in Heveliusa v Gdanskju; še sam se je dal izbrati za županovega namestnika v mestu Hanau. Seveda zaradi tega ni postal nič bolj siromašen.

Največji izum vseh Heraeusov pa je bil seveda družinsko podjetje. Tako si je Wilhelm Carl Heraeus



Slika 1: Portret Wilhelma Carla Heraeusa (\* 6. 3. 1827 Hanau; † 1904)

znal prav lepo vzgojiti sinova dr. Wilhelma Heraeusa in Heinricha Heraeusa, da sta uspešno prevzela njegove posle leta 1889, ob stoletnici Cauchyjevega rojstva. Leta 1896 sta morala podjetje za taljenje platine s štiridesetimi uslužbenci zaradi hitre rasti proizvodnje preseliti na obrobje mesta Hanau, saj sta vsako leto proizvajala že okoli tone te dragocene kovine. Heraeus je postal glavni dobavitelj platine za prve keramične barve, elektrokemično industrijo in tovarne plastike; pred prvo svetovno vojno se je še posebej izkazal pri katalizi za proizvajanje dušikove kisline.

Dr. Wilhelm in Heinrich Heraeus sta znala v svoje podjetje pritegniti še sošolca dr. Richarda Kücha; le-ta je s svojimi izumi in neposrednimi stiki s svetom znanosti zasnoval zvezo med proizvodnjo in raziskovanjem v tovarni Heraeus. Tako je sledil Edisonovemu ameriškemu zgledu. Küch je razvil prve platina-rodijeve grelce za plavže in leta 1889 proces za izdelavo kremenovega stekla visoke čistosti, ki je postal temelj leta 1912 ustanovljenega hčerinskega podjetja *Heraeus Quarzglas GmbH*. V 1960-ih letih je Küchovo delo nadaljeval direktor Heraeusa dr. Heinrich Mohn.

Leta 1904 je Küch odkril močno zelenkasto svetlobo živosrebrnih par v katodnih elektronkah. Iznajdljivi Nemci iz Heraeusa so s pomočjo *Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft* takoj ustanovili podjetje *Quarzlampengesellschaft mbH*, ki je proizvajalo kremenove žarnice *Original Hanau* za umetno sončenje. Vsi Nemci obeh spolov, ki so kaj dali nase, so prenehali laziti po hribih in so si primerno barvo polti hitreje in manj naporno pridobivali pod prijetno svetlobo Küchovih izumov. Do Hitlerjevega prevzema oblasti tekmecev na tem področju tako rekoč ni bilo; Heraeus je ostal močan celo na sodobnem trgu UV- in IR-svetil.

Küch se je kljub kuharskemu priimku izkazal s številnimi znanstvenimi dosežki. Prvi je uporabljal platino in rodij za termoelemente in termometre ter tako utemeljil sodobno prestižno Heraeusovo merilno tehniko.

V desetletju pred prvo svetovno vojno je Wilhelm Julius Paul Rohn začel za Heraeus komercialno razvijati vakuumsko taljenje v velikih talilnih pečeh. Leta 1913 so pri Heraeusu proizvedli prve vakuumske zlitine. Leta 1917 je Rohn talil nikljeve zlitine z Joulovo toploto in po letu preizkušanja postopek patentiral. Leta 1921 je pri Heraeusu uporabljal nizkofrekvenčno vakuumsko talilno peč z maso 300 kg. Tri leta pozneje je ob bližajoči se gospodarski krizi opisal pridobivanje čistega kroma z redukcijo oksida v vodik. Leta 1928 je uporabil 4-tonski izvir z močjo 350 kW za ulivanje 2-tonskih ingotov. Proizvajal je

predvsem materiale za termočlene in zlitine za uporovno gretje.

Rohn je leta 1929 sestavil napravo za taljenje večjih kosov kovine pri tlaku od 30 do 70 mbar. Z dodajanjem železovega oksida ali kromove rude je znižal odstotek ogljika v staljenem ferokromu z 1 % do 3 % na 0,04 %. V desetletju pred Hitlerjevim prevzemom oblasti je Heraeus dobil skupno 84 nemških in 101 tuj patent za Rohnove in druge tehnološke inovacije. Vendar je pod nacisti Heraeus svoje vakuumske talilnice večinoma prodal Siemensu, ostanek pa je razprodal leta 1948. Ta vakuumska veja proizvodnje se je, žal, pač preveč razlikovala od siceršnje naravnosti podjetja.

V času ekonomske krize po prvi svetovni vojni je vodenje prevzela že tretja generacija družine Heraeus. Leta 1925 je k podjetju pristopil dr. Wilhelm Heinrich Heraeus, pet let pozneje pa še njegov bratranec dr. Reinhard Heraeus. Med letoma 1927 in 1965 je bil direktor podjetja dr. Wilhelm Heinrich Heraeus, dr. Reinhard Heraeus pa je enako dolžnost opravljal od leta 1931 do leta 1970 in skrbel za preverjanje tehnologije ter uporabo novih fizikalnih odkritij v podjetju. Wilhelm je skupaj z ženo ustanovil fundacijo Wilhelm in Else Heraeus za promocijo fizike v državi. Pod Reinhardovim vodstvom je podjetje začelo leta 1930 razvijati visokovakuumske naparevalne tehnologije; prve zobozdravstvene spojine je proizvedlo že pod Hitlerjem leta 1934. Seveda je cena platine močno nihala, saj je bil glavni dobavitelj pod Stalinovim režimom politično močno nestabilna Sovjetska zveza. Ob začetku druge svetovne vojne je za Heraeus delalo že tisoč ljudi; seveda so zavezniki njegove proizvodne zmogljivosti leta 1944 in 1945 povsem stolkli kot eno glavnih opor nacističnega režima. Nemški industrijski mogotci pač slej ko prej niso imeli pomislekov pri izbiri naročnikov, če so le-ti spodobno plačevali.

V 1950-ih letih si je Heraeus z ameriško pomočjo, ki je kot po navadi sledila ameriškim bombam, znova opomogel s proizvodnjo obločnic in katodnih elektronk. Ta kruta ameriška taktika je obenem delovala v Italiji, danes pa ji sledimo predvsem v Iraku; seveda je meščani Dresdena ali Bagdada ne občudujejo preveč.

Od leta 1911 dalje sta Heraeus in Leybod vsak zase razvijala industrijski vakuumski inženiring. Leta 1966 so ustanovili *Heraeus Hochvakuum GmbH*, naslednje leto pa so ga končno le združili z Leyboldom v *Leybold-Heraeus GmbH* in se kmalu usmerili v vakuumske prevleke. Leta 1994 so skupno podjetje preimenovali v *ALD Vacuum Technik GmbH*.

Poskuse z večplastnimi prekritji so delali v ZDA in v Evropi že leta 1938. Prvo tehniško zadovoljivo rešitev je objavil štiridesetletni Max Auwärter z dvoplastnim sistemom leta 1949. Do konca svetovne vojne si je Auwärter priskrbel dovolj slovesa, da je

lahko dne 22. 2. 1946 gladko odpovedal sicer obetavno službo pri Heraeusu. Na povabilo liechtensteinskega kneza Franza Josefa II. je začel v kraju Balzers proizvajati rodijeva zrcala z naparovanjem na osnovi svojega patenta in raziskav, objavljenih leta 1939. Bog ve, kaj bi si Auwärter kot nekdanji ubežnik iz Heraeusa mislil o začaranem krogu, po katerem se je Balzers leta 1995 pridružil Heraeusovi *ALD Vacuum Technik GmbH*, če ne bi prav tisto leto umrl. Srednja Evropa se ni združila le v Bruslju, temveč obenem še ob vakuumski tehniki.

Leta 1983 je dr. Jürgen Heraeus prevzel vodenje podjetja kot četrta generacija slovite družine in podjetje usmeril na azijske trge. Peto generacijo pa še čakamo ...

### 3 LEYBOLD

Nedaleč od Heraeusa je obenem zraslo prav podobno podjetje. Leta 1834 je prišel mladi vaški delavec Ernst Leybold v mesto Köln in se zaposlil kot prodajalec v dobro preskrbljeni trgovini. Simpatičen črnolasec je znal vsakokrat pomežikniti poskočni gospodarjevi ženi, ko starega gospodarja ni bilo doma. Po njegovi smrti jo je seveda veselo poročil. Leta 1850 je trgovec z uvoženim vinom in farmacevtskimi napravami Ernst Friedrich Leybold (\* 7. 11. 1824 Rothenburg na Tauberi; † 10. 2. 1907 Köln) osnoval lastno samostojno podjetje in vanj vključil izdelovanje fizikalnih, kemijskih in lekarniških naprav v Kölnu. Že od leta 1851 je delal poskuse s platino, podobno kot Heraeus. Ta novoodkrita kovina je veliko obetala; o njej je pisal že naš raziskovalec Hacquet. Svoj vzpon k vrhu je Leybold zapečatil 30. 5. 1852, ko se je v Kelmorajnu slavnostno poročil z domačinko Marijo Völker (\* 1. 11. 1830 Köln; † 14. 10. 1890 Köln). Nova pridobitev družinskega življenja je bil dober odsev Leyboldove sveže podjetniške usmeritve v duhu razcveta, ki je sledil pomladi narodov leta 1848 v srednji Evropi.

Že dotlej je Leybold izdeloval medicinska stekla in termometre, sedaj pa se je odločil za razširitev dejavnosti. Podobno kot istočasno njegov tekmeč Heraeus, je še Leybold od lekarniških prešel na znanstvene naprave in uporabo platine. Leta 1866 je Leybold kupil posest Marienburg in tam postavil tovarno porcelana. Desetletje po Cauchyjevi smrti je leta 1867 postavil steklopihaško in mehansko delavnico. To je bil začetek njegove proizvodnje fizikalnih naprav za pouk znanosti in za laboratorije. S koncem Cauchyjevega dela ni le prapor najboljših matematikov in fizikov prišel iz Pariza v Nemčijo, temveč je



**Slika 2:** Portret Ernsta Friedricha Leybolda (\* 7. 11. 1824 Rothenburg na Tauberi; † 10. 2. 1907 Köln)

podobna usoda doletela še uporabno in predvsem vakuumsko znanost.

Leta 1870 je Leybold svoje uspešno in že utečeno podjetje prodal Emilu Schmidtu in Ottu Ladendorffu, ki sta ga preimenovala v "*Leybold's Nachfolger*". Leybold sam pa si je še pred srečanjem z Abrahamom lahko privoščil zasluženi počitek, ki mu je uspešno posvetil skoraj celotno drugo polovico svojega življenja. Njegovo podjetje je kljub prodaji deloma nasledil njegov vnuk z enakim imenom Ernst Friedrich Leybold. Do leta 1931 je podjetje vodil Emilov sin Alfred Schmidt, po njem pa Alfredov zet dr. Manfred Dunkel do leta 1967.

Leybold je v Kölnu zaslovel z izdelovanjem radiometrov, ki so jih radi kupovali celo na slovenskih srednjih šolah. Leta 1890 je podjetje "*Leybold's Nachfolger*" vpeljalo vakuumsko tehniko v proizvodnjo kremenovega stekla. Leto dni pred Leyboldovo smrtjo, leta 1906, so začeli sodelovati z Wolfgangom Gaedejem, ki je za Leybolda razvijal vakuumске črpalko;<sup>1</sup> še posebej molekularno črpalko leta 1911.

Gaede je komaj izdelano vakuumsko črpalko pokazal na 77. srečanju nemških naravoslovcev in zdravnikov v Meranu na spodnjem Tirolskem; pozorno so ga poslušali in se zanimali za možnosti nakupa. Gaedejevo poročilo s srečanja je kmalu prebral kemik Alfred Schmid, sin lastnika strojne trgovine Leyboldovih dedičev. Bil je dobro desetletje starejši od Gaedeja in je takoj zavohal dobro kupčijo. Prav tisti čas je njegovo podjetje potegnilo "ta kratko" pri vakuumskih črpalkah, potem ko so tekmeči dobili licenco za proizvodnjo "Gerykovih črpalk". Zato se je A. Schmidt v mrzlem februarju 1906 s prvim jutranjim

<sup>1</sup> Leybold, 1994, 8

vlakom odpravil v Freiburg na srečanje z obetavnim Gaedejem. Dne 23. 4. 1906 sta podpisala pogodbo in z njo začela štiri desetletja plodnega sodelovanja med znanstvenikom in industrijo. Gaede se je izkazal za izjemno pridobitev.

Že naslednje leto je Leybold opremil Gaedeju laboratorij s strojno trgovino, ki je leta 1912 postal del univerze. Istega leta je Gaede izumil "molekularno" črpalko. Prvih šestdeset črpalk nove vrste je Leybold prodal še istega leta, še petkrat toliko pa do leta 1923, ko je izbruhnila gospodarska kriza. "Molekularne" črpalke so razvijali naslednja tri desetletja in z njimi dosegali  $10^{-7}$  mbar.

Kljub podpori visokega nacističnega veljaka Nobelovca Lenarda so Hitlerjevi oblastniki Gaedeja 30. 6. 1934 vseeno na zelo ponižujoč način spravili ob katedro na univerzi. Da bi vendarle lahko nadaljeval delo, mu je Leybold postavil začasni laboratorij in trgovino v Gaedejevi domači hiši. Kljub prijazni pozornosti se je Gaede leta 1940 skupaj z laboratorijem raje preselil v München, kjer je kmalu po koncu vojne umrl.

Takoj po izvolitvi Hitlerja so pri Leyboldu razvili prve naprševalnike za industrijo. Dve desetletji pozneje smo novosti začeli uporabljati še v Sloveniji. Leta 1957, ob stoletnici Cauchyjeve smrti, so pri Leyboldu na prvi tematski konferenci ustanovili združenje izdelovalcev vakuumskih prevlek, ki šteje danes že tisoč članov.

#### 4 CAUCHY V GORICI

Čas je, da predstavimo raziskovalca na slovenskih tleh, ki bo nastopal na našem izletu v preteklost. Seveda je tu predvsem matematik in fizik Augustin Cauchy, največji med znanstveniki, kar jih je kdaj koli živelo med Slovenci. Delal je v Gorici od 21. 10. 1836 do srede oktobra 1838,<sup>2</sup> torej domala polni dve leti v času začetkov modernega Heraeusa in Leybolda. Ker je Cauchy objavljajl svoja dela skoraj pol stoletja, pripada dobre 4 % Cauchyjevih odkritij njegovemu goriškemu obdobju; to pa nikakor ni malo. Pri tem pač molče predpostavljamo, da je bila Gorica tiste čase vsaj deloma naša. Seveda kaj takega ne bo lahko dokazati, saj se je med petnajst tisoč tedanjimi Goričani le četrtnina hvalila s slovenščino kot svojim občevalnim jezikom. Kako so Goričani govorili doma, o tem statistika žal molči. Še danes seveda vsi po vrsti dobro govorijo po naše, čeprav se večina tega sramuje. Bog ve, če se med Goričani še sam Cauchy ni naučil kakšne slovenske besede; z jeziki namreč ni imel težav, saj se je nekaj let prej kar se da urno dodobra naučil italijanščine za svoja predavanja v Torinu.

Cauchy se je rodil uspešnemu pariškemu meščanu na predvečer francoske revolucije; le-ta je Cauchyjevega očeta Louisa-Françoisa Cauchyja (\* 1760; † 28. 12. 1848) nenadoma spravila ob službo in kruh. Strahotna izkušnja je mladega Augustina zaznamovala veliko bolj kot njegovega očeta ali brate: do konca dni se je z gnusom otepal vseh revolucij in revolucionarjev kot daleč najbolj konzervativen med vsemi pariškimi matematiki. Zibka, ki mu je tekla ob zori francoske revolucije, je v Cauchyju razvila izrazitega protirevolucionarja.

Njegov oče je družino v težkih časih terorja preselil iz podivjanega Pariza v varnejši predmestni Arcueil, kjer je srečaval Bertholeta, Laplacea in še posebno Lagrangea. Cauchy je bil bolehen na pol lačen deček in je raje sedel za knjigo kot tekal za vrstniki – Lagrange je v njem takoj spoznal prihodnjo veličino in zabičal očetu Louisu-Françoisu Cauchyju, naj najprej poskrbi za solidno osnovno izobrazbo sina; šele potem naj mu dovoli brati matematične knjige. Je pač vedel, o čem govori; uspešno matematično in fizikalno raziskovanje pač mora temeljiti na solidni podlagi in razgledanosti.

