

ICONIS MUS XI



Fig. IV.

# VAKUUMIST

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

58 let  
DVTS

Fig. II.

LJUBLJANA, SEPTEMBER 2018

ISSN 0351-9716

LETNIK 38, ŠT. 1

UDK 533.5.62:539.2:669-982

# Multi Beam System

Scientific / Metrology Instrument

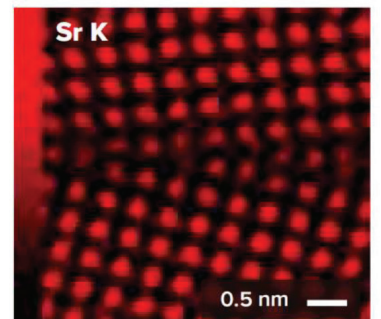
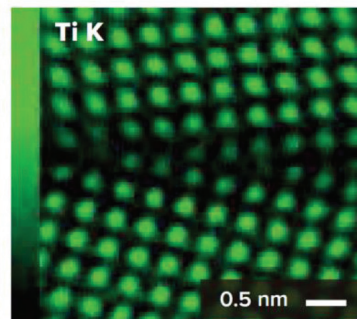
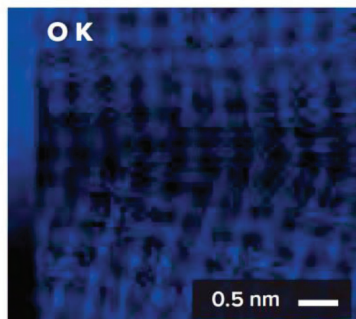
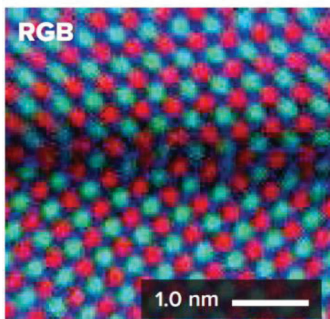
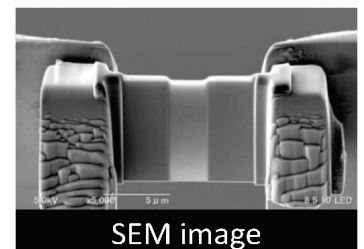
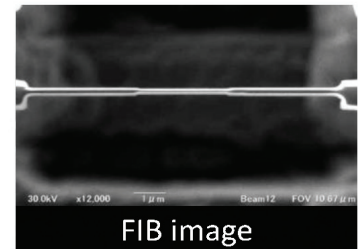
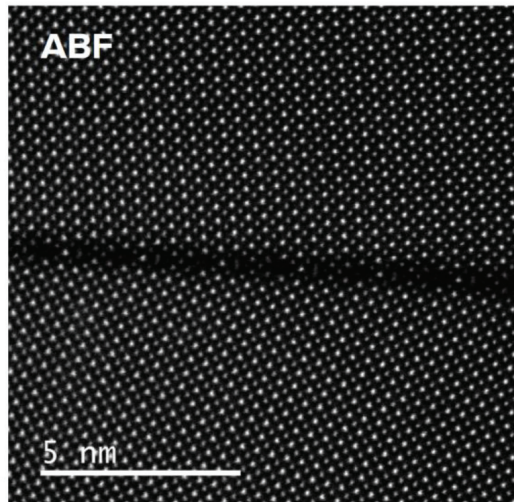
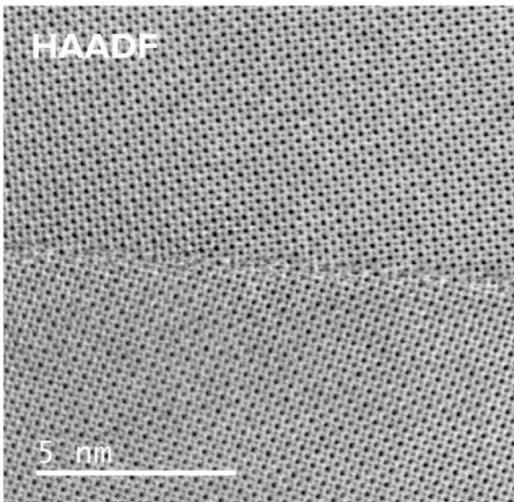
## JIB-4700F



JIB-4700F is a new generation multi-beam FIB system.

The high performance FIB column delivers excellent low voltage performance.

The new FIB system enables the creation of high quality TEM lamella.



Sample: SrTiO<sub>3</sub>  
TEM : JEM-ARM200F NEOARM



SCAN d.o.o., Preddvor  
Nazorjeva 3 · SI-4000 Kranj  
Phone +386-4-2750200  
www.scan.si · info@scan.si



# VAKUUMIST 38/1, september 2018

## VSEBINA

### ČLANKI

<b>Barvno jedkanje kovin in zlitin – barvna metalografija</b> Tonica Bončina . . . . .	4
<b>Termične metode: termogravimetrična analiza in diferenčni dinamični kalorimeter</b> Sarah Jurjevec, Matjaž Finšgar . . . . .	14
<b>Dinamična mehanska analiza in njena uporaba pri karakterizaciji razgradljivih polimernih ogrodij, primernih za tkivno inženirstvo</b> Petra Utroša, Matjaž Finšgar . . . . .	20
<b>DRUŠTVENE NOVICE</b>	
<b>Petindvajseti mednarodni sestanek »Vakuumska znanost in tehnika«</b> Matjaž Panjan . . . . .	27
<b>Sporočili za javnost</b>	
Pfeiffer Vacuum pripravlja vakuumske rešitve za največji in najmočnejši pospeševalnik delcev na svetu . . . . .	29
Prenosna detektorja netesnosti ASM 390 in ASM 392. . . . .	30

### VAKUUMIST

Časopis za vakuumsko znanost, tehniko in tehnologije, vakuumsko metalurgijo, tanke plasti, površine in fiziko plazme

Izid publikacije je finančno podprla Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije iz naslova razpisa za sofinanciranje domačih znanstvenih periodičnih publikacij

**Glavni in odgovorni urednik:** doc. dr. Miha Čekada

**Uredniški odbor:** doc. dr. Matjaž Finšgar, dr. Jože Gasperič, prof. dr. Monika Jenko, dr. Stanislav Južnič, prof. dr. Marta Klanjšek Gunde, doc. dr. Janez Kovač, prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar, dr. Peter Panjan, mag. Andrej Pregelj, dr. Drago Resnik, doc. dr. Alenka Vesel, prof. dr. Franc Zupanič

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** doc. dr. Matjaž Finšgar

**Oblikovanje naslovnice:** Ignac Kofol

**Tisk:** NONPAREL, d. o. o., Kidričeva cesta 75, 4220 Škofja Loka

**Naklada:** 300 izvodov

Vakuumist on-line: <http://www.dvts.si/arhiv>

Letna naročnina: 30 EUR (študenti in upokojenci 25 EUR)

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Teslova 30

1000 Ljubljana

Tel. (01) 477 66 00

E-pošta: [info@dvts.si](mailto:info@dvts.si)

Domača stran društva: <http://www.dvts.si>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

### Uredništvo Vakuumista

doc. dr. Miha Čekada

glavni in odgovorni urednik Vakuumista

Institut »Jožef Stefan«

Jamova 39

1000 Ljubljana

e-pošta: [miha.cekada@ijs.si](mailto:miha.cekada@ijs.si)

tel.: (01) 477 38 29

faks.: (01) 251 93 85

# BARVNO JEDKANJE KOVIN IN ZLITIN – BARVNA METALOGRAFIJA

Tonica Bončina

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Metalografija je znanstvena veda, ki se ukvarja z analizo in opredelitvijo mikrostrukturnih sestavin v kovinah, zlitinah in drugih materialih. Barvna metalografija se je v preteklosti nanašala predvsem na poseben način priprave vzorcev, načine jedkanja in postopke svetlobne mikroskopije, ki so omogočali barvno sliko brez računalniških obdelav in predelav. Klasična metalografska priprava vzorcev z brušenjem, poliranjem in jedkanjem je uveljavljena metoda. Postopek jedkanja, pri čemer nastanejo na površini različne oksidne ali sulfidne tanke plasti, ki se razlikujejo po debelini in orientaciji, ter različni reliefi površine, ki pod vplivom osvetlitve z belo svetlobo povzročijo nastanek raznolikih barvnih odtenkov posameznih mikrostrukturnih sestavin, imenujemo barvno jedkanje. V preteklosti, pred iznajdbo in uporabo vrstičnih elektronskih mikroskopov in spektroskopskih metod, predvsem mikrokemijske analize (EDS in WDS), je barvno jedkanje imelo pomembno vlogo pri opredelitvi mikrostrukturnih sestavin v zlitinah in pri konstituciji faznih diagramov. Namreč, po barvnem jedkanju imajo faze in nekatere druge mikrostrukturne sestavine, ki se razlikujejo po kemijski sestavi in kristalni strukturi, različno barvo. Barvno jedkanje uporabljamo tako za rutinske analize kontrole kvalitete kovinskih materialov kot za znanstveno raziskovanje. Pogosto je v uporabi v kombinaciji z drugimi metodami za fazne analize (SEM-EDS, WDS, XRD) in kristalografske orientacije mikrostrukturnih sestavin (EBSD). Do danes pa niso poznani načini barvnega jedkanja za vse zlitine, prav tako pa niso v celoti pojasnjeni mehanizmi nastanka tankih plasti na površini in tvorba barvnih odtenkov. To pomeni, da je to področje, ki ga bo treba raziskati in podati še kar nekaj odgovorov.