Leta 1804 je Cauchy začel študirati matematiko po Lagrangeovem nasvetu; naslednje leto se je vpisal na Politehniko in pri Biotovih izpitih zavzel drugo mesto. Z Biotom sta ostala prijatelja še pozneje, čeravno je bil Biot ob Brewsterju zadnji zagovornik Newtonove teorije svetlobnih delcev, ki Cauchyjevim vrstnikom niso več dišali.

Cauchy je poslušal predavanja Lacroixa, de Pronya, Hachetta in analizo Ampèra, ki je s svojo optiko in teorijo vakuuma pozneje močno vplival na Cauchyjevo raziskovanje v Gorici. Po diplomu na Politehniko je Cauchy študiral še na inženirski *École des Ponts et Chaussées*. Podobno številnim drugim pomembnim francoskim znanstvenikom te nenavadne dobe nestrpnih revolucionarjev se je Cauchy prav tako najprej izobrazil za inženirja. Po Napoleonovem drugem in dokončnem padcu je Cauchy uresničil svoje sanje: leta 1816 je postal akademik. Resda je moral burbonski kralj Ludvik XVIII. († 16. 9. 1824), starejši brat Karla X., zato odstaviti slovitega geometra in Napoleonovega privrženca Mongea; toda podarjenemu konju pač ne gre gledati v zobe. Cauchy je položaj sprejel, čeravno so mu številni študentje to zamerili; Mongea so imeli nadvse radi kot ustanovitelja Politehniko. Ob sedemdesetletnem revolucionarju Mongeu so izključili še tri leta mlajšega Lazara Carnota, botra revolucionarnih zmag. Podobnost s sodobnim slovenskim dogajanjem je, seveda, povsem nenamerna.

<sup>2</sup> Belhoste, 1991, 178



**Slika 3:** Akademik Cauchy se prijazno smehlja svoji usodi naproti na francoski znamki, izdani ob stoletnici njegovega rojstva. Okoli njega so drugi pomembni znanstveniki in izumitelji njegovega časa: Benjamin Franklin (\* 1706; † 1790), Karl Linné (\* 1707; † 1778), Ruđer Bošković (\* 1711; † 1787), Žiga Zois (\* 1747; † 1819), Jurij Vega (\* 1754; † 1802), Johann Carl Friedrich Gauss (\* 1777; † 1855), Charles Babbage (\* 1792; † 1871), Janez Puhar (\* 1814; † 1864), Werner von Siemens (\* 1816; † 1892), Sebastian Kneip (\* 1821; † 1897), Louis Pasteur (\* 1822; † 1895), Ferdinand von Mueller (\* 1825; † 1896), Marcelin Berthelot (\* 1827; † 1907), Heinrich von Stephan (\* 1831; † 1897), Alfred Nobel (\* 1833; † 1896), Jožef Stefan (\* 1835; † 1893), Robert Koch (\* 1843; † 1910), zoolog Spiridon Brusina (\* 1845; † 1908), geolog Gjuro Pilar (\* 1846; † 1893), Janez Puch (\* 1862; † 1914), Nikola Tesla (\* 1856; † 1943), Rudolf Diesel (\* 1858; † 1913).

Leta 1817 se je Biot odpravil na Škotsko; Cauchy je prevzel njegov položaj na *Collège de France*. Cauchy ni bil v dobrih odnosih s Ponceletom in drugimi raziskovalci, saj je podpiral jezuite proti pariškim akademikom. Pariški jezuiti so ta čas imeli celo nekaj prvorazrednih matematikov, med njimi predvsem Cauchyjevega prijatelja Moignoja, ki je sicer izstopil iz Družbe zaradi dolgov, nastalih kljub njegovi in Cauchyjevi dolgotrajni podpori izuma železniškega motorja markiza Achilla de Jouffroyja. Cauchy je pohvalno ocenil izum v poročilih pariški akademiji z dne 2. 11. 1840, 12. 6. 1843 in 3. 8. 1846.<sup>3</sup> Cauchy se je za probleme javnega prevoza zanimal že med svojimi popotovanji po Evropi, ko je 19. 10. 1832 pariškim akademikom predlagal izboljšave. Tistega leta je v Franciji stekel prvi vlak z vakuumskim parnim strojem; v Trst se je pripeljal podoben dunajski vlak šele v letu Cauchyjeve smrti.<sup>4</sup>

Achillov oče markiz Claude de Jouffroy d'Abbans (\* 1751; † 1832) je že leta 1775 opisoval parnike in jih preizkusil na reki Doubs ob švicarsko-francoski meji

leta 1776 in na reki Saône leta 1780 še pred posrečenimi poskusi ameriškega inženirja Roberta Fultona (\* 1765; † 1815) v Lyonu in na Seni. Takoj po vrnitvi iz Gorice v Pariz je Cauchy, gotovo hud zaradi dolgotrajnega večdnevnega potovanja v kočiji in s počasnimi plovili, pohvalno opisal uporabo vakuuma v Achillovem parnem stroju za pogon ladje. Achille je sestavil pogonsko kolo na repu ladje z lopaticami podobnimi dvojnimi labodjimi plavutmi in poskrbel za boljše izgorevanje v vakuumskem prostoru parnega stroja med preizkusno vožnjo, na katero je povabil tudi Cauchyja.<sup>5</sup>

Žal Achillu s parniki ni uspelo, podobno kot se je ponesrečilo že njegovemu očetu; izum je uspešno prodal šele Fulton. Ob Moignovem izstopu iz jezuitske družbe se je Achille zato raje lotil parnih lokomotiv na pravkar odprtih francoskih železnicah. Cauchy je ostro protestiral ob prvih železniških nesrečah, ki naj bi jih povzročila preobremenjenost vakuumskih parnih strojev v primerih, ko so preveliko število vagonov skušali vleči in porivati kar z dvema "hlaonom".<sup>6</sup> Achille je med dve širokotirni tračnici postavil še tretjo, vzdignjeno za četrta metra; po njej je parni stroj lokomotive z orjaškim kolesom poganjal kompozicijo. Novost se je Cauchyju zdela bolj stabilna pri vožnji in predvsem pri zaviranju, ko je Achillov vakuumski sistem poskrbel za izgubo pare. Seveda je bilo trženje tudi to pot Achillova peta in novi izum je kljub Cauchyjevi podpori kmalu romal v pozabo.

Seveda je bil François-Napoléon-Marie Moigno (\* 15. 4. 1804 Guéméné (Morbihan) v Bretaniji; SJ 2. 9. 1822-oktober 1843; † 14. 7. 1884 Saint-Denis (Seine)) krščen po samem cesarju Napoleonu, kar je bilo za jezuita tako ali tako nekoliko nenavadno. Moigno je študiral teologijo v Montrougeu in se uspešno posvetil matematiki in fiziki. Po julijski revoluciji leta 1830 je pobegnil v Brieg (Brigg) v Švici, gotovo s pomočjo prijatelja Cauchyja, ki je pred nasiljem številne jezuite skrival kar v svoji domači hiši. Obdarjen z izrednim spominom se je Moigno v Švici naučil celo hebrejščine in arabščine. Septembra 1833 je prevzel Cauchyjevo torinsko katedro, potem ko ga je Cauchy dne 24. 9. 1833 priporočil skupaj z drugim jezuitom La Chèzem.<sup>7</sup> Moigno se je nasprotno od Cauchyja kmalu vrnil v domovino in leta 1836 postal profesor matematike na znanem kolegiju Svete Genovefe na *Roue des Postes* v Latinski četrti Pariza. Tam je na *École Normale Écclésiastique* skrbel za izobraževanje jezuitskih profesorjev matematičnih in fizikalnih ved ob izdatni Cauchyjevi pomoči.<sup>8</sup> Moigno je zaslovel kot učenjak, pridigar in pisec. Leta 1839 je kot prvi začel uporabljati kamero obscura, svetlobne projekcije in druge tedanje audiovizualne naprave pri svojih predavanjih. Še preden je zapustil jezuite, je objavil prvi del diferencialnega

<sup>3</sup> Belhoste, 1991, 179

<sup>4</sup> Belhoste, 1991, 156; Šorn, 1984, 198

<sup>5</sup> Cauchy, C.R. 2. 11. 1840, ponatis 1885, 1/5: 424, 426-427

<sup>6</sup> Cauchy, C.R. 13. 7. 1846, ponatis 1897, 1/10: 69; Cauchy, C.R. 16. 11. 1846, ponatis 1897, 1/10: 203

<sup>7</sup> Belhoste, 1991, 178, 328

<sup>8</sup> Belhoste, 1991, 177



in integralnega računa po Cauchyjevih postopkih. Nato je popotoval po Evropi in dopisoval v revijo *L'Époque*. Bil je kaplan v liceju Ludvika Velikega od leta 1848 do leta 1851. Leta 1850 je postal urednik *Presse*, naslednje leto urednik *Pays*, leta 1852 pa je ustanovil slavni znanstveni časopis *Cosmos*. Leta 1862 je ustanovil *Le Mondes* in se povezal z duhovniki v *St-Germain des Prés*. Leta 1873 je postal eden kanonikov v Saint-Denisu. Veliko znanstvenih del italijanskih in angleških piscev je prevedel v francoščino, vmes pa je urejal *Actualités Scientifiques*. Leta 1849 je v Parizu objavil knjigo o električnem telegrafu, ki je bil v mnogočem prav jezuitska iznajdba. Leta 1869 je v Parizu po Cauchyjevih goriških raziskovanjih objavil knjigo o polarizaciji svetlobe in optični aktivnosti raztopin sladkorja. Leta 1873 je v Parizu objavil knjigo o molekularni optiki in tako ob Cauchyju utemeljil sodobno optiko tankih vakuumskih plasti.

Po julijski revoluciji leta 1830 Cauchy ni hotel priseči zvestobe novemu kralju Louisu Philippu "Egalité". Do skrajnosti zvest svojim načelom se je nenadoma znašel v političnem vakuumu. Zapustil je družino in donosne pariške službe ter se odpravil za kraljem Karlom X. v izgnanstvo. Prisego drugemu vladarju v Parizu je imel za neke vrste izraz fevdalne nezvestobe, medtem ko se njegov oče in oba brata nikakor niso do te mere izpostavljali; kljub negodovanju so vedno znova prisegali vsakokratni oblasti.

Od 26. 11. 1830 do marca 1831 je bil Cauchy zaporedoma ob vse tri svoje z mukoma pridobljene predavateljske službe; ostal mu je le še status pariškega akademika. Sprva je hotel le malo popotovati po tujini za utrditev zdravja; upal je na hitri konec revolucije in z njo julijske monarhije. Septembra 1830 je bil kratek čas v Švici, kjer je naslednji mesec ob pomoči jezuitov brez uspeha skušal ustanoviti švicarsko akademijo. Avgusta 1831 je Cauchy odšel v Torino in naslednje leto začel tam predavati teoretično fiziko na prošnjo samega kralja Sardinije Karla Alberta, ki prav tako ni maral novega francoskega kralja. Cauchy je podedoval katedro *fisica sublime* slovitega Amedea Avogadra, začetnika sodobne molekulske teorije plinov. Avogadro je znova prevzel katedro po Cauchyjevem in Moignovem odhodu novembra 1834.

Leta 1833 je Cauchy v Torinu predaval o fiziki molekul; predavanje je pozneje objavil njegov torinski sodelavec in naslednik Moigno.<sup>9</sup> Dne 22. 6. 1833 je glavni tutor Karla V., baron Maxence de Damas iz Toepliza, povabil Cauchyja. Septembra 1833 je Cauchy odšel v Prago h kralju Karlu X. in do oktobra 1838 tam predaval matematične in naravoslovne vede prestolonasledniku Henriku grofu Chambordskemu, vojvodi Bordeauxa (\* 29. 9. 1820; † 24. 8. 1883 Dunajsko Novo mesto), ki je bil pozneje pokopan

poleg svojega deda Karla X. v Kostanjevici nad Novo Gorico.

V Pragi je Bolzano leta 1834 povabil Cauchyja na pogovor o definiciji zveznosti, neskončnosti in praznega vakuumskega prostora; Cauchyju je daroval svojo razpravo o kvadriranju funkcij, ki jo je posebej zanj sestavil v francoskem jeziku. Bolzano je bil pred srečanjem in znova nekaj let po njem s Cauchyjem predsednik Češke znanstvene družbe v Pragi, ki jo je pred njim vodil naš Tobija Gruber. Bolzano je leta 1816 in 1817 omogočil neodvisen razvoj analize s sodobno definicijo zveznosti v teoremu vmesnih vrednosti, ki ga je sestavil pod posrednim vplivom Boškovićeve teorije vakuuma.

Ko je novi cesar Ferdinand načrtoval svoje kronanje v Pragi, je za Burbone nenadoma zmanjkalo prostora v Hradčanih. Marca 1836 in dokončno 8. 10. 1836 se je pregnani francoski dvor odselil iz Prage in se po krajšem postanku v Linzu in na gradu Kirchberg končno naselil v Gorici; tam se je podnebje zdelo ugodnejše kot v Ljubljani. Žal je Karl X. v Gorici že čez nekaj tednov podlegel zahrbtni koleri, ki je med vsem spremstvom umorila le njega, močno pa je razsajala še v Ljubljani. Tako je zadnji francoski kralj kmalu po prihodu k nam žalostno končal; bližal se je že osmemu križu in to je bilo kar njegovo tretje izgnanstvo. Dvor je po pogodbi bival najprej v palači Mihaela Coronini-Cronberga na Grafenbergu z veličastnim vrtom. Po kraljevi smrti so se raje preselili v palačo grofov Strassoldo; novembra 1837 najdemo tam Cauchyja v popisu sto osmih oseb v burbonski službi. Občasno so stanovali celo v goriškem hotelu Pri treh Kronah (*Tre Corone*).<sup>10</sup> Sedaj je Cauchy imel ob sebi še ženo in hčerke, v prostem času pa je polnil zvezke z novimi teorijami in sanjal o prihodnji slavi. Goriško sonce je vplivalo predvsem na Cauchyjevo raziskovanje vakuuma, optike in etra za prenos svetlobnih valov.

## 5 CAUCHYJEV GORIŠKI VAKUUM

Med Cauchyjevimi graškimi in praškimi sodelavci je bil fizik Hessler, ki je kasneje pomagal Karlu Robidi, poznejšemu profesorju in razredniku Jožefa Stefana. Leta 1845 je Robida začel predavati matematiko na celovškem liceju. Med poletnimi počitnicami leta 1847 se je odpravil na dunajsko Politehniko k profesorju Hesslerju. Tam je postavljaj zapletene vakuumske poskuse; Hessler ga je prijazno poučil o njihovi razlagi.<sup>11</sup> Takšno izkušnjo je Robida nujno potreboval, saj je že jeseni prevzel predavanja fizike

<sup>9</sup> Belhoste, 1991, 156; Cauchy, 2/15: 412–447

<sup>10</sup> Bader, 1994, 59, 61–62, 106, 290, 358

<sup>11</sup> Scheitz, 1878, 54

na celovškem liceju za umrlim Ahaclom. Desetletje prej je Hessler tesno sodeloval s Cauchyjem tik pred Cauchyjevo preselitvijo v Gorico, ko sta bila kratek čas skupaj v Pragi; Hessler je postavljajl poskuse za preverjanje Cauchyjevih teorij etra in vakuuma.

Dr. Ferdinand Hessler (\* 23. 2. 1803 Regensburg; † 13. 10. 1865 Dunaj) je študiral v Pragi in na Dunaju. Od leta 1826 do 1830 je delal na univerzi in na politehniki v Gradcu. Politehnika ali *Technische Hochschule* v Gradcu se je razvila iz leta 1811 ustanovljenega *Joanneuma* nadvojvode Janeza; prvi profesor poljudne astronomije je postal dotedanji ljubljanski profesor Philip Neumann. Hessler je od leta 1830 do 1835 poučeval matematiko in fiziko na leta 1827 ustanovljeni Karl-Franzovi univerzi v Gradcu. Od leta 1836 do 1838, v času Cauchyjevega službovanja v Gorici, je bil Hessler profesor fizike in uporabne matematike na univerzi v Pragi. Leta 1843 je dosegel višek poklicne poti; izbran je bil za profesorja fizike na dunajski Politehniki. Ob objavi učbenika leta 1852 je bil Hessler pravi član Kraljeve češke družbe v Pragi in naravoslovnega društva mesta Halle ter dopisni član dunajske Akademije. Tako je bil "Goričan" Cauchy v tesnih stikih z obema pglavitnima dunajskima fizikoma nemškega rodu, Hesslerjem in Ettingshausnom, ki sta odločilno vplivala na razvoj številnih slovenskih znanstvenikov. Med njimi so bili Robida, Stefan in Franc Močnik, ki je kmalu po Hesslerjevem odhodu začel pripravljati izpite za doktorat na univerzi v Gradcu.

Dne 4. 4. 1836 je Cauchy v pismu svojemu nekdanjemu študentu in zaupniku Libriju poročal o svojih raziskovanjih ojačitve svetlobe po totalnem odboju. Že 20. 3. 1835 je ta predvidevanja svojih računov pokazal graškemu profesorju Hesslerju, ki jih je potrdil z enostavnimi in zlahka ponovljivimi poskusi. Črn papir je zvil v pravokotne trikotnike in jih postavil pod stekleno prizmo ter pod dve manjši tristrani prizmi. Potem je z iglo predril luknjo skozi papir, ki je pokrival eno od stranskih ploskev. Cauchy in Hessler sta opazila sliko sveče, ki je prešla skozi prizmo z zelo veliko intenziteto, če je bil vpadni žarek vzporeden izhodni ploskvi. Cauchyju ni ušlo stopnjevanje intenzitete izhodnega žarka, medtem ko je zmanjševal kot med vpadnim žarkom in vpadno ploskvijo. Bil je prepričan, da gre za prvo odkritje zlahka ponovljivega poskusa. Pri interferenci svetloba dodana svetlobi proizvaja temo. V tem novem Cauchyjevem poskusu pa se totalno odbiti žarek bolje prenaša skozi snov z naraščanjem intenzitete svetlobe, kar je bil novi argument proti emisijski teoriji svetlobe oziroma proti Newtonovim svetlobnim delcem. Po Cauchyjevih enačbah je intenziteta svetlobe sorazmerna kvadratu največje hitrosti molekul etra.

Dne 11. 4. 1836 je Cauchy pri pariški akademiji objavil svoje pismo Ampèru o širjenju in odboju

svetlobe v neprozornih telesih blizu površin po enačbah Younga, Poissona, Fresnela in Brewsterja. Cauchy je raziskoval predvsem tanke površinske plasti kovin, ki so stoletje pozneje začele zanimati še dediče Leyboda in Heraeusa. Hessler je Cauchyjeve domneve o pravokotni smeri polarizacije glede na vpadno ravnino in o intenziteti svetlobe po prehodu skozi prizmo potrdil s poskusi in tabeliral kot "sipalno razmerje" v svojem fizikalnem učbeniku.<sup>12</sup> Tako sta Hessler in Cauchy utemeljila sodobno optiko tankih plasti kot pomemben del vakuumske tehnike Leybolda, Heraeusa in seveda tudi slovenskih podjetij.

## 6 CAUCHYJEVA OPTIKA TANKIH PLASTI PRI STEFANOVEM UČITELJU ROBIDI

2. 5. 1836 je Cauchy raziskoval eliptično polarizacijo svetlobe v kovinah; svoje ideje je povezal z Brewsterjevimi poskusi.<sup>13</sup> Cauchyjeva dognanja so postala temelj sodobne optike tankih kovinskih plasti. Cauchyjevo raziskovanje je močno vplivalo celo na Robidovo optiko iz let 1860, 1861 in 1862, ki jo je začel objavljati sedem let potem, ko je v maturitetnem letniku celovške gimnazije učil matematiko in fiziko Jožefa Stefana. Robidova optika je bila v marsičem nadaljevanje Cauchyjeve, saj je za longitudinalno komponento svetlobnega valovanja izračunal celo hitrost.<sup>14</sup>

Po Robidi je transverzalni del valovanja šibkejši od longitudinalnega in se kmalu zaduši, saj ne more skozi vakuum. Razmerij med obema vrstama valovanja ni zapisal, čeravno je Simeon Denis Poisson (\* 1781; † 1840) leta 1829 in 1831 objavil v Parizu, da imajo molekule štirikrat večjo amplitudo v smeri širjenja kot pravokotno nanjo. Meritve Wilhelma Wertheima (\* 1815; † 1861) so leta 1848 dajale do trikrat večja razmerja odvisno od vrste snovi.<sup>15</sup> Dunajčan Wertheim je postal leta 1855 izpraševalec kandidatov na pariški Politehniki.

Idejo o dveh vrstah valovanja so uporabljali mnogi raziskovalci v različnih panogah fizike. Young je leta 1817 vpeljal transverzalne valove svetlobe le kot spremljevalce longitudinalnih. Podoben opis sta privzela tako Robida kot Šubic. Vsi so menili, da longitudinalne komponente svetlobe ni mogoče videti z očmi. Kljub temu longitudinalnih valov po prevladi transverzalne teorije v 19. stoletju ni bilo mogoče kar enostavno odpraviti. Longitudinalne valove svetlobe, ki jih oko ne zaznava, so opisali Augustin Fresnel (\* 1788; † 1827) in André-Marie Ampère (\* 1775; †

<sup>12</sup> Hessler, 1852, XLIV–XLV (tabela XI)

<sup>13</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 20–21, 30, 32, 312, 331

<sup>14</sup> Mladženović, 1985, 166; Robida, 1860, 21, 23

<sup>15</sup> Robida, 1860; Rosenberger, 1890, 248–249.

1836) dne 30. 8. 1816, Herman Helmholtz (\* 1821; † 1894), Konrad Wilhelm Röntgen (\* 1845; † 1923) in drugi.<sup>16</sup> Šubic je uporabil drugačen model za opis električnega valovanja;<sup>17</sup> pri njem je drugotno transverzalno komponento mogoče zaznati kot Joulovo toploto, ki greje vodnik.

Robida je pozneje spremenil svoje mnenje, da očesna mrežnica lahko zazna le transverzalni del valovanja svetlobe. Tudi longitudinalni del nihanja naj bi vplival na mrežnico očesa. Sprememba je bila morda v zvezi s prvotnim neskladjem Robidove teorije z optiko.<sup>18</sup> Zato je še longitudinalnim impulzom pripisal vlogo pri širjenju svetlobne motnje. Domneval je, da se valovanje širi v obliki prisekanega stožca. Os stožca določa longitudinalna komponenta, polmer večje osnovnice pa transverzalna komponenta valovanja.<sup>19</sup> Enačbo za odvisnost lomnega kvocienta od gostote snovi je povzel po pariških profesorjih Dominiquu Françoisu Jeanu Aragu (\* 1786; † 1853) in Jean-Baptistu Biotu (\* 1774; † 1862),<sup>20</sup> ne pa po Cauchyju.

V zadnjih poglavjih je Robida opisal *polarizacijo*, ki je v začetku stoletja pri odkritelju Francozu Étienneu Louisu Malusu (\* 1775; † 1812) veljala za glavno teorijo svetlobnih delcev. Najprej je opisal strukturo islandskega dvolomca, ki jo je skušal pojasniti že Danec Erasmus Bartholin (\* 1625; † 1698) dvesto let prej. Robida je določil razdalje med molekulami v raznih smereh. Komponenti impulzov rednega in izrednega žarka je izračunal po izreku o ohranitvi gibalne količine.<sup>21</sup> Posebej je obravnaval štiri smeri vpadnega žarka glede na kristal.

V 21. poglavju je opisal polarizacijo z odbojem in enostavnim lomom. Transverzalno nihanje odbitih žarkov je prav tako polarizirano, saj je dovoljeno le nihanje pravokotno glede na ravnino odboja. Profesor v Kielu Christian Heinrich Pfaff (\* 1773; † 1852) je izmeril tem večjo polarizacijo, čim večji je bil vpadni kot. Škot David Brewster (\* 1781; † 1868) je pokazal, da je največji možni kot med lomljenim in odbitim žarkom ravno kot totalne polarizacije  $90^\circ$ .<sup>22</sup>

Robida je opisal še polarizacijo v islandskem dvolomcu, kjer svetloba niha v dveh pravokotnih smereh.<sup>23</sup> Celo lomni kvocient je poskusil razložiti z lastnostmi molekul snovi in vakuuma. Menil je, da hitrost svetlobe ni odvisna od valovne dolžine, temveč

le od intenzitete motnje, ki sproži nihanje, torej od amplitude nihanja molekul.

V 17. stoletju so dvojni lom in polarizacijo sprva pripisal le islandskem dvolomcu. Malus je leta 1811 ti dve lastnosti svetlobe opisal še za druge snovi in sploh za vse pojave, kjer se impulz svetlobnega žarka loči na komponente ob lomu. Robida je opisal dvojni lom z medsebojnimi vplivi svetlobnega impulza in privlačne sile med molekulami.

Čeprav je Robida raziskoval svetlobo in še posebej polarizacijo s Cauchyjevo teorijo vakuuma in atomov, je Cauchyjevo povezavo med hitrostjo in valovno dolžino valov v *Mémoire sur la dispersion de la lumière* (1830) in ustrezno Hesslerjevo tabelo iz učbenika omenil le v svoji zgodovini fizike,<sup>24</sup> ne pa v poznejših optičnih razpravah.

## 7 VAKUUM V CAUCHYJEVI OPTIKI

Cauchy je začel raziskovati disperzijo že leta 1835 in 1836 v Pragi; sončna Goriška je nato blagodejno vplivala na njegova razmišljanja o svetlobi, etru in vakuumu. Že januarja 1836 je širjenje svetlobe v izotropnem etru primerjal z Fraunhoferjevimi meritvami lomnih indeksov. V zadnjih tednih pred prihodom v Gorico se je lotil raziskovanja disperzije svetlobe ob študiju lastnosti vakuuma-etra. Na posrečen način je prilagodil slovito Boškovićevo silo, ki je bila še do nedavnega glavni predmet študija goriških in ljubljanskih fizikov. V Cauchyjevem modelu so se pri večjih razdaljah molekule etra privlačile s silo teže, ki pada z obratno vrednostjo kvadrata razdalje. Pri manjših razdaljah je upošteval Boškovićeve domneve o odbijanju molekul obratno sorazmerno četrti potenci razdalje. Cauchyjev eter je nujno zelo gost sistem molekul; gostota je največja v vakuumu brez disperzije, manjša pa v telesih z disperzijo. Objavil je splošno enačbo gibanja v enoosnem sistemu molekul ter raziskal širjenje valov v izotropnem in enoosnem sistemu.<sup>25</sup>

V Gorici je Cauchy zasnoval nova razmišljanja o optiki na osnovi Jaminovih (J. Gamin, \* 30. 5. 1818; † 12. 2. 1886) raziskovanj odboja in Fraunhoferjevih raziskovanj disperzije. 15. 12. 1837 je pisal jezuitu Moignoju v Pariz o pravokotni polarizaciji; prisiljen je bil namreč spremeniti svoje mnenje in sprejeti

<sup>16</sup> Robida, 1860, 23, 25; Šubic, 1874, 460; Maite, 234

<sup>17</sup> Šubic, 1862, 142

<sup>18</sup> Robida, 1861, 7–9; Robida, 1860, 23, 3

<sup>19</sup> Robida, 1861, 7–9

<sup>20</sup> Robida, 1861, 11, 17; Robida, 1862, 2

<sup>21</sup> Robida, 1862, 13

<sup>22</sup> Robida, 1862, 13

<sup>23</sup> Robida, 1862, 22. poglavje, podobno kot pri Maxwellovem opisu elektromagnetnega valovanja leta 1873

<sup>24</sup> Robida, 1854, 28; Hessler, 1852, XXXIX–XLV

<sup>25</sup> Belhoste, 1991, 169–170.

Fresnelovo domnevo o vibriranju molekul pravokotno na ravnino polarizacije. Cauchy je v tej goriški razpravi pod naslovom *Lois de propagation de la lumière dans le vide et dans les milieux qui ne dispersent pas les couleurs* obravnaval širjenje svetlobe v vakuumu in v kovinah; to je eden redkih ohranjenih Cauchyjevih rokopisov.<sup>26</sup> Tako se je Cauchy posvetil raziskavam lastnosti vakuuma prav v Gorici; obenem je med prvimi preučil obnašanje svetlobe ob površini kovin in drugih neprozornih snovi. Nekaj dni pred odhodom v Gorico je 3. 10. 1836 pisal Libriju v Pariz v hudi jezi zaradi Aragojeve kritike, objavljene dne 10. 8. 1836. Arago je zavrnil Cauchyjeve domneve o nični disperziji v vakuumu; Cauchyjeva politika mu je bila tudi sicer zoprna. Seveda Cauchy ni ostal dolžan Aragoju in je zagotavljal, da fiziki niso odkrili po Aragoju napovedanih pojavov, ki tako ne prinašajo novosti v znanost. Cauchy ni maral Aragoja predvsem zato, ker je le-ta po začetni podpori Fresnelovi optiki pozneje odklonil teorijo transverzalnih valov in celo uporabljal sistem emisije.<sup>27</sup> Tako so novice skupaj s pariškimi akademskimi prepri pritekale k Cauchyju v Prago in pozneje v Gorico le z enomesečno zamudo. S Cauchyjem je naša Gorica za polni dve leti postala središče fizikalnega in matematičnega raziskovanja svetovne ravni.

Leta 1838 je Cauchy pri pariški akademiji objavil dve razpravi o podobnosti med ravnimi valovi in valovi, ki povzročajo polarizacijo in dvojni lom svetlobe. Takoj po vrnitvi iz Gorice v Pariz je Cauchy 29. 10. 1838 poročal o vibracijah etra-vakuuma v okolju ali v sistemu dveh okolij, kjer se svetloba na enak način širi vzporedno osi ali pravokotno nanjo. 28. 10. 1839 je poročal o tlakih in napetostih v dvojnem sistemu molekul dveh različnih snovi z medsebojnim privlakom in odbojem na temelju Mariottovega zakona o relativnem tlaku plina in Ampèrovih idej o toploti in svetlobi. Cauchy si je zamislil molekule kot mnogokotnike iz treh ali več atomov, najraje kot oktaedre s po šestimi atomi, povezane z Avogadrovimi in Ampèrovimi tedaj novimi dvoatomnimi molekulami plinov. Atomi istih vrst se v vakuumu odbijajo in zasedejo nasprotna mesta v mnogokotni molekuli. Seveda bi se glede na pomanjkanje meritev atomi enakih vrst prav lahko med seboj celo privlačili. Cauchy je pojasnil spreminjanje sestavnih delov molekul in variacije, ki jih je Mitcherlich opazil pri spreminjanju kotov kristala, razširjenega zaradi toplote. Oblika molekul tako ni



**Slika 4:** Cauchyjev dunajski sodelavec fizik in vakuumist Andreas von Ettingshausen (\* 25. 11. 1796 Heidelberg; † 25. 5. 1878 Dunaj).

stalna, kristal pa je sistem materialnih točk skorajda v Boškovičevem pomenu. Zaradi velikih izparilnih in talilnih toplot je Cauchy domneval, da je toplota trdnih teles odvisna le od vibracij molekul okoli težišča, v plinih pa se posamezne molekule lahko vrtijo še same zase.<sup>28</sup> Tako je napovedal razmišljanja o prostostnih stopnjah, ki so postale temelj poznejše Boltzmannove statistične mehanike in Stefanove razširjene uporabe enačb hidrodinamike.