**Ključne besede:** jedkanje, metalografska priprava, metalografija, aluminijeve zlitine, bakrove zlitine

## Colour etching of Metals and Alloys – Colour Metallography

### ABSTRACT

Metallography is a scientific discipline dealing with the analysis and identification of microstructural constituents in metals, alloys and other materials. In the past, color metallography related primarily to the special way of preparing samples, the method of etching and the procedures of light microscopy, which allowed a color picture without computer image processing. The classic metallographic preparation of samples, which includes grinding, polishing and various etching methods, is an established method. The etching process that produces different oxide or sulphide films on the surface varying in thickness and orientation, and various surface reliefs that, under the influence of white light illumination, lead to the formation of different color shades of individual microstructural components, is called color etching. Color etching played an essential role in determining microstructural constituents in alloys and by the construction of phase diagrams before of the invention and use of scanning electron microscopes and spectroscopic methods, especially microchemical analysis (EDS and WDS). Namely, during the color etching, individual phases with different chemical composition and crystal structure can get different types of color and their intensity. Color etching is still used to identify various microstructural components because it enables a simple, quick and cheap metallographic analysis on a macro- and microlevel. Color etching is used for routine analysis of the quality control of metallic materials as well as for scientific research. It is often used in combination with other methods for phase analysis (SEM-EDS, WDS, XRD) and crystallographic orientation of microstructural components

(EBSD). The mechanisms of film formation on the surface and the formation of color shades have also not been fully explained yet. This means that this is an area, which requires further investigations.

**Keywords:** etching, metallographic preparation, metallography, aluminum alloys, copper alloys

## Seznam kratic

AES:	spektroskopija Augerjevih elektronov
AFM:	mikroskopija na atomsko silo
EBSD:	uklon odbitih elektronov
EDS:	energijska disperzijska spektroskopija
EELS:	spektroskopija energijskih izgub elektronov
FIB:	fokusirani ionski pramen (curek)
HRTEM:	visokoločljiva presevna elektronska mikroskopija
SEM:	vrstična elektronska mikroskopija
SM:	svetlobna mikroskopija
STEM:	vrstična presevna elektronska mikroskopija
TEM:	presevna elektronska mikroskopija
XRD:	rentgenska difrakcija
WDS:	valovnodolžinska disperzijska spektroskopija
3D CT:	tridimenzionalna računalniška tomografija

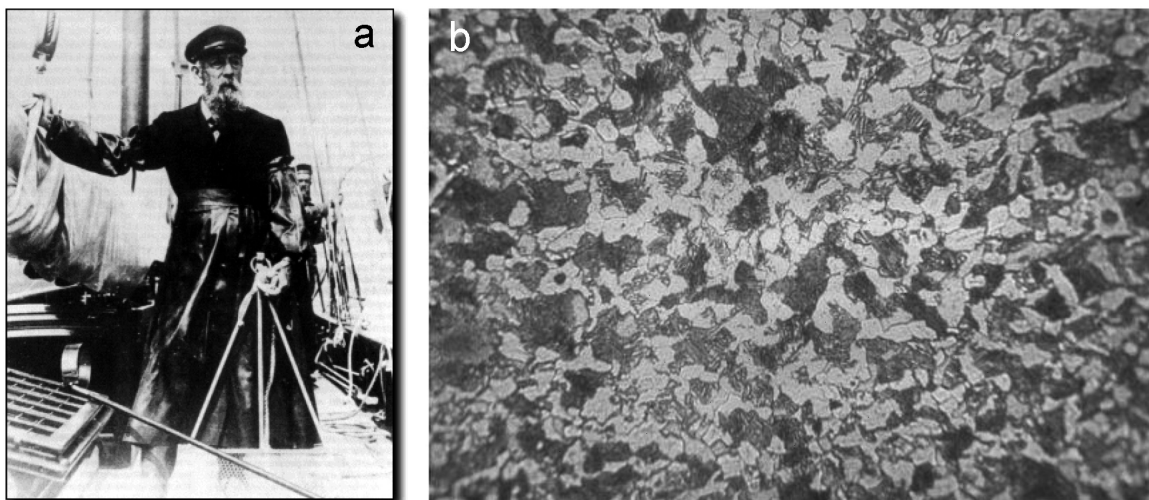
## 1 UVOD

### 1.1 Zgodovina metalografije

Kovine in zlitine so imele v zgodovini velik pomen pri tehnološkem razvoju. Poznamo več tisoč kovinskih materialov, ki imajo velik razpon mehanskih, fizikalnih in kemičnih lastnosti. Zato jim na številnih področjih ni konkurenčna nobena druga skupina materialov. Za razumevanje lastnosti kovinskih materialov, kot so na primer natezna trdnost, lomna žilavost, raztezak, toplotna in električna prevodnost ter korozijska obstojnost, moramo poznati in razumeti mikrostrukturne značilnosti. Poznavanje povezave med mikrostrukturno in lastnostmi ima velik pomen pri razvoju materialov, kontroli kvalitete, pri odkrivanju napak v materialu, pri uporabi in konstruiranju sestavnih elementov ter na številnih drugih področjih.

Po definiciji je metalografija znanstvena veda, ki se ukvarja z analizo in opredelitvijo mikrostrukturnih sestavin v kovinah, zlitinah in drugih materialih (metalografija). Glavne metode pa so: metalografska priprava vzorcev, strukturna metalografija z rentgensko difrakcijo za fazno in strukturno karakterizacijo (XRD), mikroskopija in mikrokemijska analiza (SM, SEM, TEM, ...) ter nove metode karakterizacije (SEM/FIB, FIB/HRTEM, 3D CT, AFM ...).

Prelomno leto za metalografijo je bilo 1863, ko je Henryju Cliftonu Sorbyju kot prvemu uspelo metalografsko pripraviti kovinski vzorec z brušenjem, poliranjem in jedkanjem (**slika 1**). Tako pripravljen



**Slika 1:** a) Henry Clifton Sorby, dokumentirano prvi, ki je začel z metalografijo pred 155 leti [1–3], b) Fotografija mikrostrukture vzorca, ki ga je pripravil H. C. Sorby leta 1863. Vzorec je bil iz Bessemerjevega jekla z 0,2 % C, povečava v razmerju 450 : 1 (tako so včasih označevali povečavo v knjigah in člankih, pomeni pa, da je mikrostruktura na sliki 450-krat povečana pri ustreznih velikosti fotografije). Metoda priprave je vključevala grobo brušenje z različnimi brusnimi papirji, fino brušenje z brusnim kamnom, imenovanim »Water-of-Ary stone«, ki so ga takrat pridobivali na Škotskem. Sledi fino poliranje s prahom  $Fe_2O_3$ , ki je bil v uporabi za obdelavo draguljev [4].

vzorec je bil primeren za analizo pod svetlobnim mikroskopom. Sam je izjavil, da je odprl novo področje raziskav – »mikroskopsko metalurgijo«. V navdušenju je v svoj dnevnik zapisal, da je odkril strukturo jekla [1–3].