29. 11. 1838 je Cauchy opisal širjenje ravnih valov v sistemu molekul s privlakom in odbojem na zelo majhnih razdaljah ob polarizaciji in dvojnem lomu. Izpeljal je zelo enostaven postopek, iz katerega je takoj sledila formula za površinske valove. Podobno enačbo je izpeljal Cauchyjev dunajski sodelavec fizik Ettingshausen za polarizacijo v prozornih telesih na osnovi Cauchyjeve goriške razprave, objavljene dne 29. 10. 1837.<sup>29</sup> Sončna Gorica je tako vedno znova botrovala zanimivim napovedim optike in teorije vakuuma. Ettingshausen je svetle in temne črte v spektru Sonca ter drugih svetil pojasnil z valovno teorijo svetlobe in o rezultatih poročal Cauchyju. Nekaj let pozneje je Cauchy pri pariški akademiji objavil podobno dopolnjeno teorijo etra in vakuuma dne 22. 4. 1839.<sup>30</sup>

Poznejši Stefanov učitelj baron Andreas von Ettingshausen (\* 1796; † 1878) je tako sodeloval z "začasnim" Goričanom Cauchyjem. Ettingshausen je prišel na Dunaj s svojim očetom oficirjem. Najprej je študiral filozofijo, pravo in artilerijske

<sup>26</sup> Belhoste, 1991, 171–172, 280; Arhiv Cauchyjeve pranečakinje madame Pomyers v njeni rezidenci v kraju Ivoy-le-Pré

<sup>27</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 36–38, 190

<sup>28</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 516, 517, 522

<sup>29</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 99, 103, 106

<sup>30</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 330

vede na *Bombardierschule*, kjer je do nedavnega predaval Vega, za njim pa poznejši novomeški profesor Ramutha.<sup>31</sup> Nato je Ettingshausna začela zanimati predvsem matematika. Leta 1817 je postal adjunkt za matematiko na univerzi v Innsbrucku. Od leta 1821 do leta 1835 je bil profesor višje matematike na dunajski univerzi, nato pa je zamenjal katedro za fiziko, uporabno matematiko in mehaniko. Leta 1826 je vodilni dunajski atomist in vakuumist Ettingshausen skupaj z Baumgartnerjem na Dunaju začel izdajati odmevno fizikalno-matematično revijo. Dne 4. 3. 1840 je Ettingshausen prvi na svetu posnel fotografijo skozi mikroskop z Daguerrovim postopkom. Leta 1852 je postal profesor inženirskih ved na dunajskem politehniškem institutu. Leta 1853 je organiziral Dopplerjev Institut za fiziko dunajske univerze z odmevnimi vakuumskimi poskusi. Utemeljil je Dunajsko akademijo znanosti in jo od leta 1847 do 1850 vodil kot glavni tajnik. Leta 1862 je bil rektor dunajske univerze; žal ga je kmalu začela pestiti bolezen in si je moral izbrati Stefana za svojega naslednika pri Fizikalnem institutu.

Cauchy si je takoj po odhodu iz Gorice dne 10. 12. 1838 zamislil nihanja molekul okoli ravnovesne lege, ki jih je opisal kot vzporedne elipse.<sup>32</sup> Dopolnil je Descartesov lomni zakon za primer neprozornih snovi in opisal gibanje žarka v vakuumu.<sup>33</sup> Zemlja naj bi ob gibanju skozi vesolje s seboj nosila še precejšnjo maso etra in z njo povzročala aberacijo.<sup>34</sup>

Cauchy je vztrajal v Gorici vse do polnoletnosti prestolonaslednika; po vrnitvi v Pariz je potreboval kar nekaj časa, da si je povrnil prejšnje časti. Podpirala sta ga Biot in Arago, nasprotoval pa mu je Poisson. Takoj po vrnitvi v Pariz se je Cauchy dne 22. 4. 1839 obregnil ob Poissonove kritike, da Cauchyjeve enačbe dobro opisujejo prehod svetlobe iz zraka v vodo, slabše pa iz zraka v steklo.<sup>35</sup> Laplace je nekoč prerokoval veliko prihodnost mali ribi Poissonu, Lagrange pa domala sočasno malemu Cauchyju; žal pa nihče ni napovedal njunih žolčnih sporov.

Dne 17. 6. 1839 se je v pariške zdrave vmešal še Irec James MacCullagh (\* 24. 10. 1809 Landahaussy; † 24. 10. 1847 Dublin); v pismu Aragoju je zahteval prioriteto pri nekaterih Cauchyjevih enačbah za računanje intenzitete, spremembe faze in polarizacije svetlobe, odbite od kovin. Tako Cauchy kot MacCullagh sta upoštevala predvsem Brewsterjeve poskuse, čeravno je Brewster zavračal valovno teorijo svetlobe. MacCullagh se je rad zapletal v številne boje za prvenstvo; zdelo se je, da na bojno polje določenega obetavnega znanstvenega problema vedno vstopi za las prepozno. Sodeloval je z rojakom Hamiltonom pri njegovih optičnih raziskavah, leta 1840 pa je v Torinu v stanovanju prijatelja Babbagea srečal Cauchyjevega nekdanjega študenta Menabra in

Cauchyjevega nasprotnika s torinske univerze astronoma Jeana Planaja.

Cauchy je dokazoval, da je MacCullagh uporabljal drugačno enačbo za lomni indeks kovin in njihovih tankih površinskih plasti. Takoj po odhodu iz Gorice je Cauchy 28. 4. 1839 objavil raziskavo šestih enačb gibanja in neskončno majhnih premikov dveh sistemov molekul, ki prodirata drug v drugega. Opisal je izoliran eter, podoben vakuumu v okolju, s hitrostjo longitudinalnih valov enako nič, kot je počel že devet let prej. V drugi inačici svoje teorije je bil toliko zaverovan v svojo matematiko, da je pismu Ampèru 19. 2. 1836 neomejeno verjel v prihodnjo meritev longitudinalnih valov s spreminjanjem gostote etra, morda v povezavi s toploto; to je bilo blizu Robidovim, Helmholtzovim, Hertzovim in Röntgenovim poznejšim razmišljanjem.

Christiaan Huygens si je med prvimi zamislil eter kot svetlobni plin. Cauchyjeva Zemlja je vlekla eter za seboj na svoji poti okoli Sonca; žal pa je to oteževalo razumevanje aberacije, ki jo je James Bradley meril leta 1720. Zaradi nemerljivosti longitudinalnih valovanj v etru-vakuumu je Cauchy predpostavil negativno stisljivost etra oziroma vakuuma. Žal je George Greene dokazal nestabilnost takšnega etra. Longitudinalni valovi se pač ne morejo širiti skozi vakuum, saj tam ni ničesar, kar bi se lahko redčilo ali zgoščevalo.

Podobno Robidi je imel tudi Cauchy toploto za vibracijsko gibanje, ki se lahko štiri v vakuumu, torej v izoliranem etru. Po Ampèru je enačba za gibanje toplote drugega reda po času in četrtega reda po koordinatah podobna Cauchyjevim vibracijam s spreminjanjem gostote etra, torej stopnje vakuuma. Fourierova splošna enačba za opis toplote je omogočala totalno polarizacijo. Tako si je že astronom Herschel lahko zamislil svetlobo, ki brez toplotnih valov potuje po vakuumu medzvezdnega prostora ali po drugih povsem prozornih in izotropnih telesih.

Problem matematičnih napovedi nezaznavnih longitudinalnih valov se je vlekel že od Cauchyjevega opisa deformacije v kristalu s tenzorji leta 1822. Dne 27. 1. 1823 je Cauchy raziskoval gibanje dveh druga na drugo postavljenih kapljev, od katerih je bila le ena stisljiva. Uporabil je enačbo za valove v stičnih točkah obeh kapljev iz svoje valovne teorije, za katero je leta 1815 dobil nagrado pariške akademije.

Dne 17. 11. 1823 je Cauchy poročal pariški akademiji o vplivu privlačne sile molekul na gibanje valov. Viskoznost tekočin povzroča privlak molekul na

<sup>31</sup> Aquinas Ramutha (\* 1787; † 1861)

<sup>32</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 114, 121

<sup>33</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 137, 141

<sup>34</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 191

<sup>35</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 322

majhnih medsebojnih razdaljah podobno kot v Boškovičevi teoriji atomov in vakuumu.

Leta 1827 je Cauchy govoril akademikom o Navierjevih enačbah gibanja, ki jih je naslednje leto posplošil za anizotropne trdne snovi, neodvisno od sočasnih Poissonovih raziskovanj. Dne 4. 5. 1829 je Cauchy povzel svoja raziskovanja ravnovesja in gibanja fluidov. 21. 7. 1829 je v pismu Libriju opisal torzijo elastičnih palic, ki jo je Savart prav tedaj potrdil s poskusi.<sup>36</sup>

Cauchyjevo stopnjevanje hitrosti longitudinalnih valov proti nič ali proti neskončnosti je bilo seveda zasilno iskanje načela, iz katerega bi lahko izpeljali enačbo gibanja. To je uspelo šele MacCullaghu, ki si je zamislil trdno snov s prožnostno energijo, odvisno le od zasuka. Čeprav je idejo zapisal že ob prepiru s Cauchyjem leta 1839, so jo objavili šele po MacCullaghovem samomoru devet let pozneje. Seveda je bila ideja veliko preveč divja, da bi jo lahko sprejeli resni znanstveniki.

Stokes je opisal eter kot plastično trdno snov, ki postane prožna pri hitrem gibanju. Cauchy si je molekule etra zamislil veliko manjše od njihove medsebojne oddaljenosti; hitrost Cauchyjeve svetlobe je bila odvisna le od sestave teles. V zmedu tedanjih nezadostnih poskusov je Cauchy zaporedoma objavil dve različni teoriji optike kristalov, tri različne modele odboja ter kar tri različne teorije elastičnosti oziroma etra in vakuumu v letih 1830, 1836 in 1839. Vse njegove ideje so dajale vsaj približno točne enačbe; med seboj pa so si nasprotovale ob netočnih robnih pogojih in nereálnih velikostih konstant. Pozneje je opustil domnevo o enaki gostoti etra v vakuumu in v telesih s tlakom molekul, sorazmernim tretji potenci gostote etra. Bili so to pač streli v megli in še v temi za po vrhu. Natančno so bili potrjeni le Fresnelovi zakoni odboja; usmerjenost ravnine nihanja glede na ravnino polarizacije, gostoto in elastičnost etra-vakuumu pa je moral Cauchy uganjevati kar brez resnih meritev. Tako so temelji sodobne teorije vakuumu nastajali na razmeroma trhljih temeljih pod vročim goriškim soncem.

Cauchy je sprva predpostavil vzporedno, pozneje pa pravokotno ravnino nihanja in ravnino polarizacije. Obenem je razvil kar tri inačice robnih pogojev pri prehodu žarkov svetlobe iz enega okolja v drugo. Seveda je imel vsakokrat znova prav, saj je bil takšne vrste pomemben človek, ki ima vedno pri roki pravilne rešitve in je vedno samozavesten; še posebno takrat, ko se moti. Cauchyjevo idejo o longitudinalnem toplotnem valovanju v etru iz let 1837 in 1842 je izredno ostro zavrnil Biot v *Journal des Savants*;

zato je Cauchy natis svojega dela celo opustil in o optiki ni več objavljaj vse do revolucionarnega leta 1848.<sup>37</sup>

## 8 SKLEP

Dveletno bivanje v sončni Gorici je še posebno spodbudilo Cauchyjevo zanimanje za optiko in vakuum. Že v Pragi je veliko pisal o etru v vesolju; uporabljal je predvsem ideje svojega učitelja Ampèra. Razmišljanja je nadaljeval pod jasnim goriškim nebom in jih nato pridno objavljaj po vrnitvi iz Gorice.<sup>38</sup>

S Cauchyjevim delom v Gorici so slovenske dežele več kot enakopravno vstopile v srednjeevropski prostor razprav o vakuumu. Vzporedno s Cauchyjevimi razmišljanji o vakuumu, etru in optiki tankih kovinskih plasti ob površini sta zrasli prvi uspešni srednjeevropski vakuumski podjetji Leybold in Heraeus. Teorija in praksa, akademska ter dobičkonosna razmišljanja o vakuumu so se tako razvijala vzporedno in vendarle vsako zase; od Boylovih in Guerickovih časov se nikoli niso več združila v enotno raziskovanje, saj ju niso več razvijali isti ljudje. Teorija in poskus sta postala predmet dveh različnih poklicev fizika; teoretiki vakuumu so se vedno bolj ločevali od raziskovalcev vakuumske tehnike. Cauchyjevo pojmovanje vakuumu in etra je utrpelo hud udarec z Einsteinovo teorijo brez etra, katere stoletnico praznujemo v letošnjem letu fizike.

## 9 ZAHVALA

Za pomoč se zahvaljujem dr. Milanu Hladniku, mag. Gašperju Jakliču, dr. Branku Marušiču, dr. Marku Razpetu in dr. Janezu Šumradi.

## 10 LITERATURA

- Bader, Luigi. 1977. *Les Bourbons de France en exil à Gorizia*. Paris: Perrin. Prevod: 1994. *I Borboni di Francia in esilio a Gorizia*. Gorizia: Cassa di Risparmio
- Belhoste, Bruno. 1991. *Augustin-Louis Cauchy. A Biography*. New York: Springer-Verlag
- Cauchy, Augustin. 2. 11. 1840. Rapport sur le nouveau système de navigation à vapeur de M. le marquis Achille de Jouffroy. *C. R.* 11: 678. Ponatis. 1885. *Oeuvres*. 1/5: 424–431
- Cauchy, Augustin. 12. 6. 1843. Sur un nouveau système de chemin de fer. *C. R.*
- Cauchy, Augustin. 16. 11. 1846. Rapport sur le système proposé par M. de Jouffroy pour les chemins de fer. *C. R.* 23: 911. Ponatis. 1897. *Oeuvres*. 1/10: 202–205.
- Cauchy, Augustin. 1882–1975. *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*. Publiées sous la direction scientifique de l'Académie des sciences et

<sup>36</sup> Belhoste, 1991, 297, 302, 324–325

<sup>37</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 333, 343, 431, 493, 495; Rosenberger, 1890, 311, 314; Mladženović, 1985, 145–146; Belhoste, 1991, 200

<sup>38</sup> Cauchy, 1884, 1/4: 483–484

- sous les auspices de M. le Ministre de l'instruction publique. 1: 1–12; 2: 1–15. Paris: Gauthier-Villars
- Heraeus – W. C. Heraeus Vakuum-Schmelze GmbH v mestu Hanau
- Hessler, J. Ferdinand. 1852. Lehrbuch der Physik. Nach den Bedürfnissen der Technik, der Künste und Gewerbe, zum Gebrauche beim Unterrichte in technischen Schulen, so wie beim Selbstunterrichte. 672 lesorezov. Wien: Braumüller
- Leybold. 1994. *Das Geschäftsjahr 1994*. Oerlikon Bühler Konzern
- Maite, Bernard. 1981. *La Lumière*. Paris: Seuil
- Mladženović, Milorad. 1985. *Razvoj fizike, Optika*. Beograd: IRO, Građevinska knjiga
- Robida, Karl. 1854. Entwicklungsgang der Physik von der ältesten Zeiten bis auf die Gegenwart, III. *Programm des k. k. Staatsgymnasiums zu Klagenfurt. Am Schlusse des Studien-Jahres 1853*, 1–69
- Robida, Karl. 1860. Grundzüge einer naturgemässen Atomistik mit daraus abgeleiteten Schwingungsgleichungen. Klagenfurt: Druck von Johann Leon
- Robida, Karl. 1861. Erklärung der Lichterscheinungen, XI. *Programm des k. k. Gymnasiums zu Klagenfurt. Am Schlusse des Studien-Jahres 1861*. 1–39
- Robida, Karl. 1862. Erklärung der Beugung, Doppelbrechung und Polarisation des Lichtes. XII. *Programm des k. k. Gymnasiums zu Klagenfurt. Am Schlusse des Studien-Jahres 1862*. 1–30
- Rosenberger, Ferdinand. 1890. *Geschichte der Physik*. Braunschweig: Friedrich Vieweg und Sohn. III. del
- Scheitz, Benno. 1878. Nekrologe. Professor Karl Robida. *Programm des Staats-Obergymnasiums zu Klagenfurt*. 53–56
- Šorn, Jože. 1984. *Začetki industrije na Slovenskem*. Maribor: Založba Obzorja

# ALEŠ STROJNIK S PRVIM LJUBLJANSKIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (Ob deseti obletnici zaslužnega slovenskega znanstvenika)

Alojz Paulin<sup>1</sup>, Stanislav Južnič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ročevnica 59, 4290 Tržič

<sup>2</sup>Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Ob desetletnici smrti zaslužnega slovenskega vakuumista Aleša Strojnika povzemamo nekaj utrinkov iz njegovega življenja in dela. Opišemo njegovo pot do prvega elektronskega mikroskopa v naših krajih. Še posebej omenimo okoliščine, zaradi katerih mu ni bilo dano, da bi vse svoje raziskovalne moči udejnil doma.

## ABSTRACT

One decade passed from the death of the eminent Slovene vacuum researcher Aleš Strojnik who built the very first electron microscope in our area. The special concern was put on the political obstacles that prevented Strojnik to use all his research potential at his native Slovenia.

## 1 UVOD

Sanje o opazovanju atomov so od nekdanj spremljale tako ljubljanske kot druge znanstvenike po vsej Evropi. Vernon Ellis Cosslett (\* 1908; † 1990) je bral Knollove in Ruskove razprave že kot doktorand na univerzi v Bristolu po diplomi iz fizikalne kemije leta 1932. Kot mlad raziskovalec si je zaželel skozi elektronski mikroskop opazovati biološke vzorce. Med vojno je delal na Oxfordu, leta 1946 pa je prišel k tekmeccem na Cambridge, tik preden so Angleži tja kot neke vrste vojni plen pripeljali sedem let star Siemensov elektronski mikroskop. Ameriški elektronski mikroskop RCA EMB so imeli že od leta 1942, tako da so se na nemški napravi prav hitro znašli.

Cosslett in sodelavci so Cambridge kmalu razvili v središče elektronske mikroskopije. Poleti 1956 so organizirali prvo mednarodno konferenco "*X-Ray Microscopy and Microanalysis*", leta 1960 pa so izdali prvo pregledno knjigo o mikroskopiji z žarko X.

## 2 STROJNIK VAKUUMIST

Med številnimi Cosslettovimi učenci je bil tudi naš Aleš Strojnik (\* 1921 Ljubljana; † 6. 11. 1995 Arizona). Kranjci smo pač povsod zraven, kjer se dogaja kaj pomembnega. Že v Strojnikovi zibelki je bila nadarjenost, saj je bil sin profesorja na ljubljanski Tehniki. Leta 1939 je maturiral na klasični gimnaziji. Še istega leta se je vpisal na oddelek za strojništvo Tehniške fakultete Univerze Kralja Aleksandra v Ljubljani. Leta 1941 se je prepisal na oddelek za elektrotehniko, kjer je diplomiral med vojno leta 1944. Doktorat iz aerodinamike je leta 1953 zagovarjal pri profesorju Kuhlju. Leta 1955 je postal docent, leta 1960 izredni in leta 1969 redni profesor na ljubljanski



Aleš Strojnik

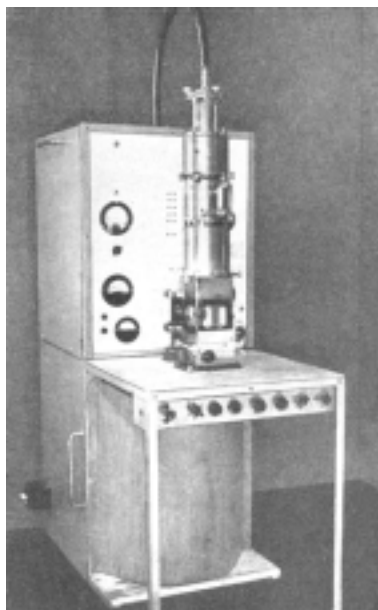
Elektrotehniški fakulteti. Fakulteto za elektrotehniko je s svojim zgledom iz fakultete mislecev in filozofov spremenil v fakulteto tehnikov in izumiteljev.

V Ljubljani je Strojnik naredil nekaj odločilnih izboljšav. Vpeljal je prvi magistrski podiplomski študij v Ljubljani, v Jugoslaviji in v Srednji Evropi na področju tehniških ved. Na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani so leta 1962 študij končali prvi magistri znanosti v Jugoslaviji. Izobrazili so se na področju elektronske optike in elektronskooptičnih naprav. Danes se to področje znanosti predava v okviru podiplomskega študija na Fakulteti za elektrotehniko, računalništvo in informatiko (FERI) v Mariboru.

Strojnik je vzgojil številne domače strokovnjake za elektronsko mikroskopijo. Iz Strojnikove šole sta izšla dva rektorja ljubljanske univerze, več dekanov, univerzitetnih profesorjev in drugih znanstvenikov. V današnjem času je seveda Strojnikov dosežek v nasprotju s sodobnim evropskim prehajanjem na doktorat brez magisterija.

Še drugi bistveni premik je Strojnikova zasluga v naši tehniki. Z majhnimi sredstvi je zgradil prvi elektronski mikroskop v Jugoslaviji, na Balkanu, v Srednji Evropi. Leta 1952 je dobil petmesečno štipendijo *British Councila* za specializacijo iz elektronske mikroskopije pri Cosslettu v Cambridgeu. V tistem času v Jugoslaviji še ni bilo elektronskih mikrosko-





Strojnikov 50 kV elektronski mikroskop iz leta 1955

pov, saj je bila cena vrhunske naprave okoli 30.000 USD. Po Strojnikovi vrnitvi je leta 1953 tedanja Fakulteta za elektrotehniko Tehniške visoke šole v Ljubljani sprejela v svoj delovni program konstrukcijo elektronskega mikroskopa.

Prvi elektronski mikroskop domače izdelave s 50 kV in ločljivostjo 5 – 2,5 nm je začel delovati pomladi leta 1955, mikroskop LEM-2 s 50 kV pa pomladi leta 1958 na Metalurškem inštitutu v Ljubljani. V izjemnem primeru je dosegel ločljivost približno 1,7 nm. Strojnikova skupina je edina v Jugoslaviji razvijala elektronski mikroskop, če izvzamemo neuspešen poskus v Zagrebu.

V tem času smo imeli v Jugoslaviji le dva tuja mikroskopa. Oktobra 1954 so v laboratoriju za preiskave materiala na Fizikalnem inštitutu "J. Stefan" dobili elektronski mikroskop Carla Zeissa. Na zagrebškem Inštitutu Ruđer Bošković so se usmerili predvsem v biologijo. Leta 1958 so, poleg LEM-2 na Metalurškem inštitutu v Ljubljani, elektronski mikroskop dobili tudi na univerzi v Beogradu.

V 1970-ih letih je bilo po svetu že okoli 2000 elektronskih mikroskopov s povečavami do dva milijonkrat. Z njimi je bilo že mogoče opazovati posamezne velike molekule v celicah, in ni bilo več "dvoma, da nekatere atome vidimo", se je hudomušno in preroško zapisalo Strojniku.<sup>1</sup> Pokojni Ernst Mach bi se gotovo jezil nanj, če bi v tem času še obiskoval svoje starše pod našimi Gorjanci, toda atomi so (do)končno postali realnost.

Cosslettova šola je kmalu začela nabirati plodove. Leta 1982 je Aaron Klug (\* 11. 8. 1926 Zelve) iz

Laboratorija molekularne biologije Medicinskega raziskovalnega centra v Cambridgeu dobil Nobelovo nagrado za kemijo za razvoj kristalografskega elektronskega mikroskopa. Leta 1986 je Ruska dobil Nobelovo nagrado za "izum" elektronskega mikroskopa. Nemec Gerd Binnig in Švicar Heinrich Rohrer sta delila nagrado z Rusko za razvoj tunelskega vrstičnega mikroskopa. Strojnik resda ni prišel tako visoko, vendar je bil za slovenske razmere velik tehnik in znanstvenik.

### 3 SKLEP

Žal je Stojniku tedanja politika zaprla pot v Akademijo; Slovcem je namreč veliko bližja filozofska kot produkcijska smer. To vidimo na vsakem koraku. Profesor Marij Osana je v Domžalah leta 1928 postavil prvi oddajnik na Balkanu. Ob petdesetletnici smo se spomnili vseh napovedovalk in drugih obrazov z malih ekranov; njega, ki je vse to omogočil, pa še omenili niso. V slovenskih enciklopedijah je omenjen vsak umetnik in pisec, mnogo tehnikov in gospodarstvenikov pa je enostavno pozabljenih. Ta miselnost nas loči od zahodnih in severnih sosedov, kjer so na prvem mestu, celo pred cesarskimi dinastijami, izumitelji in gospodarstveniki.

Zato pa se je Strojnik uspešno uveljavil v belem svetu. Obenem z izvolitvijo v položaj rednega profesorja v Ljubljani je istega leta 1969 postal še profesor fizike in astronomije na državni univerzi Arizona v Tucsonu, kjer je sestavil presevani rastrski mikroskop. Ni pa ostal le pri vakuumski tehniki, temveč se je z veliko vnemo in še večjim uspehom lotil predvsem poletov. Z letali se je ukvarjal že med vojno kot pomočnik Antona Kuhlja. Strojnik je sestavil sto petdeset originalnih načrtov za majhna letala, med njimi še danes zanimiv S-2A. Prejel je številne nagrade, med njimi nagrado Otta Lilienthala, najbolj znamenitega nemškega pilota jadralskih letal. Leta 1988 so Strojnika počastili s spominsko nagrado Paula E. Tuntlanda. Objavil je več knjig o lahkih letalih, ki so bile prevedene v številne jezike. Slovensko znanje je proslavil po vsej Zemlji in še nekoliko nad njo.

Smrt je našega znanstvenika prehitela na nekdanjem Divjem zahodu v ZDA, prav tam, kjer so v večna lovišča baje odpotovali Winetou in njegovi. Aleš Strojnik, lahka naj ti bo zemlja v polnočni Ameriki.

### 4 LITERATURA

Strojnik, Aleš. 1955. 50 kV elektronski mikroskop ljubljanske elektrotehniške fakultete. *Elektrotehniški vestnik*. 23: 213-217.

<sup>1</sup> Strojnik, 1955, 214.

## NASTANEK TURBULENCE PRI ČRPANJU VAKUUMSKE POSODE

Tudi v vakuumski tehniki moramo biti v nekaterih primerih pozorni na pojav turbulence zraka v vakuumski posodi. Le-ta se pojavi na začetku črpanja vakuumske posode z atmosferskega tlaka, če so črpalne hitrosti velike. Zračni vrtinci dvignejo prah, ki se nato usede na notranje površine v vakuumski posodi, kot so npr. podlage ali izviri za napajanje oz. naprševanje. Ta pojav je nesprejemljiv zlasti v napravah za napajanje ali naprševanje tankih plasti za optiko ali mikroelektroniko. Pri napajanju kovinskega prahu iz lončka pa se lahko zgodi, da ga turbulentni tok zraka dobesedno odnese v črpalko. Pri tem obstaja še dodatna nevarnost, da lahko drobni kovinski delci resno poškodujejo turbomolekularno črpalko. Zato moramo v takih primerih pojav turbulence preprečiti.

Kdaj in zakaj se pojavi turbulenca med črpanjem vakuumske posode? Pretok plina skozi cev je lahko viskozen, molekularen ali pa kombinacija obojega. Pri črpanju vakuumskega sistema z atmosferskega tlaka do visokega vakuuma gre plin skozi vsa tri stanja. Mejo med laminarnim, vmesnim in molekularnim tokom določa t. i. Knudsenovo število, ki je razmerje med premerom cevi  $d$  in srednjo prosto potjo molekul  $\lambda$ . Če prosto pot izrazimo s tlakom plina, dobimo za zrak pri sobni temperaturi naslednji izraz za Knudsenovo število:

$$K = \frac{\lambda}{d} = \frac{0,066}{p \cdot d} \quad (1)$$

Če je to razmerje manjše od 0,01, potem je tok viskozen, če pa je večje od 0,5, je tok molekularen. Tok zraka pri sobni temperaturi je viskozen, če je produkt premera cevi in tlaka plina ( $p \cdot d$ ) več kot 50 Pa cm. O molekularnem toku govorimo, če je ta produkt manjši od  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa cm.

Pri nižjih tlakih, kjer je srednja prosta pot večja od premera cevi ( $\lambda > d$ ), pride do molekularnega gibanja plinov (slika 1). V teh razmerah ni medsebojnih trkov molekul, pogosti pa so trki molekul s steno vakuumske posode. Pri vsakem trku se lahko molekula odbije naprej ali nazaj. Končen rezultat trkov je, da molekula zapusti cev na strani z nižjim tlakom ali pa se vrne na stran z višjim tlakom, od koder je prišla.

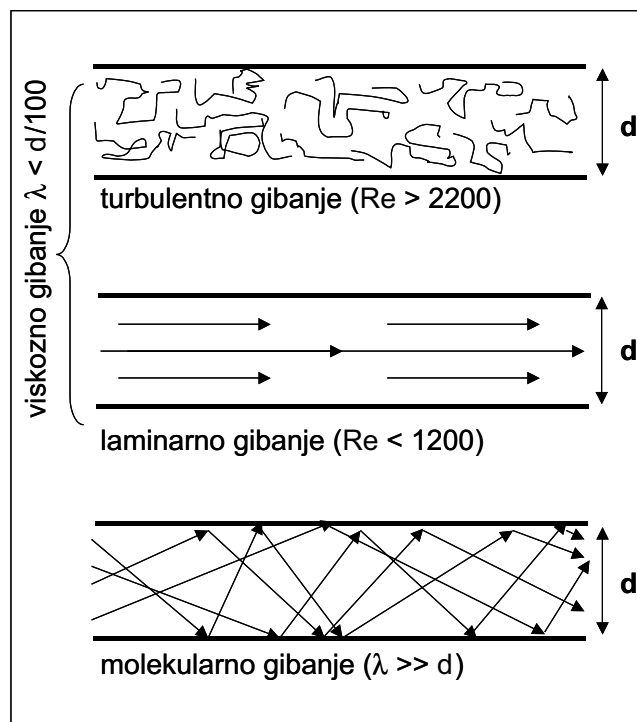
Pri višjih tlakih, kjer je srednja prosta pot molekul  $\lambda$  veliko manjša od premera cevi  $d$  ( $\lambda < 0,015 d$ ), je pomembna viskoznost plina. Gibanje plina v teh razmerah (govorimo o **viskoznem** toku plina) je lahko

laminarno (posamezne plasti zraka se ne mešajo, tokovnice plina so vzporedne steni cevi, po kateri tečejo) ali turbulentno (pojavi se vrtinci) (slika 1). Kdaj in zakaj se razvije turbulentno gibanje? Pojav turbulence je povezan z viskoznostjo plinov. Za lažje razumevanje pojava si pomagajmo z analogijo s tekočinami, kjer nam je pojav bolj domač.

**Tabela 1:** Viskoznost izbranih plinov pri sobni temperaturi

Plin	Molekulska masa	Viskoznost $10^{-6}$ Pa s
H <sub>2</sub>	2	8,8
He	4	19,6
H <sub>2</sub> O (pare)	18	9,7
N <sub>2</sub>	28	17,6
Zrak	29	18,2
O <sub>2</sub>	32	20,4
Ar	40	22,3
CO <sub>2</sub>	44	14,7

Če primerjamo vodo, med ali smolo ugotovimo, da se pri pretakanju zelo različno vedejo. Medtem ko teče voda z lahkoto in se pri večjih hitrostih pretakanja giblje turbulentno, pa teče med počasi in skoraj vedno laminarno. Pravimo, da ima večjo viskoznost kot



**Slika 1:** Shematski prikaz turbulentnega, laminarnega in molekularnega gibanja plinov

voda. Viskoznost si lahko predstavljamo kot nekakšno trenje med posameznimi plastmi tekočine, zato se sosednje tekočinske plasti gibljejo relativno druga glede na drugo. Viskoznost je posledica medmolekularskih sil, s katerimi molekule iz ene plasti učinkujejo na molekule iz sosednje. Viskoznost je tudi posledica preskakovanja molekul iz hitrejši plasti v počasnejšo in nasprotno. Oboje skupaj povzroča, da hitrejša plast "vleče" počasnejšo s seboj z viskozno silo  $F$ , obenem pa počasnejša plast zadržuje hitrejšo z enako veliko silo. To silo določa t. i. Stokesov zakon ( $F = \eta \cdot S \cdot (dv/dt)$ ), ki ima linearni in kvadratni člen. Pri majhnih hitrostih gibanja tekočine prevladuje linearni člen, pri velikih (pojav turbulence) pa kvadratni. To pomeni, da se turbulentni tok pojavlja pri tekočinah z manjšo viskoznostjo. Ni pa viskoznost tekočine edini parameter, ki določa pojav turbulentnega toka. S poizkusi lahko ugotovimo, da če pretakamo vodo po tanki cevi, teče brez vrtincev. Po drugi strani pa lahko spravimo celo med v turbulentno gibanje, če ga mešamo v veliki posodi. To pomeni, da je turbulentno gibanje odvisno tudi od hitrosti gibanja in velikosti posode, v kateri se tekočina giblje. Tudi vsaka ovira, ki jo postavimo v gibajočo se tekočino, zmoti njeno gibanje.

Podobno je pri plinih, ki se pretakajo po ceveh. Ker je njihova viskoznost veliko manjša kot pri tekočinah, opazimo turbulentno gibanje že pri veliko manjših hitrostih plina. Pri manjših hitrostih plina je njegovo

gibanje laminarno, medtem ko je pretok plina stacionaren na vsakem mestu. Tokovnice so vzporedne osi cevi, hitrost plina pa je največja v njeni osi. S tako vrsto pretoka plinov se v vakuumski tehniki najpogosteje srečujemo. V nekem vmesnem področju hitrosti se lahko pojavi tako laminarno kot turbulentno gibanje plina. Način gibanja je odvisen tudi od hrapavosti notranje površine cevi in od pogojev na vhodni strani cevi.