Sorby je bil po izobrazbi geolog, ukvarjal se je še z metalurgijo in biologijo. Mogoče mu je prav ta interdisciplinarnost omogočila, da je dušično kislino, ki jo pogosto uporabljajo geologi, preskusil še na kovinah. A kolegi so ga zbadali, da z mikroskopom ne bo mogel analizirati hribov.

A razvoj metalografije je bil skupaj s kovinsko-predelovalno ter metalurško industrijo v naslednjih desetletjih zelo intenziven. Za potrebe metalografije so izdelali poseben metalurški ali metalografski svetlobni mikroskop, ki izrablja optično lastnost kovin, da imajo visoko refleksijo, ki izhaja iz gladke površine in majhne sposobnosti prodiranja svetlobe v notranjost (**slika 2**). Pri teh mikroskopih nastanek slike povzroči odbita svetloba od površine vzorca [5].

## 2 ODKRIVANJE MIKROSTRUKTURE

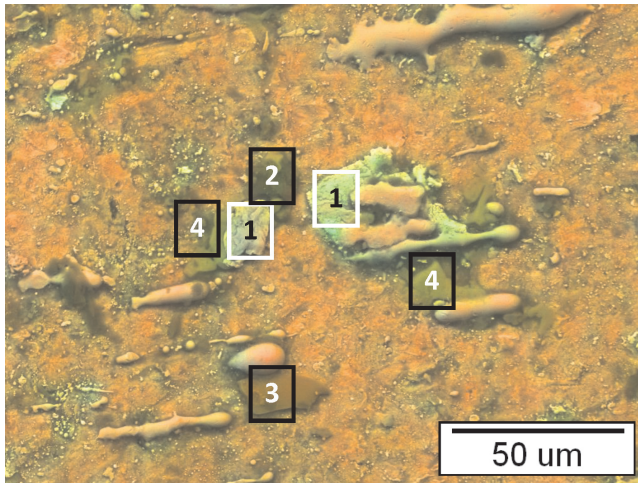
V preteklosti so metalografi pripisovali barvnemu jedkanju različen pomen. Najpomembnejši promotor barvnega jedkanja je prav zagotovo G. F. Van der Voort, ki je celo življenje zbiral in preizkušal jedkala za različne kovinske materiale. Objavil je knjigo *Metallography: Principles and Practice* [7], ki spada med temeljna gradiva za metalografijo. Je tudi avtor več poglavij v ASM-zbirkah [1, 8]. Zanj je značilno, da je svoje izkušnje rad posredoval drugim raziskovalcem na številnih predavanjih in tečajih ter najboljše in preizkušene recepture ter postopke objavljaj na svetovnem spletu [9]. Gostili smo ga tudi na Univerzi v Mariboru, Fakulteti za strojništvo, leta 2008 v okviru delavnice Kontrola kvalitete kovinskih materialov. Na nemško govorečem področju je treba omeniti še znanega metalografa profesorja Günterja Petzowa, ki je prav tako namenjal veliko pozornost jedkanju [10].

Razvoj barvne metalografije je bil v začetku predvsem odvisen od barvnega jedkanja in optičnega kontrastiranja slike in je močno povezan z razvojem barvne fotografije. Čeprav razvoj barvne fotografije sega v 19. stoletje, se je rutinska uporaba barvnih



**Fig. 86. — Metallurgical microscope constructed by Watson and Sons.**

**Slika 2:** Metalurški svetlobni mikroskop iz leta 1904, izdelan v delavnici Watson in Sons Ltd., ki ima vrtljivo okroglo mizico za fine nastavitve [6]



**Slika 3:** Elektronska slika z EDS-analizo površine prevleke iz zlitine NiSiB z različno obarvanimi mikrostrukturnimi sestavinami (faza označena z 1 ima povečan delež kositra, 2 – povečan delež železa, 3 – povečan delež aluminija in kisika, 4 – povečan delež klora, oranžni odtенок je nikljeva osnova). Vrstični elektronski mikroskop SIRION FEI 400 NC.

filmov in polaroidov pri svetlobni mikroskopiji začela uporabljati v šestdesetih in sedemdesetih letih 20. stoletja, ko so se cene filmov in postopka izdelave fotografij znižale. V fotografskih aparatih, ki so bili inštalirani na mikroskopih, je bilo mogoče uporabljati tako črno-bele kot tudi barvne filme.

Z razvojem digitalne fotografije se je način fotografiranja in dokumentiranja mikrostrukture močno spremenil. Klasične fotografske kamere smo zamenjali z digitalnimi kamerami. Digitalne slike pa je mogoče kadar koli digitalno spreminjati in popravljati. Barvna metalografija tako ni več odvisna samo od priprave vzorcev in optičnega kontrastiranja. V zadnjem času je precej popularno spreminjanje tradicionalno črno-belih slik vrstične elektronske mikroskopije v barvne odtenske. Metode digitalnega obarvanja so poimenovali metalografija z barvnim ločevanjem (Color Separation Metallography). Uporablja se za metode, kjer v praksi ne dobimo barvnih odtensk (SEM, TEM, EDS...) [11]. Primer različno obarvanih mikrostrukturnih sestavin je na **sliki 3**. Rezultat je dobljen z mikrokemijsko EDS-analizo (Oxford Instruments, programski paket Cameo+).

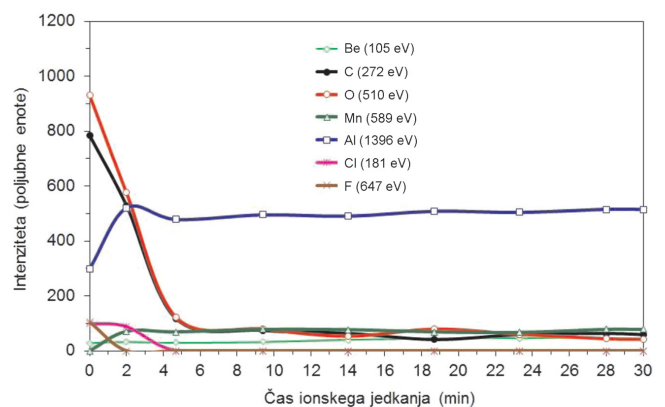
#### 4 Barvno jedkanje

Ena izmed stopenj metalografske priprave vzorcev je tudi jedkanje. Na vzorcih, ki smo jih predhodno zbrusili in spolirali ter imajo gladko površino s kovinskim sijajem, z jedkanjem odkrijemo mikrostrukturo. Dva najpomembnejša parametra barvnega jedkanja sta kemična sestava jedkala in čas jedkanja. Jedkala so pogosto poimenovali po raziskovalcih. Najbolj znani barvni metalografi so Heinz Klemm, Emmanuel Beraha in Erica Weck.

V uporabi sta dva glavna načina jedkanja. Kemično jedkanje s kontrolirano korozijo, s katerim odstranimo zgornjo površinsko plast in selektivno jedkamo posamezne sestavine v mikrostrukturi, ter barvno jedkanje, kjer na površini nastane nova plast, ki pod vplivom svetlobne interference med odbojem na kovinski površini in plasti na površini daje različne barvne odtenske. Debelina tankih plasti na površini je odvisna od časa in intenzitete jedkanja ter je v povezavi z orientacijo kristalnih zrn. Nekateri avtorji so z dodatno EBDS-analizo potrdili, da enake orientacije zrn ustrezajo enakim barvam (primer jedkanja jeklene litine z vodno raztopino  $K_2S_2O_5$  in  $Na_2S_2O_3$ ) [12, 13].

Tanke plasti, ki nastanejo na površini vzorca s kemičnim ali mikrokemičnim jedkanjem, lahko delimo na: zelo tanke ( $< 0,04 \mu m$ ), tanke ( $0,04-0,5 \mu m$ ) in debele ( $\geq 0,5 \mu m$ ). Tanke plasti, ki vsebujejo okside, sulfide, kompleksne molibdate, pa tudi tanke plasti, ki vsebujejo krom in selen, dajejo različno obarvano površino. Zelo tanke plasti so prosojne in ne daje nobene barve. Prav tako se zelo debele oksidne plasti ne obarvajo [14]. Z nastankom in mehanizmom nastanka tankih plasti na površini se ukvarjajo številne študije [13, 15–23].

Slabost jedkanja je, da v vsakem primeru sprememo površino in vplivamo na mikrostrukturne sestavine, jedkala pa pustijo na površini vzorcev sledi elementov iz jedkal, ki ne pripadajo originalni kemični sestavi vzorcev. Pogosto se v jedkalih tudi v celoti ali delno raztopijo določene mikrostrukturne sestavine in jih kasneje pri analizi ne moremo več zajeti. Ta pojav lahko izkoristimo pri globokem jedkanju, kjer raztopimo osnovo, na površini pa ostanejo druge faze, pri katerih lahko ugotovljamo 3D-morfologijo in izvajamo mikrokemijsko EDS-analizo brez vpliva osnove, ki bi bila zajeta v interakcijskem analiznem volumnu vzorca.



**Slika 4:** Profilni diagram spektroskopije Augerjevih elektronov vzorca zlitine  $Al_{86}Mn_3Be_{11}$ , ki je bil kemično jedkan z raztopino, sestavljeno iz  $HNO_3$ ,  $HCl$  in  $HF$ ; hitrost jedkanja je bila  $4 \text{ nm min}^{-1}$  [24].

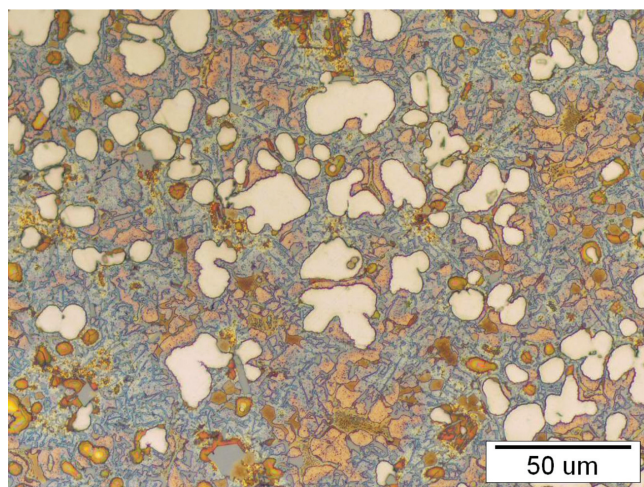
Za zanesljivo metalografsko analizo je torej potrebno veliko izkušenj in ustrezna raziskovalna oprema. Pogosto pa za mikrostrukturno analizo namesto jedkanja in svetlobne mikroskopije uporabljamo detektor za odbite elektrone in elektronski vrstični mikroskop. Postopek jedkanja, ki lahko vpliva na izhodno mikrostrukturo, pa lahko opustimo.

Elementi, ki so v jedkalnih raztopinah, lahko vplivajo na kemijsko sestavo površine in s tem na zanesljivost rezultatov pri metalografski analizi. Na **sliki 4** je analiza vzorca s spektroskopijo Augerjevih elektronov zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$ , ki je pokazala kontaminacijo s fluorom in klorom na površini vzorca, ki je bil kemično jedkan z mešanico koncentriranih kislin:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  in  $\text{HF}$ . Po petih minutah ionskega jedkanja oziroma čiščenja z argonom s hitrostjo  $4 \text{ nm min}^{-1}$  smo odstranili fluor in klor ter izrazito zmanjšali koncentracijo kisika in ogljika, ki pa sta bila v manjši koncentraciji tudi v analiziranem materialu. Iz analize AES lahko sklepamo, da je oksidna plast, ki vsebuje klor, fluor in ogljik, na površini debela okoli 20 nm. Taki vzorci so manj primerni za vrstično elektronsko mikroskopijo, predvsem pa za mikrokemijsko analizo [24].

V nadaljevanju pozornost namenjamo primerom metalografske analize z barvnim jedkanjem dveh skupin zlitin; aluminijevih in bakrovih, ki so jih nekoč razvrščali v tako imenovane »barvne kovine«.

## 5 ALUMINIJ IN ALUMINIJEVE ZLITINE

Aluminijeve zlitine imajo siv kovinski videz, so mehke in navadno nimajo visokih trdnostnih lastnosti. Zaradi številnih zlitinskih elementov (Mn, Mg, Si, Cu, Zr, Fe, Cr ...) in nečistoč najdemo v mikrostrukturi številne faze z različno kemijsko sestavo in kristalografsko strukturo, ki so lahko stabilne ali metastabilne.



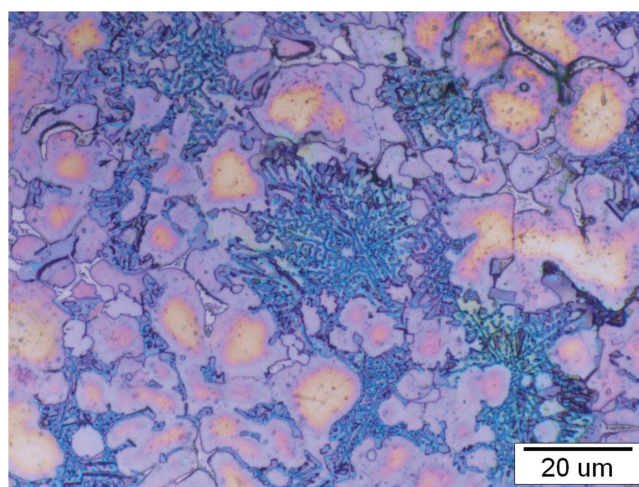
**Slika 5:** Mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi10Cu}$ , barvno jedkana z jedkalom Weck (SM)

Zelo pogoste so trde intermetalne faze, mikro- ter nanoizločki ter kristalne izceje (kemijska nehomogenost v posameznih fazah). Posebnost aluminijevih zlitin je tudi, da na sveže pripravljene površini hitro nastane transparentna oksidna plast, ki ima pomembno vlogo pri korozijski odpornosti, hkrati pa oteži jedkanje in odkrivanje mikrostrukture.

Metalografska priprava mehkih aluminijevih vzorcev navadno zahteva pet ali šest stopenj priprave: žaganje vzorcev na ustrezno velikost, vroče ali hladno vlaganje v polimerno maso, brušenje s SiC-papirji, poliranje z diamantno pasto ali glinico in dodatno tudi s koloidno raztopino  $\text{SiO}_2$  z delci velikosti  $0,06 \mu\text{m}$  ter jedkanje. Posebnost aluminijevih vzorcev je, da ne brusimo do finih stopenj brusnega papirja, saj je velika verjetnost, da delci SiC ostanejo v mehki aluminijevi osnovi. Težave so lahko tudi zaradi velikih razlik med trdoto intermetalnih faz in aluminijeve osnove. Težavam zaradi nastanka oksidne plasti pa se izognemo tako, da neposredno po poliranju, preden se oksidna plast preveč odebeli, vzorce jedkamo.

Za barvno jedkanje aluminijevih zlitin je zahtevana finopolirana površina s kovinskim sijajem. Eno najbolj poznanih in za večino aluminijevih zlitin uporabnih jedkal je jedkalo Weck, ki sta ga v osemdesetih letih prejšnjega stoletja razvili metalografiji Erika Weck in Elisabeth Leistner [25]. Njegove glavne sestavine so kalijev permanganat, natrijev hidroksid in voda (4 g  $\text{KMnO}_4$ , 1 g  $\text{NaOH}$  na 100 mL destilirane vode). Jedkalo odkriva mikroizceje v kristalnih zrnih, v dendritih in tudi omogoča razločevanje različnih faz v mikrostrukturi. Uspešno je tudi za odkrivanje kristalnih mej in za določevanje velikosti kristalnih zrn.

Na **sliki 5** je mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi10Cu}$ , barvno jedkana z jedkalom Weck, kjer se vidijo mikroizceje v dendritih, sive intermetalne faze in različno obarvana območja v meddendritnem prostoru.



**Slika 6:** Mikrostruktura zlitine  $\text{AlSi12}$ , odkrita z jedkalom Weck. Uporabljen je bil modri filter za svetlobo.

**Tabela 1:** Postopek barvnega jedkanja z jedkalom Weck [26]

Parametri	1. jedkanje	2. jedkanje
jedkalo	100 mL destilirane vode 2 g NaOH	100 mL destilirane vode 1 g NaOH 4 g KMnO <sub>4</sub>
čas jedkanja	1 min	15 s
temperatura raztopine	sobna temperatura	sobna temperatura
način jedkanja	Potopno jedkanje v raztopini. V nekaterih primerih jedkalo napade okolico izločkov, takrat zmanjšamo čas jedkanja na polovico.	Potopno jedkanje v raztopini. Zahtevano sveže pripravljeno jedkalo. Jedkanje je končano, ko ima površina vzorca s prostim očesom vidno rumeno-zeleno barvo.