Če hitrost plina preseže določeno vrednost, postane gibanje turbulentno. Takšno gibanje zraka ni stacionarno, saj se hitrost plina na vsakem mestu spreminja zaradi menjajočih se vrtincev. Na smer tokovnic močno vpliva kakršnakoli ovira na njegovi poti. Zaradi vrtincev je tlak plina v cevi zelo neenakomeren. Na mestih, kjer je podtlak, se pojavi kavitacija. Gibanje plina je izrazito nepravilno. Turbulenten pretok plina se v vakuumski tehniki ne pojavlja pogosto. Najpogosteje se s tem problemom srečujemo v območju grobega vakuuma, kadar imamo opraviti z zelo močnimi črpalkami.

Parameter, ki določa mejo med turbulentnim in laminarnim pretokom, je Reynoldsovo število  $Re$ . Reynoldsovo število je po definiciji:

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\eta} \quad (2)$$

kjer je  $\rho$  gostota plina,  $v$  njegova hitrost in  $\eta$  viskoznost, medtem ko je  $D_h$  hidravlični parameter cevi. Hidravlični parameter  $D_h$  je definiran kot razmerje  $4A/B$ , kjer je  $A$  presek cevi in  $B$  obseg. Pri okrogli cevi je to razmerje kar enako njenemu premeru  $d$ . Iz praktičnih razlogov lahko Reynoldsovo število izrazimo kot funkcijo pretoka plina (oz. črpalne hitrosti). V vakuumski tehniki je pretok plinov definiran kot:

$$Q = \frac{d(pV)}{dt} \quad (3)$$

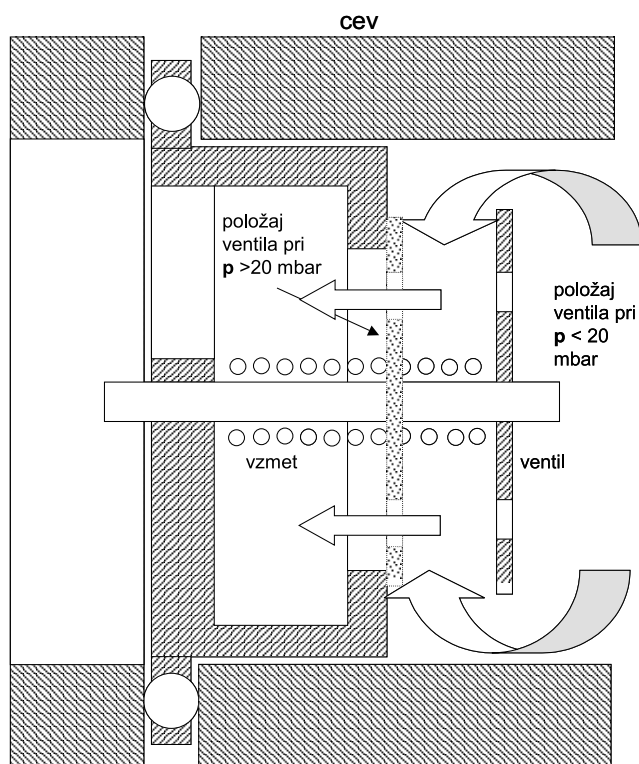
kjer smo upoštevali, da je  $(dV/dt)$  črpalna hitrost  $S$  (izražamo jo v Pa L/s). Ker je  $p = n m = \frac{Mp}{RT}$ , dobi izraz za Reynoldsovo število naslednjo obliko:

$$Re = \frac{Mp}{RT} \frac{4Q}{\pi d^2 p \mu} \quad (4)$$

Pri sobni temperaturi ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je viskoznost zraka  $1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , plinska konstanta  $8312 \text{ L Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in  $M = 28,98 \text{ kg}$ . Iz enačbe (4) potem sledi:

$$Q_{\text{zrak}} = 9,06 \cdot 10^{-2} Re \cdot d \quad (5)$$

Ugotovljeno je bilo, da se pojavi prehod iz laminarnega gibanja zraka v turbulentno pri vrednosti Reynoldsovega števila okrog 2000. Če torej privza-



**Slika 2:** Shema ventila, ki se avtomatsko zapre na začetku črpanja vakuumske posode, ko je pretok plinov velik

memo to merilo, potem lahko iz zgornje enačbe izračunamo za cilindrično cev pri sobni temperaturi kritično črpalno hitrost, pri kateri pride do omenjenega prehoda:

$$Q > 24 \cdot d \quad (6)$$

Pri tem je premer cevi podan v milimetrih, pretok plina  $Q$  pa v mbar L/s. Če je npr. premer cevi 25 mm, se bo turbulentno gibanje plina pojavilo, kadar bo hitrost črpanja presegla 600 mbar L/s. Če bomo torej uporabili priključno cev s takšnim premerom in črpalno, ki bo imela črpalno hitrost 10 L/s, potem bomo imeli v cevi turbulenten tok vse do tlaka 30 mbar.

Kako preprečimo pojav turbulence pri črpanju vakuumske posode? Najenostavnejša rešitev je, da med črpalno in vakuumsko posodo vgradimo ventil, ki se samodejno zapre, ko je na začetku črpanja pretok zraka velik. Praktična izvedba takšnega ventila je

prikazana na sliki 2. Plošča ventila ima več manjših luknjic. Ventil je nameščen na os, ki je vpeta na ohišje priključne cevi. Na osi je vzmet, ki odrine ploščo ventila od ležišča s tesnilom. Ko pričnemo črpati vakuumsko posodo, je pretok zraka zaradi velike tlačne razlike med vhomom v rotacijsko črpalno in vakuumsko posodo velik, zato tlak zraka potisne ploščo ventila na ležišče s tesnilom. Črpalna hitrost se bistveno zmanjša, saj se vakuumska posoda črpa samo skozi manjše luknjice v plošči ventila. Ko se tlaka na obeh straneh izenačita, vzmet odrine ploščo ventila in črpalna hitrost se poveča. To se zgodi pri tlaku, ki je manjši od 30 mbar.

dr. Peter Panjan  
 Institut "Jožef Stefan"  
 Jamova 39  
 1000 Ljubljana

# DVAJSETLETNICA CENTRA ZA TRDE PREVLEKE

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## 1 UVOD

Orodja so temelj vsakršne industrijske proizvodnje. Z njimi obdelujemo najrazličnejše materiale, kot so konstrukcijska in druga jekla, zlitine na osnovi bakra, aluminija, magnezija, niklja in titana, kompozite, les, plastiko itd. Postopki obdelave pa so tudi zelo različni: rezanje (npr. struženje in rezkanje kovin), preoblikovanje (hladno in vroče kovanje, valjanje, globoki vlek in krivljenje pločevine ter profilov, hladna in vroča ekstruzija profilov), stiskanje prahov (npr. izdelava magnetov in nekaterih strojnih delov, tablet), tlačno litje izdelkov iz aluminijevih in magnezijevih zlitin, brizganje izdelkov iz plastike. Za vse našteje postopke obdelave potrebujemo ustrezna orodja.

Orodja so med obratovanjem izpostavljena velikim mehanskim, toplotnim in korozijskim obremenitvam, zato pride do različnih procesov njihove obrabe, kot so abrazijska, adhezijska in termokemična obraba. Ker je strošek orodja v večini primerov pomembna postavka v strukturi cene izdelka, je zelo pomembno vprašanje, kako povečati obstojnost in produktivnost orodja. Njegovo obstojnost lahko povečamo z različnimi postopki inženirstva površin, tako da spremenimo strukturo in sestavo površinske plasti (npr. plazemsko nitriranje ali cementiranje, ionska implantacija), ali pa tako, da na površino nanese tanko plast nekega drugega materiala, ki ima želene mehanske in druge fizikalno-kemijske lastnosti. Za zaščito orodij pred obrabo so najprimernejše zelo trde prevleke na osnovi keramičnih materialov (nitridi, karbidi in oksidi prehodnih kovin). Za ta namen zadostuje že nekaj mikrometrov debela trda PVD-prevleka.

Orodjarstvo je primarna dejavnost več kot 130 podjetij v Sloveniji. To je tudi ena od najbolj zdravih in konkurenčnih gospodarskih panog pri nas. V orodjarstvu je zaposlenih več kot pet tisoč delavcev, ki so lani ustvarili 47 milijard tolarjev prihodkov od prodaje, od katerih je bilo 65 odstotkov ustvarjenih na tujih trgih. V kovinskopredelovalni panogi orodjarne dosežajo eno od najvišjih bruto dodanih vrednosti na zaposlenega (približno 30.000 evrov).

Na Institutu "Jožef Stefan" PVD-postopke zaščite orodij uporabljamo že več kot 23 let. Pred natančno dvajsetimi leti pa smo skupaj s podjetjem Smelt ustanovili Center za trde prevleke, kjer se ukvarjamo z razvojem novih prevlek in z zaščito orodij za potrebe industrijskih partnerjev.

## 2 KRATKA ZGODOVINA RAZVOJA ORODNIH MATERIALOV IN POSTOPKOV NJIHOVE ZAŠČITE

Prva rezalna orodja so bila narejena iz ogljikovega jekla okrog leta 1800. Dovoljene hitrosti rezanja so bile približno 1 m/min. Desetkrat večjo hitrost rezanja so omogočila visokolegirana hitrorezna volframova jekla, ki so se pojavila okrog leta 1868. Lastnosti teh jekel so kasneje bistveno izboljšali s toplotno obdelavo (kaljenje), ki sta jo predložila Američana F. Taylor in J. White. Postopek toplotne obdelave sta predstavila na pariškem sejmu tehnike leta 1898 (ko je bil postavljen Eifflov stolp). Leta 1930 je Nemeč Bernard Berhaus patentiral postopek plazemskega nitriranja, ki je omogočil utrditev vrhnje plasti (okrog 100 mikrometrov) orodnega jekla. Istega leta se je pojavil nov orodni material – karbidna trdina. Izdelana je bila iz mikrometrovskih zrn volframovega karbida in kovinskega veziva (kobalta), takšno karbidno trdino poznamo pod komercialnim imenom Widia. Rezalna orodja iz karbidne trdine so omogočila hitrosti rezanja okrog 100 m/min.



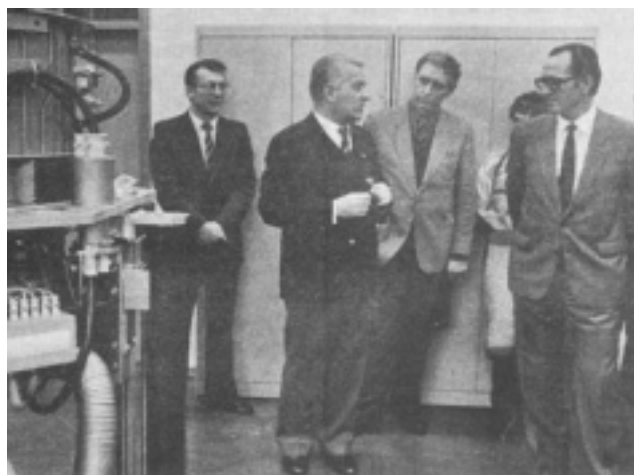
**Slika 1:** Balzersova eksperimentalna naprava Sputron (v ozadju), v kateri smo leta 1982 naredili prve TiN-prevleke na ploščate rezalne ploščice, in doma konstruirana naprava (v ospredju), v kateri smo lahko nanašali TiN-prevleke na orodja s komplicirano geometrijo (npr. svedri). Preizkusi orodij v industrijski proizvodnji so bili zelo spodbudni.

Pred drugo svetovno vojno in po njej so metalurgi z dodajanjem legirnih elementov izdelali celo vrsto novih orodnih jekel za izdelavo orodij za posebne primere uporabe. Istočasno se je nadaljeval razvoj orodnih materialov iz karbidne trdine, ki je pripeljal do odkritja najrazličnejših kermetov (to je kompozit keramike in kovine – metal) in orodnih materialov na osnovi keramike (npr.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ti orodni materiali so zelo trdi, kemijsko stabilni, vendar krhki, zato se uporabljajo pri velikih hitrostih rezanja in majhnih pomikih (fina končna obdelava). Dovoljene hitrosti rezanja so se povečale na okrog 1000 m/min. Naslednji revolucionarni korak na področju rezalnih orodij je bil narejen okrog leta 1968, ko so se pojavile rezilne ploščice, izdelane iz polikristaliničnega diamanta in kubičnega bornitrida. Oba materiala sta sicer zelo trda, vendar krhka in draga, zato se še danes uporabljata samo za končno obdelavo v izbranih primerih. Dovoljene hitrosti rezanja so okrog 10 000 m/min. Orodja iz polikristaliničnega diamanta so primerna za obdelavo zelo abrazivnih kompozitov (npr. mešanica bakelita in steklenih vlaken), ne pa tudi za obdelavo feritnih materialov, ker pride pri povišanih temperaturah zaradi tvorbe karbidov do razgradnje orodnega materiala.

Prve zaščitne (keramične) prevleke na osnovi TiN so bile narejene konec šestdesetih let s kemijskim postopkom nanašanja iz parne faze (CVD – Chemical Vapour Deposition). Osnova tega postopka je termična piroliza par kovinskih halogenidov v atmosferi



**Slika 2:** Prva naprava za nanos trdih prevlek (BAI 730) v Centru za trde prevleke, ki jo je kupilo podjetje Smelt. Ob napravi stoji Damjan Matelič, ki v Centru že dvajset let nanaša trde prevleke na orodja in strojne dele.



**Slika 3:** Odprtju centra so prisotvovali najvišji predstavniki takratne oblasti. Od desne proti levi stojijo: predsednik izvršnega sveta Andrej Marinc, dipl. ing., minister za znanost v takratni vladi dr. Erik Vrenko, prof. Boris Navinšek (IJS) in dr. Mirko Opara (Smelt).

dušika in vodika. Na vročih podlagah (okrog 1000 °C) se iz karbidne trdine izloči tanka plast TiN, medtem ko se druge plinske reakcijske produkte odčrpa iz reakcijske posode. Zaradi visoke delovne temperature postopek ni primeren za nanos prevlek na podlage iz orodnih jekel, ki so popuščana na temperaturi pod 500 °C, saj se med postopkom zaščite razkaliijo. Nadaljnji razvoj trdih zaščitnih prevlek je zato šel v smeri zmanjševanja temperature nanašanja, da bi jih lahko nanašali na čim širši spekter orodnih materialov. Leta 1979 je bil narejen prvi uspešen poizkus nanosa titannitridne trde prevleke na podlage iz hitroreznega jekla s fizikalnimi oz. vakuumskimi postopki nanašanja (PVD – Physical Vapour Deposition) pri temperaturi okrog 450 °C. Nekoliko kasneje so se pojavili CVD-postopki, ki so potekali v plazmi (PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). Prisotnost plazme je omogočila kemijske reakcije pri bistveno nižjih temperaturah kot pri konvencionalnih CVD-postopkih. Vendar je spekter prevlek, ki jih lahko pripravimo s CVD- in PACVD-postopki, bistveno manjši od tistih, ki jih lahko pripravimo s PVD-postopki. Za razliko od PVD sta prva dva postopka ekološko oporečna, delo z vhodnimi plini na osnovi halogenidov prehodnih kovin pa zahteva posebne varnostne ukrepe.

Titannitridnim so kmalu sledile titankarbonitridne (TiCN) PVD-prevleke. Na začetku devetdesetih let so prišle v komercialno uporabo CrN- in TiAlN-prevleke, sredi devetdesetih let pa večplastne strukture TiN/TiAlN. Na začetku tega desetletja pa je bil narejen revolucionaren korak naprej s pripravo trdih prevlek v obliki nanorešetak in nanokompozitov. Šele pred nekaj leti so bile narejene tudi aluminijoksidne PVD-prevleke, ki so zanimive predvsem zato, ker



**Slika 4:** Odprtje Centra za trde prevleke leta 1985 sta se udeležila tudi predstavnika Balzersa iz Liechtensteina Rudolf Brink, dipl. ing., takratni direktor Balzersovega sektorja za proizvodnjo trdih prevlek (prvi z desne) in Pierre Burdet ing. (drugi z leve). Drugi z desne je prof. Boris Navinšek, prvi z leve pa Anton Žabkar, dipl. ing.

ostanejo zelo trde tudi pri visokih temperaturah. Omeniti moramo tudi diamantne prevleke, ki so prišle v industrijsko proizvodnjo sredi devetdesetih let. Na podlage iz karbidne trdine se jih lahko nanese samo s CVD-postopkom. Že dalj časa so v ospredju zanimanja raziskovalcev tudi tanke plasti trdih maziv, ki so zanimive za suho obdelavo (tj. brez uporabe zdravju in okolju škodljivih hladilno-mazalnih tekočin) in kot mazivo v avtomobilski industriji, kjer se uporabljajo za zmanjšanje trenja gibljivih delov motorjev z notranjim izgorevanjem. Takšne prevleke so diamantu podobne (DLC) ter na osnovi WC/C in molibdenovega disulfida.