Podobna mikrostruktura zlitine AlSi12 je predstavljena na **sliki 6**, odkrita z jedkalom Weck in uporabo modrega filtra za svetlobo. Izrazita barvna razlika je med središčem dendritov (rožnato rumeni), kjer se je začelo strjevanje, in med robovi dendritov (temnejši), ki se so tvorili v nadaljnjem procesu strjevanja. Intermetalne faze v meddendritnem prostoru imajo različne odtenke vijolične barve. V meddendritnem prostoru pa je še moder evtektik.

Prednost jedkala Weck je tudi v tem, da ne napada intermetalnih faz in izločkov, kar je pri nekaterih jedkalih zelo pogost pojav. Slabost tega jedkala pa je, da je zelo občutljivo za reakcijo z deformacijsko plastjo, ki nastane na površini vzorca med mehansko pripravo vzorcev. Možnost je, da nastala plast glede na barvne odtenke ne ustreza dejanski mikrostrukturi v notranjosti. Fino poliranje z oksidi navadno ne odpravi deformacijske plasti. Strokovnjak za metalografijo Thomas Zwieg [26] predlaga dvostopenjski postopek barvnega jedkanja, ki zmanjša vpliv deformacijske plasti (**tabela 1**). Poleg tega ta postopek zahteva sveže pripravljeno jedkalo za vsak vzorec posebej.

Pogosto uporabljene sestavine v klasičnih jedkalih za temno–svetlo jedkanje aluminijevih zlitin so pred-

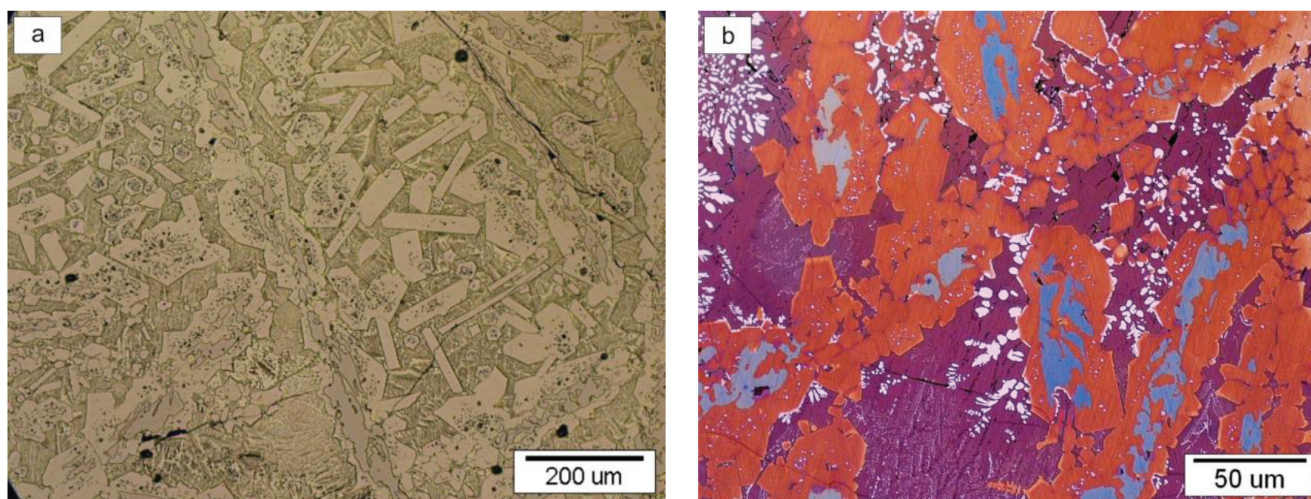
vsem kisline: HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razredčene z destilirano vodo [1, 7, 8, 10].

Na **sliki 7a** je predstavljena mikrostruktura zlitine Al<sub>66</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>9</sub>, žarjene na 750 °C in počasi ohlajene v peči, in je bila jedkana s klasičnim jedkalom: 20 mL HF, 80 mL HNO<sub>3</sub> in 100 mL destilirane vode. Jedkalo odkrije kristalna zrna in kristalne meje, zelo težko pa razločimo različne faze. Barvno jedkana zlitina z vodno raztopino NaOH in NaCO<sub>3</sub> povzroči izrazit fazni barvni kontrast (**slika 7b**) [24, 27].

Mikrostruktura na **slikah 7a** in **b** je sestavljena iz: *i*-faze (ikozaedrična kvazikristalna faza),  $\lambda$  in L. Modra obarvana faza  $\lambda$ (Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>) je obdana z rdeče obarvano kvazikristalno ikozaedrično *i*-fazo, svetla faza  $\theta$ -(Al<sub>2</sub>Cu) je razporejena v vijoličnem heterogenem zlogu hitro strjene taline L [24, 27].

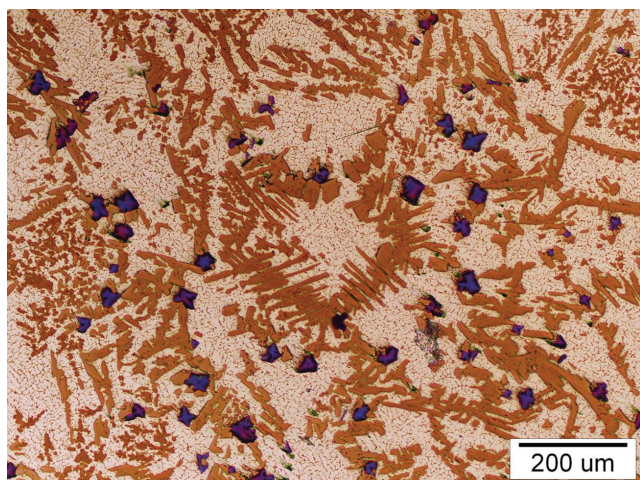
### 5.1 Obarvanje faz z lahкими elementi

Pri razvoju in načrtovanju kvazikristalnih zlitin Al-Mn-Be(B,Cu), ki vsebujejo različne deleže berilija (od masnega deleža 0,7 % do 4,0 %), smo naleteli na vprašanje, v katere faze se veže berilij. Berilij je lahek element z gostoto 1,85 g/cm<sup>3</sup>, je četrti v periodnem sistemu in ga je s spektroskopskimi metodami težko

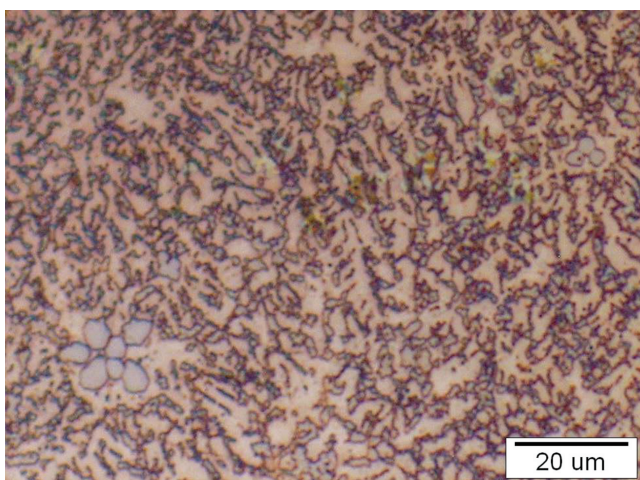


**Slika 7:** Mikrostruktura zlitine Al<sub>66</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>9</sub>, žarjena na 750 °C in počasi ohlajena v peči. Jedkano z: a) klasičnim jedkalom in b) barvnim jedkalom





**Slika 8:** Mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$  z masnim deležem 4 % berilija, izdelane z litjem z zmernim ohlajanjem, v kateri so izrazito modro obarvane faze, ki imajo velik delež berilija. Uporabljeno jedkalo Weck.



**Slika 9:** Mikrostruktura kontinuirno lite zlitine  $\text{Al}_{94}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{Cu}_2$ , v kateri so primarni kvazikristalni delci in kvazikristalni eutektik, obe fazi sta obarvani rahlo modro in obe vsebujeta berilij. Uporabljeno jedkalo Weck.

identificirati. Posebno zahtevna je kvantitativna analiza berilija.

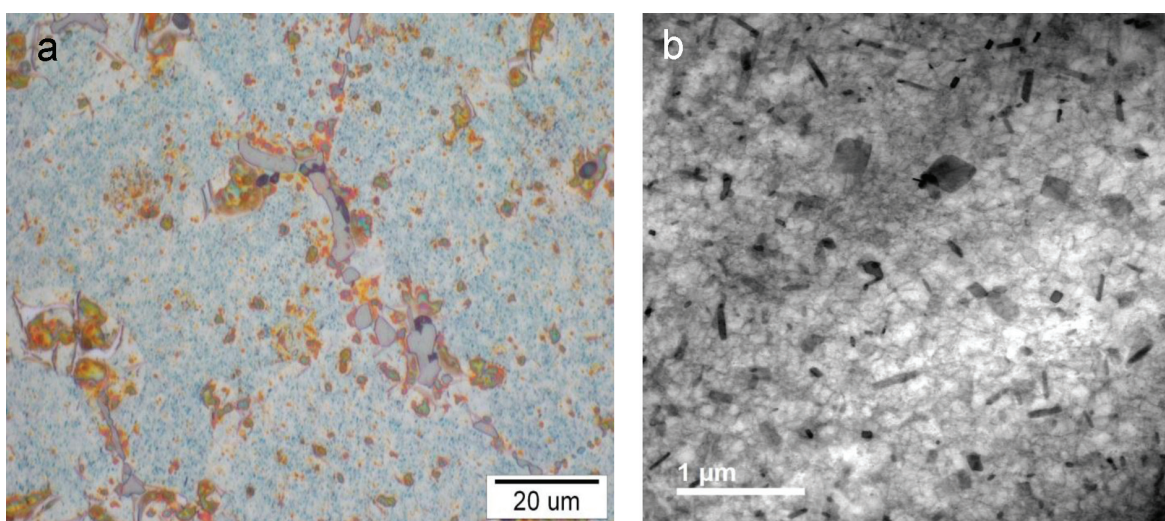
Kot uspešna kvalitativna metoda ugotavljanja berilijevih faz pa se je izkazalo tudi barvno jedkanje. Uporabili smo jedkalo Weck, ki je fazo z berilijem obarvalo modro.

Na **sliki 8** je predstavljena mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_3\text{Be}_{11}$  z masnim deležem 4 % berilija, izdelane z litjem z zmernim ohlajanjem. Pri strjevanju se tvori večfazna mikrostruktura, ki vsebuje poleg  $\alpha$ -Al še večje količine intermetalnih faz  $\text{Be}_4\text{AlMn}$  in H-faze ( $\text{Al}_4\text{Mn}$ ). Faza  $\text{Be}_4\text{AlMn}$  z visokim deležem berilija se obarva modro. Prisotnost berilija in njegov delež v teh fazah smo potrdili tudi z drugimi metodami, predvsem z Augerjevo spektroskopijo (AES) in Tof-SIMS-metodo [24, 28].

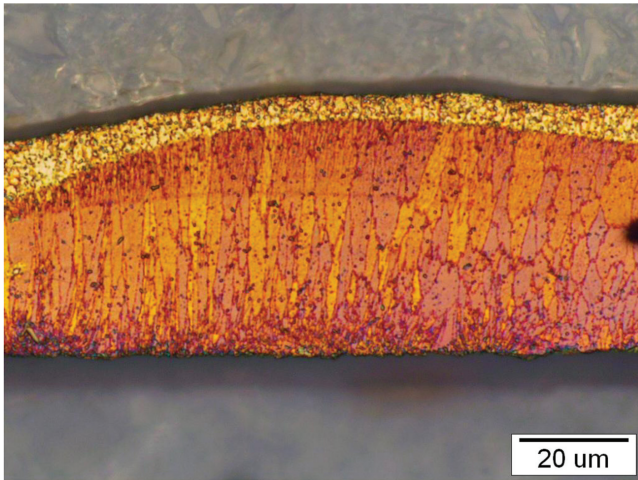
Na **sliki 9** je mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{94}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{Cu}_2$ , izdelane z metodo kontinuirnega litja. Pri hitrem strjevanju so nastali primarni kvazikristalni delci in kvazikristalni eutektik, obe fazi sta obarvano rahlo modro in obe vsebujeta berilij. Pri hitrem strjevanju so kvazikristalni delci manjši, manjši pa je tudi delež berilija v primerjavi s fazo  $\text{Be}_4\text{AlMn}$ . Pri barvnem jedkanju z jedkalom Weck zato nismo dobili tako izrazitih barv.

## 5.2 Obarvanje nanodelcev

S svetlobnim mikroskopom, ki ima ločljivost okoli  $0,2 \mu\text{m}$ , ne moremo opredeliti velikosti in oblike nanodelcev, lahko pa ugotovimo njihovo prisotnost in razporeditev. Z uporabo modificiranega jedkala Weck smo ugotovili prisotnost majhnih izločkov v zlitini  $\text{AlMgSi1}$  z dodatkom cirkonija, ki je bila toplotno obdelana (**slika 10a**). Številni modro obarvani nanoizločki so v notranjosti kristalnih zrn. Njihova gostota je manjša v okolici kristalnih mej. Velikost, obliko in



**Slika 10:** a) Mikroskopski posnetek barvno jedkane mikrostrukture toplotno obdelane zlitine  $\text{AlMgSi1}$  z dodatkom cirkonija; b-d) HRTEM-posnetek izločkov v aluminijevi osnovi.



**Slika 11:** Svetlobni posnetek kvazikristalne zlitine  $\text{Al}_{89}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{B}_7$ , lite na vrteče bakreno kolo

vrsto izločkov pa lahko ugotovimo le z metodami, ki omogočajo slike pri večjih povečavah, mikrokemijsko analizo in rentgensko difrakcijo. Na **sliki 10b** je HRTEM- posnetek tanke kovinske folije, narejene iz vzorca zlitine na **sliki 10a**, kjer so v aluminijevi osnovi poleg izločkov  $\text{Mg}_2\text{Si}$  še druge vrste izločkov.

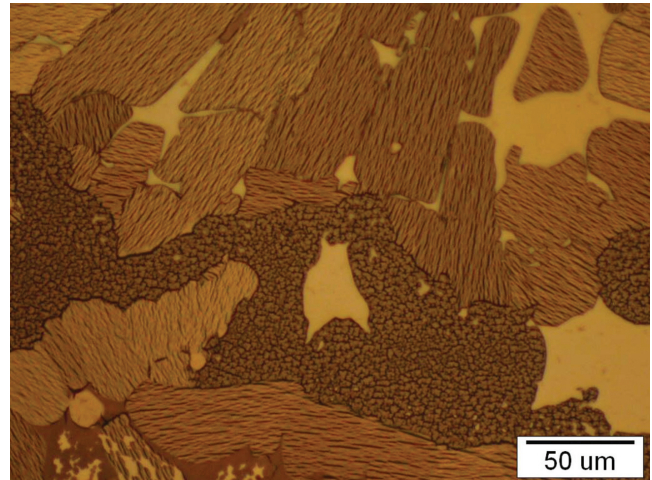
Na **sliki 11** je svetlobni posnetek kvazikristalne zlitine  $\text{Al}_{89}\text{Mn}_2\text{Be}_2\text{B}_7$  (z masnim deležem 0,77 % berilija in 2,97 % bora) lite na vrteče bakreno kolo. Pri barvnem jedkanju se kvazikristalni izločki, ki vsebujejo berilij in bor, obarvajo zelenkasto, v mikrostrukturi pa se odkrijeta še območji usmerjenega in enakoosnega strjevanja ter različno orientirana zrna. Lahko ugotovimo, da so zeleni izločki razporejeni po celotnem prerezu vzorca, in ne samo v zelo hitro strjenem območju.

### 5.3 Nastanek reliefa

Barvno jedkanje pa lahko poleg različnih barv, vpliva tudi na različen relief posameznih mikrostrukturnih sestavin. Raziskovalci so ugotovili, da mehanizem obarvanja ni povezan samo z nastankom plasti na različno orientiranih kristalnih zrnih in fazah, ampak tudi s hrapavostjo posameznih mikrostrukturnih sestavin [20]. Na **sliki 12** je mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{66,4}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{9,1}$ , žarjene na  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in počasi ohlajene v peči. Različne faze ( $i$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  in  $\beta$ ) dobijo pri dolgotrajnem jedkanju v raztopini  $\text{NaOH}$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  različen relief. Aluminijeva osnova pa ostane gladka, kot da ne bi reagirala z jedkalom [27].