### 3 TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE NA INSTITUTE "JOŽEF STEFAN" – DVAJSET LET CENTRA ZA TRDE PREVLEKE

Če v ta časovni okvir umestimo dogajanje pri nas, potem moramo poudariti naslednje pomembne dosežke. Pod vodstvom zdaj že upokojenega profesorja dr. Borisa Navinška, ki je bil dolgoletni vodja Odseka za tanke plasti in površine, smo na Institutu "Jožef Stefan" na osnovi lastnega znanja v eksperimentalni napravi SPUTRON in v doma konstruirani napravi leta 1982 naredili prve titannitridne keramične trde prevleke, ki smo jih nanegli na različna rezalna orodja in orodja za preoblikovanje. Leta 1984 smo jih zaščitili z blagovno znamko JOSTiN® v 23 evropskih državah. Resen prodor tehnologije trdih zaščitnih prevlek v industrijo ni bil mogoč z razpoložljivimi eksperimentalnimi napravami.

Pred natanko dvajsetimi leti sta se zato Institut "Jožef Stefan" in Smelt odločila za nakup profesionalne naprave ter ustanovila Center za trde

prevleke, ki je bil v tistem času eden prvih v Evropi. Zasluge za postavitev tega centra ima poleg že omenjenega prof. Navinška tudi pokojni profesor Osredkar, ki mu je uspelo prepričati ključne ljudi v podjetju Smelt, da so investirali skoraj milijon in pol švicarskih frankov v nakup naprave za nanos keramičnih prevlek in ultrazvočne naprave za čiščenje orodij. Institut je prispeval denar za nakup poslovnih prostorov v Domžalah in ureditev zahtevne infrastrukture. Dosežki naše raziskovalne skupine in dobro znanstveno sodelovanje s podjetjem Balzers so nam omogočili, da smo kupili najsodobnejšo Balzersovo napravo BAI 730 brez "know-howa", ki je bil ocenjen na 760.000 švicarskih frankov. V napravi enakega tipa so leta 1979 Balzersovi raziskovalci naredili prve trde prevleke na svetu. Balzers je na področju trdih zaščitnih prevlek še danes vodilno podjetje na svetu. Do danes so po celem svetu postavili več kot šestdeset centrov.

Brez pretirane samohvale lahko rečemo, da v tistem času na tem področju nismo veliko zaostajali za najboljšimi na svetu. Pionirsko delo pri razvoju naših trdih prevlek in pri uvajanju "zlatih" orodij v industrijsko proizvodnjo je naredil prof. Boris Navinšek. Ta naloga pa je bila vse prej kot lahka. Pod njegovim vodstvom je bilo v prvih letih uporabe trdih prevlek organiziranih pet posvetovanj za uporabnike iz industrije. Prispevke s teh posvetovanj je uredil v treh zbornikih. Napisal je dve knjigi o trdih zaščitnih prevlekah in več kot petdeset strokovnih člankov. Obiskal je vsa večja podjetja s področja kovinsko-predelovalne industrije v takratni Jugoslaviji, kjer je imel strokovna predavanja za njihove orodjarje. Veliko dela pri promociji trdih prevlek sta naredila tudi takratni vodja centra g. Tone Volk in zdaj že pokojni fizik Anton Žabkar, sodelavec našega odseka. Za uspešen prodor za tiste čase zelo sodobne tehnologije v domačo industrijo, so zaslužni tudi mnogi tehnologi (zanesenjaki) iz slovenske (in jugoslo-



**Slika 5:** Eden od seminarjev za uporabnike iz industrije, ki smo ga leta 1993 organizirali v Smeltu

vanske) industrije ki so ob začetnih težavah uvajanja novih "zlatih" orodij pokazali veliko stopnjo zaupanja in odprtosti za tehnološke novosti.

Kapacitete centra so bile prilagojene potrebam celotne jugoslovanske industrije. Izguba jugoslovanskega trga in kriza slovenske kovinskopredelovalne industrije v začetku devetdesetih let sta zamajali njegove temelje. Obstoj centra je bil nekaj časa negotov, vendar so se sredi devetdesetih let zanj spet začeli boljši časi. Še posebej pa to velja za zadnja leta, ko se podjetja pomena in prednosti kakovostnih orodij vedno bolj zavedajo.

Med prvimi na svetu smo na začetku devetdesetih let v industrijsko proizvodnjo vpeljali CrN-prevleke. Plod lastnega znanja so tudi nizkotemperaturne kromnitridne prevleke ter visokotemperaturne kromkarbidne in kromkarbonitridne prevleke. Razvoj sodobnih večkomponentnih, večplastnih in nanokompozitnih trdih prevlek ter tankih plasti trdih maziv nam je omogočila nova naprava CC800, ki smo jo kupili leta 2002 od nemškega podjetja CemeCon. Nasprotno od starejše naprave BAI 730, kjer prevleke napačimo s curkom nizkoenergijskih elektronov, deluje nova naprava po principu naprševanja. V njej lahko pripravimo zelo širok spekter trdih prevlek na relativno velike površine podlag. Najnovejši dosežek naše raziskovalne skupine so trde prevleke TiN/TiAlN z modulacijsko periodo v nanometrskem področju. Dva mikrometra debela prevleka je sestavljena iz približno 120 plasti. Večplastna struktura zagotavlja prevleki večjo trdoto in žilavost, česar doslej ni bilo mogoče doseči.

V vseh teh letih je bilo v našem odseku na temo trdih prevlek narejenih 12 diplomskih del, tri magistrska in pet doktorskih del. V organizaciji Razvojnega centra orodjarstva Slovenije (TECOS) smo v zadnjih letih izvedli pet celodnevni seminarjev za uporabnike



**Slika 6:** Center za trde prevleke danes. V ospredju je nova naprava CC800.

iz industrije na temo zaščite orodij in strojnih delov. V uglednih mednarodnih časopisih pa smo na temo trdih zaščitnih prevlek objavili več kot trideset znanstvenih člankov. S področja trdih prevlek smo pridobili tudi pet patentov. Sodelovali smo tudi pri več mednarodnih projektih (COST 515, projekt z Balzersom). V okviru 5-letnega razvojno-raziskovalnega projekta s podjetjem Balzers iz Liechtensteina smo leta 1993 od njih dobili še eno (sicer rabljeno) napravo BAI 730. To napravo uporabljamo v raziskovalne namene. Za študij procesov v nizkotlačni plazmi smo jo opremili z masnim in energijskim spektrometrom.

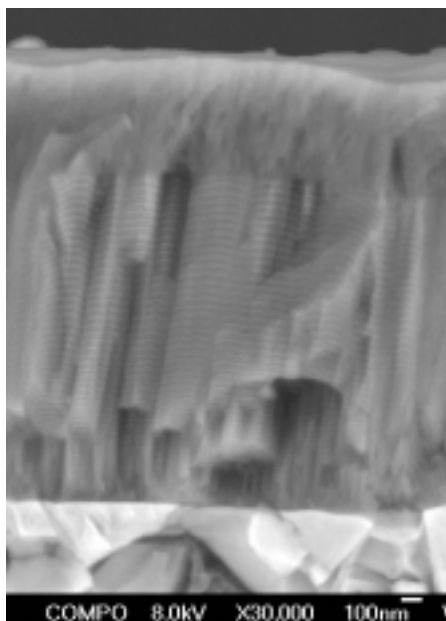
#### **4 PREDNOSTI ORODIJ IN STROJNIH DELOV, ZAŠČITENIH S TRDIMI PVD-PREVLEKAMI**

Kombinacija trde keramične prevleke ter žilave podlage (npr. hitrorezno jeklo) je s tribološkega vidika izjemno ugodna. Nanos nekaj mikrometrov debelih keramičnih trdih PVD-prevlek na orodja je še danes najuspešnejši način njihove zaščite pred abrazijsko, adhezijsko in kemotermično obrabo. Obstojnost prekrita orodja je zato veliko večja od neprekrita. Trde prevleke pa morajo biti ne samo zelo trde, ampak tudi oksidacijsko odporne in kemijsko stabilne pri visoki temperaturi. Hkrati morajo biti slab toplotni prevodnik in imeti majhen koeficient trenja. Z vidika uporabe so bistvenega pomena tudi dobra oprijemljivost na podlage, kristalinična mikrostruktura, fino zrnatost, tlačne notranje napetosti, odsotnost mikrorazpok in gladka površina.

Keramične prevleke so se sprva uporabljale samo za površinsko zaščito rezalnih orodij, kasneje pa tudi za zaščito orodij za preoblikovanje, brizganje plastike, tlačno litje aluminijevih in magnezijevih zlitin, orodij za vroče preoblikovanje (kovanje), orodij za ekstruzijo in orodij za vlečenje. Poleg tega se trde prevleke vedno bolj uporabljajo tudi za zaščito strojnih delov. Čeprav je glavni pomen zaščitnih prevlek povečanje obstojnosti orodja oz. strojnega dela, imajo še nekatere druge pozitivne učinke. Tako omogočijo večje rezalne hitrosti in večje pomike in posledično večjo produktivnost, ki je pogosto pomembnejša od večje obstojnosti orodja. Tudi kvaliteta obdelave površine izdelka je večja. Nekatere vrste trdih prevlek se odlikujejo z majhnim koeficientom trenja, zato je poraba energije med postopkom obdelave manjša. V nekaterih primerih se lahko celo odpovemo mazanju orodja z okolju in zdravju škodljivimi tekočinami. Doslej so namreč stroji vseh vrst porabili veliko hladilno-mazalnih tekočin, ki so zaradi vsebnosti klora okolju in zdravju ljudi zelo škodljive.

Ker so keramične trde prevleke kemijsko dokaj inertne, se material obdelovanca praktično ne lepi na





**Slika 7:** Posnetek preloma večplastne strukture TiN/TiAlN, napršene na podlago iz karbidne trdine. TiN/TiAlN-prevleka z modulacijsko periodo v nanometriškem področju je najnovejši dosežek naše raziskovalne skupine.

površino orodja. Adhezijska obraba in trenje sta zato pri prekritih orodjih manjša. Pomembna prednost orodij, zaščiteneh s PVD-prevlekami, je tudi v tem, da v splošnem povečujejo obstojnost pri visokih temperaturah (ki navadno spremljajo obdelavo). Z zaščitno prevleko lahko izboljšamo tribološke lastnosti nerjavčega jekla ter aluminijevih, magnezijevih in titanovih zlitin, s katerimi vse pogosteje nadomeščamo konvencionalne materiale (npr. konstrukcijsko jeklo). Ti materiali se odlikujejo z majhno specifično maso (z izjemo nerjavčega jekla) in veliko trdnostjo (natezno, upogibno), vendar pa so relativno mehki in zato slabo odporni proti abrazijski obrabi. Brez zaščitnih prevlek ni možna obdelava zelo trdih kaljenih jekel ter

nikljevih in titanovih zlitin, ki sicer niso zelo trde, vendar pa so zelo žilave.

Vse to so razlogi, zakaj se danes v industriji orodij brez prevlek praktično ne uporablja več, saj so zastoji zaradi slabih orodij veliko dražji od dobrega orodja.

## 5 SKLEP

V zadnjih dveh desetletjih, odkar so se pojavile, so PVD trde prevleke postale nepogrešljive pri zaščiti orodij. Njihovo število in primeri njihove uporabe za izboljšanje triboloških lastnosti orodij in strojnih delov v zadnjih letih eksponentno narašča. PVD-postopki omogočajo pripravo zelo širokega spektra trdih prevlek, od katerih največ obetajo nanostrukturne (nanorešetke, nanokompozitne, nanogradientne) in druge supertrde prevleke (diamantne, c-BN, CN<sub>x</sub>). Pričakujemo lahko, da bodo morale biti v prihodnosti vse mehanske komponente zaščitene s PVD-prevlekami, bodisi pred obrabo bodisi zato, da se zmanjša trenje gibljivih delov. Tako se nekatere od njih že uporabljajo kot suha maziva pri različnih sestavnih delih avtomobilskega motorja.

Sodobni plazemski postopki inženirstva površin, ki so na voljo v našem Centru za trde prevleke, omogočajo našim orodjarnam večjo konkurenčnost na svetovnem trgu. Gospodarski pomen trdih prevlek je zato eden ključnih razlogov, da naše raziskovalno-razvojno delo na tem področju nadaljujemo tudi v prihodnosti. Naša naloga je, da razširimo spekter trdih zaščitnih prevlek in orodij ter strojnih delov, pri katerih lahko izboljšamo tribološke lastnosti. Pomembno pa je tudi, da industrijskim partnerjem pomagamo pri reševanju triboloških problemov, ki se pojavljajo pri njihovi proizvodnji. Za ta namen imamo na voljo najsodobnejšo opremo, kot so nanoindenter, merilnik adhezije, profilometer itd.



# Kambič

Laboratorijska oprema



## DVAJSETLETNICA PODJETJA KAMBIČ – LABORATORIJSKA OPREMA

Podjetje Kambič – Laboratorijska oprema je eno od tistih malih podjetij v Sloveniji, ki se mu je uspelo iz popolne anonimnosti prebiti v eno uspešnejših v regiji in širši Sloveniji, in to z visokozahtevnimi proizvodi s področja laboratorijske opreme za farmacevtsko industrijo, zdravstvene ustanove in raziskovalne laboratorije. Proizvodni program podjetja vključuje parne sterilizatorje, avtoklave, sterilizatorje, inkubatorje, vakuumske sušilnike, prehodne komore, klimatske – rastne komore, liofilizatorje, kalibracijske kopeli, opremo za restavratorje, olja za vakuumske črpalke in druge izdelke. Z njihovimi napravami so opremljene ugledne ustanove v Sloveniji in po svetu (farmacevtska industrija, bolnišnice, lekarne, zdravstveni domovi, inštituti, muzeji, preizkuševalni laboratoriji ...). Naštete naprave uporabljajo na področju genetike (npr. programabilni termoblok, hibridizacijski inkubator, citogenetska komora, vodne kopeli), medicine (npr. avtoklavi, sterilizatorji, vodne kopeli), v raziskovalnih laboratorijih (npr. sušilniki z naravno in prisilno cirkulacijo, vakuumski sušilniki, liofilizatorji, olja za vakuumske črpalke) ter industriji (npr. avtoklavi, vakuumski sušilniki, olja za difuzijske črpalke). Konstrukcijo naprav prilagajajo zahtevam kupca, zato je večina njihovih izdelkov unikatnih.

Začetki podjetja segajo dvajset let nazaj, ko se je g. Anton Kambič, ki je bil do takrat zaposlen v Iskri Kondenzatorji v Semiču, odločil za samostojno podjetništvo. Začel je proizvodnjo olj za vakuumske črpalke. Z vakuumsko tehniko in tehnologijami se je ukvarjal v Iskri Kondenzatorji, kjer je bil vodja proizvodne enote za metalizacijo folije za kondenzatorje. Uspešen prodor na trg z olji za vakuumske črpalke mu je dal poleta, da se je lotil drugih izzivov. Njegov naslednji uspešen projekt je bil konstrukcija in izdelava avtoklavov in vakuumskih sušilnikov. V podjetju je takrat zaposlil prve delavce, ki so skupaj s kooperanti v celoti izdelali zahtevne naprave. V prvih letih obstoja se je podjetju pridružil tudi Boris Lov-

renčič, dipl. ing., ki je bil pred tem vodja komercialne Iskri Kondenzatorji. On je prevzel skrb za prodajo in vodenje servisne službe, ki so jo organizirali v Sloveniji in na Hrvaškem. Danes svoje izdelke prodajajo ne samo v Sloveniji, ampak tudi v Franciji, Italiji, na Hrvaškem, v Bosni in Hercegovini ter Srbiji in Črni gori in drugod po svetu. Prodaja zunaj Slovenije obsega več kot 30 % proizvodnje.

Skupaj z novimi sodelavci je g. Kambič nenehno širil proizvodni program, obseg proizvodnje in tržišče. Tako so uspešno konstruirali in izdelali tudi najzahtevnejše vakuumske naprave, kot so liofilizatorji. Liofilizacija je postopek odstranitve vode iz temperaturno občutljivih bioloških in anorganskih snovi z vakuumskim sušenjem iz zamrznjenega stanja. Večina produktov biološkega izvora, še posebej tistih, ki so namenjeni za medicinske in farmacevtske aplikacije, je zelo pokvarljiva, če jim ne odtegnemo vode. Preko podjetja 5 Pascal liofilizatorje že vrsto let uspešno prodajajo na italijanskem trgu.