## 6 BAKER IN BAKROVE ZLITINE

V 60. in 70. letih prejšnjega stoletja sta dva uspešna metalografa, Heinz Klemm in E. Beraha, ugotovila in v literaturi opisala številna jedkala na osnovi natrijevega tiosulfata in kalijevega metabisulfita. Natrijev



**Slika 12:** Barvano jedkana mikrostruktura zlitine  $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_9$ , žarjene na  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in počasi ohlajene v peči

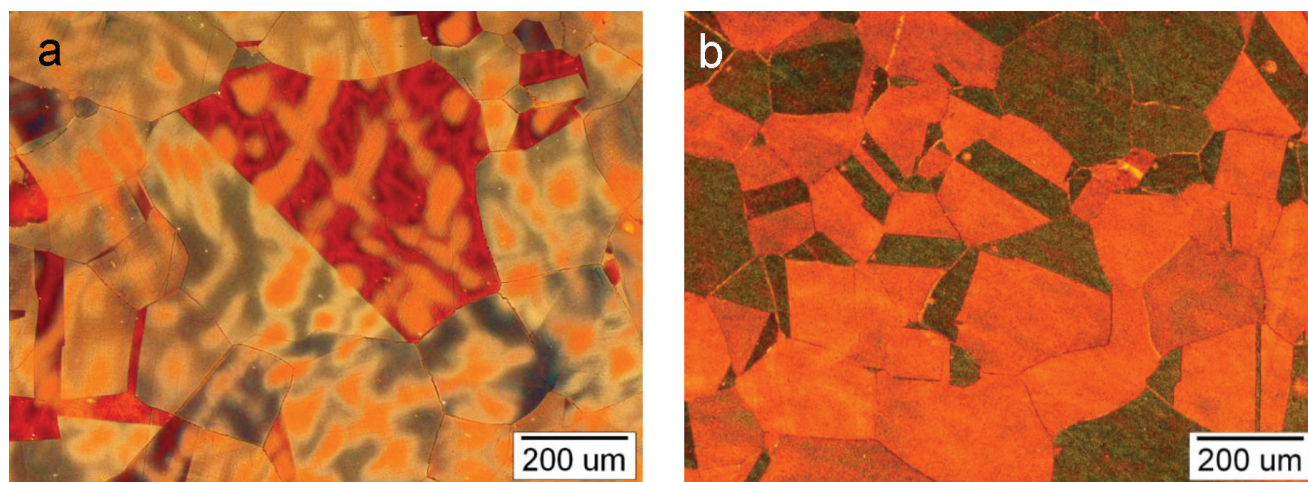
tiosulfat, ki je v uporabi tudi kot medicinsko sredstvo za razstrupljanje, in kalijev metabisulfit, ki se uporablja tudi za žveplanje mošta in vina, tvorita na površini vzorcev tanko sulfidno interferenčno plast. Najpomembnejša Klemmova jedkala so predstavljena v **tabeli 2** [29–32]. Beraha pa je naštetim sestavinam dodajal še klorovodikovo kislino, selen,  $\text{NH}_4\text{FHF}$  in druge komponente v različnih koncentracijah (**tabela 3**).

**Tabela 2:** Klemmova jedkala [29–32]

Jedkalo	Sestava	Za materiale
Klemm-1	25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 50 mL destilirane vode in 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	jeklo, siva litina, $\beta$ -medenina, bakrove zlitine, cink in cinkove zlitine
Klemm-2	25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 50 mL destilirane vode in 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\alpha$ -medenina, kositer, mangan in jeklo
Klemm-3	2,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v 5 mL destilirane vode in 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 45 mL destilirane vode	bron, monel (zlitina Ni, Cu in Fe)

**Tabela 3:** Berahova jedkala [29, 33–40]

Sestava jedkala	Za materiale
20 g $\text{CrO}_3$ 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1,7 g $\text{HCl}$ 100 mL destilirane vode	aluminijeve zlitine
24 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3 g citronske kisline 2,4 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 100 mL destilirane vode	baker in bakrove zlitine
1g $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 100 mL destilirane vode	litine in jekla
10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 100 mL destilirane vode	železo in jekla
20 mL $\text{HCl}$ 0,5–1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 100 mL destilirane vode	nerjavna jekla
20 mL $\text{HCl}$ 2,4 g $\text{NH}_4\text{FHF}$ 100 mL destilirane vode	nerjavna jekla



**Slika 13:** Mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, jedkana z jedkalom Klemm II (10 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$ , 2,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  v vodni raztopini): a) lito stanje in b) toplotno obdelano stanje

Poleg jedkal za bakrove zlitine se je Beraha posvečal tudi jedkalom za jeklo [29, 33–40].

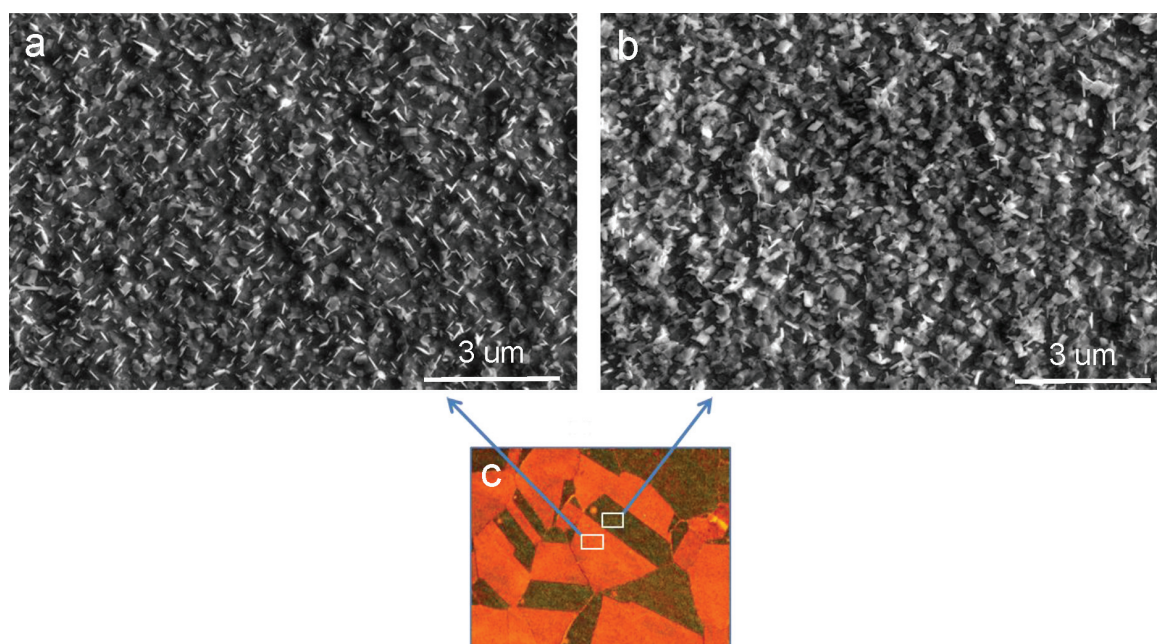
Na **sliki 13** je mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, ki ima dobro kombinacijo lastnosti trdnosti in električne prevodnosti pri sobni in tudi pri povišanih temperaturah. Dobro temperaturno obstojnost zlitine omogočajo ploščati berilijevi izločki, ki nastanejo med staranjem. Za te izločke je značilno, da tudi pri dolgotrajnem žarjenju ne preidejo v kroglasto obliko in se tudi ne raztopijo.