Podjetje je s časom postalo pravo družinsko podjetje, saj sta se v njem zaposlila tudi lastnikova žena in sin, ki je na strojni fakulteti v Ljubljani diplomiral na temo liofilizacije. V podjetju so zaposlili še nekaj mladih inženirjev, ki skrbijo tako za konstrukcijo novih naprav kot tudi za validacijo. Validacija je potrebna za vsak izdelek, preden ga pošljejo kupcu. Parametri, ki jih merijo, so najpogostejše temperatura (sterilizatorji, sušilniki, termosttirane komore, kopeli), tlak (parni sterilizatorji, vakuumski sušilniki), relativna vlažnost (klimatske – rastne komore) in koncentracija ogljikovega dioksida (inkubatorji). Vsako napravo preskusijo in umerijo z merilniki, umerjenimi z mednarodnimi etaloni. Validacija poteka po lastnih protokolih, ki temeljijo na ustreznih standardih. Na zahtevo kupca izvajajo periodično validacijo procesov, ki se izvajajo pri uporabnikih. To velja zlasti za naprave, kot so parni sterilizatorji, sterilizatorji na vroč zrak, vakuumski

sušilniki, klimatske komore in inkubatorji. Pri sterilizacijskih postopkih je zelo pomembna izbira primerne programa za določeno vrsto materiala, ki ga steriliziramo. Validacije se lahko izvajajo po njihovih ali po strankinih validacijskih protokolih.

Danes je v podjetju redno zaposlenih 24 delavcev. Podjetje pa zagotavlja delo tudi mnogim kooperantom. Podjetje Kambič – Laboratorijska oprema, ki se uspešno spopada z razvojem, proizvodnjo in trženjem zahtevnih naprav, je ponos kraja. Njihov uspešen razvoj je spodbuda mladim podjetnikom, ki na njihovem primeru lahko vidijo, da se je mogoče z dobrimi idejami, trdim delom in predvsem znanjem

tudi iz majhnega podeželskega mesteca prebiti v širši evropski prostor.

Gospod Kambič je član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije od vsega začetka. Finančno je podprl mnoge akcije DVTS, zlasti izdaje strokovnih knjig, kar dokazuje, da ceni znanje strokovnjakov z raziskovalnih inštitucij. Zato sem prepričan, da lahko v imenu vseh članov DVTS zapišem, da se skupaj z njim in njegovimi sodelavci veselimo uspehov njegovega podjetja in hkrati želimo, da bi uspešno pot nadaljevali tudi naprej.

dr. Peter Panjan, urednik Vakuumista

## GOVOR G. ANTONA KAMBIČA, DIREKTORJA PODJETJA KAMBIČ – LABORATORIJSKA OPREMA, NA SLOVESNOSTI OB DVAJSETLETNICI PODJETJA, KI JE BILA 2. 7. 2005

Dvajset let uspešnega dela pomeni za neko gospodarsko družbo kar solidno dobo, kajti vemo, da veliko na novo ustanovljenih družb propade v prvih nekaj letih. Krepko smo se trudili, da smo obstali v tem razburkanem poslovnem svetu. Ne samo to, ves čas od ustanovitve smo vsako leto nadpovprečno napredovali, izpolnjevali vse svoje obveze do zaposlenih, do dobaviteljev, kupcev in države ter v največji meri razvijali podjetje in nove proizvode. Naši največji kupci so farmacevtska industrija, inštituti, fakultete, priznana podjetja v Franciji in Italiji.

Naši proizvodi ustrezajo najvišjim tehnološkim, kakovostnim in varnostnim standardom. Vse, kar boste videli pri nas, je plod lastnega domačega znanja. Letos smo imeli tudi prvo direktno dobavo nekaj naših aparatov v ZDA, na kar smo še posebej ponosni.

Pred 45 leti je mizarsko podjetje, ki je delovalo na tej lokaciji, uspešno izvažalo lesene nogice za kavče v ZDA. Kot mlad deček sem bil takrat večkrat tukaj in sem poznal njihov entuziazem, kako so v rednem času delali v svojem podjetju, v prostem času pa udarniško gradili prostore. Kar naenkrat je v takratni Jugoslaviji nastopilo obdobje, ko so za vse mislili in odločali politiki. Prišli smo do tega, da kar naenkrat nismo bili več konkurenčni in zanimivi za tuje trge. Tako je tudi mizarsko podjetje žalostno propadlo.

Vesel sem, da smo sedaj mi sposobni konkurirati razvitemu svetu in jim ponuditi zahtevne in visoko-



**Slika 1:** G. Anton Kambič med slavnostnim govorom



**Slika 2:** Proizvodni in upravni zgradbi podjetja Kambič – Laboratorijska oprema



**Slika 3:** Preden pošljejo novo napravo kupcu, naredijo validacijo njenih procesnih parametrov

kakovostne proizvode. To zgodbo sem povedal zato, da bodo naši politiki, med katerimi je tudi naš župan in državni svetnik Janko Bukovec, ustvarjali takšne pogoje, ki bodo ugodni za razvoj podjetništva. Ne sme se zgoditi, da postane država tako požrešna, da nam pobere seme, preden zasejemo njivo za novo žetev.

Največje bogastvo našega podjetja so mladi, izobraženi ljudje. Od 24 zaposlenih je 7 visoko strokovno usposobljenih, nekateri se pa še izobražujejo. To je garancija, da lahko naše kakovostne proizvode tržimo najbolj zahtevnim kupcem doma in po svetu.

Letos bomo izdelali za okrog 2 milijona evrov raznih proizvodov. Torej, naš cilj je na dlani. Z inovativnimi in vrednejšimi proizvodi se moramo pojavljati na trgu. To tudi delamo in je stalnica v našem podjetju. Edina pot, da dohitimo razviti svet, je ta, da vgradimo v naše proizvode čim več lastnega znanja in inovacij ter da se čim hitreje prilagajamo potrebam trga. Stalna naloga slehernega zaposlenega je nenehno izobraževanje, budno spremljanje konkurence in vgrajevanje novosti v naš program.

Prepričan sem, da se vsi v podjetju tega zavedamo in da vsi delamo v tem duhu in težimo k istemu cilju. Za doseganje tako ambicioznih ciljev vlagamo ogromno sredstev v nabavo moderne opreme, prostorov, v prilagajanje podjetja najnovejšim tržnim usmeritvam in v izobraževanje.

V tem trenutku urejamo nov merilni laboratorij, ki ga bomo v najkrajšem možnem času tudi akreditirali in s tem pridobili pravico tržiti meritve temperature, vlage in tlakov v višjem kakovostnem in cenovnem razredu. Naše podjetje že 3 leta posluje po mednarodnem standardu ISO 9001/2000. V načrtu imamo gradnjo nove proizvodne hale in posodobiti nekaj obstoječih prostorov, da si zagotovimo razmere za nadaljnji razvoj.

Zgodba o uspehu našega podjetja je naša skupna zgodba, drage sodelavke in dragi sodelavci. Vsem vam iskreno čestitam, zahvaljujem se vam za vestno delo in pripadnost podjetju, ki ste ga med drugim pokazali tudi s svojo navzočnostjo na tej slovesnosti.



**Kambič**  
**Laboratorijska oprema**

Tel.: ++ 386 (0)7 35 65 220  
Fax.: ++ 386 (0)7 35 65 232  
e-mail: [kambic.lab@siol.net](mailto:kambic.lab@siol.net)

**PROIZVODNI PROGRAM:**

**vakuumski sušilniki, liofilizatorji, olja za rotacijske in difuzijske črpalke, sušilniki na vroč zrak, inkubatorji, suhi sterilizatorji, klima komore, vodne kopeli, kalibracijske kopeli, posebne naprave...**

**Liofilizatorji**



**Vakuumski sušilniki**



**Olja za pogon rotacijskih in difuzijskih vakuum črpalk**



# NAVODILA AVTORJEM

## NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV ZA STROKOVNI ČASOPIS VAKUUMIST

Vakuumist je časopis, ki objavlja originalne in pregledne članke s področja vakuumskih znanosti, tehnike in tehnologij, vakuumske metalurgije, tankih plasti, fizike površin trdnih snovi in nanostruktur, analitike površin, fizike plazme in zgodovine vakuumske znanosti in tehnologij. Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku, naslov članka in povzetek pa v slovenskem in angleškem jeziku. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista.

### PRIPRAVA ROKOPISA

Prispevek naj bo napisan v enem od bolj razširjenih urejevalnikov besedil (npr. Word for Windows) ali temu kompatibilnem programu (tekst, urejen s programom LaTeX, ni zaželen). Če avtor uporablja kakšen drug urejevalnik, naj ga konvertira v navaden format ASCII. Celoten rokopis članka obsega:

- naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
- podatke o avtorjih (ime in priimek, brez akademskega naziva, ime in naslov institucije)
- povzetek v slovenskem in angleškem jeziku (največ 250 besed)
- besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
- slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- tabele, preglednice z nadnapisi
- podnapise k slikam
- pregled literature

Obvezna je raba merskih enot, ki jih določa Odredba o merskih enotah (Ur. l. RS št. 26/01), tj. enot mednarodnega sistema SI (glej prispevek: P. Glavič: Mednarodni standardi – Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13), Vakuumist, **22** (2002) 4, 17–22). Enačbe se označujejo ob desni strani besedila s tekočo številko v okroglih oklepajih.

### ILUSTRACIJE

Črno-bele ilustracije (risbe, diagrami, fotografije) morajo biti oštevilčene, priložene posebej. Črkovne oznake na diagramu naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stopca (7,9 cm) velikost števil in (velikih) črk od 1,2 do 2,4 mm. Diagrami in slike naj bodo v formatih BMP, TIF ali JPG. Za risanje naj bo po možnosti uporabljen CorelDraw. Kvaliteta slikovnega gradiva mora biti dovolj visoka, da omogoča neposredno reprodukcijo.

### LITERATURA

Literaturni viri so zbrani na koncu članka in so oštevilčeni po vrstnem redu, kakor se pojavijo v članku. Vsak vir, ki mora biti popoln (okrajšave *ibid.*, *idem.*, et al., etc. niso dovoljene), mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga poišče. Knjige, periodične publikacije, deli knjig, članki v periodičnih publikacijah, patenti, članki in drugi prispevki v elektronski obliki morajo biti citirani kot npr.

- Monografije  
Zgled: S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
- Članki v periodičnih publikacijah  
Zgled: M. Čekada, P. Panjan, Vakuumist, **24** (2004) 4, 4–10
- Prispevki v zbornikih posvetovanj  
Zgled: P. Panjan: Novejši razvoj PVD trdnih zaščitnih prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, Zbornik posvetovanja Orodjarstvo, Portorož, 2003, 121–124
- Članki in drugi prispevki v elektronski obliki  
Zgled: P. Panjan, M. Čekada, B. Navinšek. Surface and Coatings Technology [online], 174–175, 2003, 55–62, dosegljivo na domači strani: <http://www.sciencedirect.com/>

### AVTORSKE PRAVICE

Avtorji prispevka so v celoti odgovorni za vsebino objavljenega sestavka. Z objavo preidejo avtorske pravice na izdajatelja. Pri morebitnih kasnejših objavah mora biti periodična publikacija Vakuumist navedena kot vir.

Uredništvo periodične publikacije Vakuumist:

- odloča o sprejemu članka za objavo
- poskrbi za strokovne ocene in morebitne predloge za krajšanje ali izpopolnitev prispevka
- poskrbi za jezikovne popravke

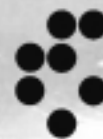
Rokopise pošljite na naslov:

**dr. Peter Panjan**  
glavni in odgovorni urednik Vakuumista  
Institut "Jožef Stefan"  
Jamova 39  
1000 Ljubljana, Slovenija  
elektronska pošta: [peter.panjan@ijs.si](mailto:peter.panjan@ijs.si)  
tel.: (01) 477 32 78  
faks: (01) 251 93 85

# Center za trde prevleke

Institut "Jožef Stefan"

Ljubljanska 80/I, 1230 Domžale



1985–2005

Letos praznujemo 20-letnico Centra



TiN



TiAIN

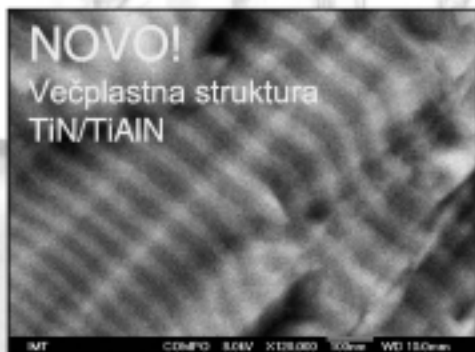
V *Centru za trde prevleke* na Institutu "Jožef Stefan" se že 20 let ukvarjamo z nanašanjem PVD trdih zaščitnih prevlek na rezalna orodja, orodja za hladno in toplo preoblikovanje, ploščice iz karbidne trdine in druga orodja. V Centru imamo dve profesionalni Balzersovi napravi BA1 730 za nanos prevlek **TiN** in **CrN** pri temperaturi 450 °C. V novi CemeConovi napravi CC800 nanašamo poleg **TiN** in **CrN** tudi večkomponentne (**TiAIN**) in večplastne prevleke (npr. **TiN/TiAIN**) 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.



CrN

NOVO!

Večplastna struktura  
TiN/TiAIN



TiAIN/a-C



Dodatne informacije:

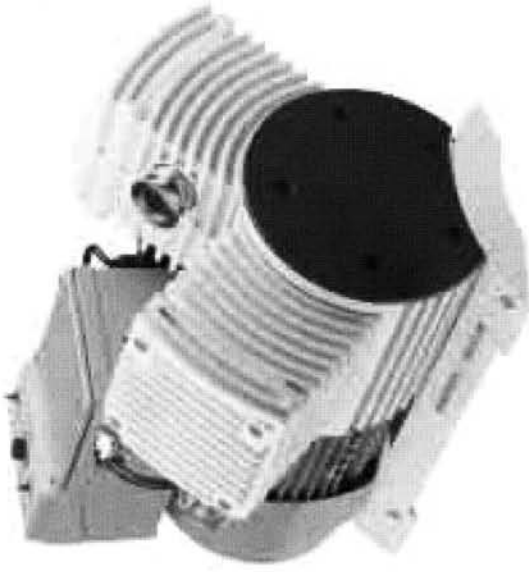
<http://www.ijs.si/ijs/f3/ijs-dept-f3.html-l2>

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)

# Summer promotion 2005

special offer for universities

## XtraDry™



Pumping speed	8 m <sup>3</sup> /h	13 m <sup>3</sup> /h
Final pressure	<0.05 mbar	<4 mbar
<b>Net price</b>	<b>€ 3,060.-</b>	<b>€ 3,450.-</b>

## Turbo Drag Pumps



Turbopump	TMH/U 071 P	TMH/U 261 P	TMH/U 521 P
<b>Net price</b>	<b>€ 3,290.-</b>	<b>€ 6,120.-</b>	<b>€ 10,530.-</b>

Price incl. Turbo controller, Net- and connection cable (3m)

**PFEIFFER**



**VACUUM**

Austria & C.E. Europe

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH, Branch Office Praha

Zvonarska 885 · CZ-156 00 Praha 5 · Phone +420 257 923 888 · Fax +420 257 923 · 014 · office@pfeiffer-vacuum.cz

Magnificat Kft., Pfeiffer Vacuum Austria, Information and Service Office

Deak Ference u. 8 · HU-1047 Budapest · Phone +36 1 2317030 · Fax +36 1 2317035 · info@magnificat.hu

Scan d.o.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386 4 2750200 · Fax +386 4 2750240 · scan@siol.net

Softrade Sp. z o.o.

# HiQuad™

## New Quadrupole Mass Spectrometer

- ▶ Modular, flexible design
- ▶ State-of-the-art interfaces, USB, Ethernet, Fieldbus
- ▶ Highest measurement speed
- ▶ Exceptional sensitivity and wide dynamic range



# ThermoStar™



## The perfect balance TA & MS

- ▶ Detects low concentrations of condensable/reactive gases
- ▶ Minimum contact of media with metallic parts
- ▶ No chemical reactions

**PFEIFFER**  **VACUUM**  
Austria & C.E. Europe

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Phone +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)