Z barvnim jedkanjem odkrijemo kemijsko nehomogenost. V litem stanju barvno jedkanje odkrije kristalna zrna, kristalne meje in dodatno tudi nehomogeno dendritno strjevanje s kristalnimi izcejami (**slika 13a**). Po deformaciji in toplotni obdelavi z večkratnim žarjenjem dobimo rekristalizirano mikrostrukturo. Za

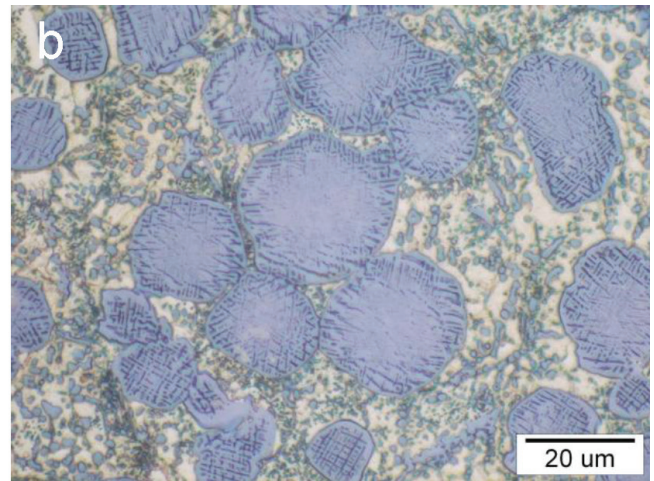
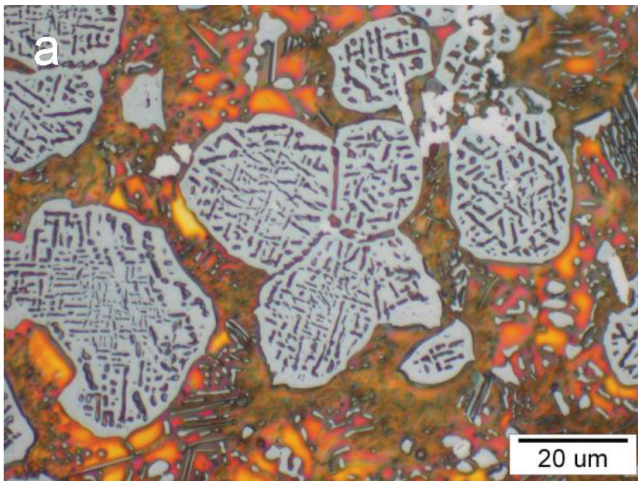
mikrostrukturo po toplotni obdelavi, ko nastanejo berilijevi izločki, so značilna različno obarvana kristalna zrna, kristalne in dvojčične meje (**slika 13b**). Novonastala kristalna zrna so manjša od dendritov, ki so nastali pri strjevanju (**slika 13a**).

Z uporabo jedkala Klemm II, čas jedkanja 20 s, se površina obarva, vidimo pa kristalna zrna in pod kristalnimi zrni obrise dendritov, ki so nastali pri strjevanju. To so dejansko kristalne izceje, ki kažejo na kemijsko nehomogenost kristalnih zrn. Po daljšem času jedkanja (80 s) v isti raztopini pa na površini nastane debelejša sulfidna plast motne barve, ki poudari samo še kristalne meje, dvojčke in kristalna zrna.

Glede na analizo bi lahko sklepali, da na obarvanost mikrostrukture po barvnem jedkanju ne vpliva



**Slika 14:** Mikrostruktura zlitine Cu-Ni-Be, jedkane z jedkalom Klemm II (10 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$ , 2,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  v vodni raztopini): a, b) visokoločljivostna elektronska mikrosposnetka, c) svetlobni mikrosposnetek z označenima območjema mikrosposnetkov a) in b).



**Sliki 15:** Svetlobni posnetek mikrostrukture aluminijevega bronca, jedkanega z: a) Klemmovim III jedkalom, b) klasičnim jedkalom za svetlo-temno, ki vsebuje HCl in železov klorid

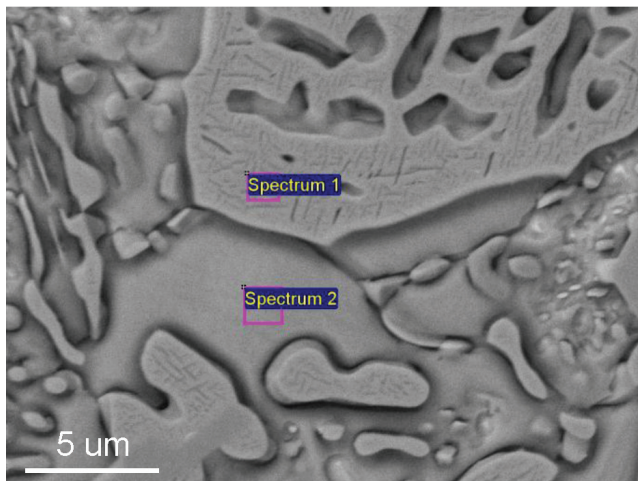
samo različna orientacija kristalnih zrn, ampak tudi razporeditev in usmerjenost nanoizločkov v zrnih (slika 14).

Sestavo raztopine Klemmovih barvnih jedkal lahko modificiramo glede na vrsto bakrovih zlitin, in ko ugotovimo ustrezno formulo, dobimo odlične rezultate za mikrostrukturno analizo. Modificiramo na način, da spreminjamo razmerje različnih komponent, dodajamo nove komponente raztopine in spreminjamo parametre jedkanja (čas, temperatura, način potapljanja v raztopino itd).

Klemmova jedkala so odlična za aluminij-nikljeve brone. Zelo dobro odkrijejo kemično nehomogenost

$\alpha$ -faze, ki je zmesni kristal bakra, aluminija in cinka. Na sliki 15a se ta nehomogenost razloči v različni barvi od rumene do rožnate. Globuliti primarno izločene  $\beta$ -faze (AlNi) in boridi imajo podobno sivo barvo. S klasičnim jedkalom za bakrove zlitine, ki vsebuje železov klorid in klorovodikovo kislino, ni mogoče razločiti kemične nehomogenosti  $\alpha$ -faze na sliki 15b).

Z mikrokemijsko EDS-analizo lahko ugotovimo različne deleže žvepla, kisika in ogljika, ki tvorijo oksidno-sulfidne tanke plasti na teh mikrostrukturnih sestavinah. Pri EDS-analizi  $\beta$ -faze, ki je enake barve po celotnem prerezu, ugotovimo masni delež samo okoli 0,38 % S, 1,13 % O in okoli 2,1 % C. Alfa faza, ki se močno razlikuje v barvnih odtenkih, pa ima veliko večje deleže žvepla, kisika in ogljika (slika 16 in tabela 4).



**Slika 16:** Mikrostruktura aluminij-nikljevega bronca, barvno jedkanega, in mesto EDS-mikrokemijske analize dveh različnih mikrostrukturnih sestavin (Tabela 4)

**Tabela 4:** Kemična sestava globulitne beta-faze po jedkanju (spekter 1) in zmesnega kristala alfa po jedkanju (spekter 2)

Spekter/element masni delež (%)	C	O	Al	Si	S	Ni	Cu
Spekter 1	2,1	1,1	22,7	4,3	0,4	69,4	
Spekter 2	6,2	3,6	3,8		4,1		82,3

## 7 SKLEP

Barva je lahko zelo koristna pri prepoznavanju mikrostrukturnih sestavin kovinskih materialov. Namen članka je opozoriti na že dolgo obstoječe, a ne več tako popularne metode karakterizacije, ki pa so preproste, hitre in poceni. Kljub številnim možnostim digitalne obdelave slike so tehnike barvnega jedkanja še vedno zelo uporabne pri kontroli kvalitete kovinskih materialov kot tudi v znanstvene namene. Naloga metalografov je ugotoviti čim bolj optimalne parametre jedkanja, kemične sestave jedkal in postopke predpriprave površine vzorcev različnih kovinskih materialov ter razumevanje in pravilna interpretacija dobljenih rezultatov.

Pri tem pa se trudimo ugotoviti in preizkusiti jedkala, ki so čim manj strupena, smrdljiva in hlapna ter kot taka prijazna za uporabnika in okolje. Jedkalo Weck ustreza tem merilom, saj ni tako kemično agresivno in tudi ne povzroča močnega ali strupenega

izhajanja hlapov. Tudi Klemmova jedkala so iz sestavin, ki se uporabljajo v medicini in v prehranski industriji in so prijazna za uporabnika.

## 8 LITERATURA

- [1] ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures, ur. George, F., Vander Voort, ASM International, Materials Park, 2004
- [2] [www.shef.ac.uk/aps/about/sorby](http://www.shef.ac.uk/aps/about/sorby)
- [3] L. E. Samuels, Metallographic Polishing by Mechanical Methods, 4. izdaja, ASM International, 2003, str. 345
- [4] K. Geels, Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis, and Hardness Testing, ASTM International, West Conshohocken, 2007
- [5] S. Spaić, Metalografska analiza, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za montanistiko, Ljubljana, 1993
- [6] A. Sauveur, The metallography and heat treatment of iron and steel, Sauveur and Boylston, Cambridge, 1916, str. 518
- [7] G. F. Vander Voort, Metallography: Principles and Practice, ASM International, Materials Park, Ohio, 1999
- [8] ASM Metals Handbook, Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams, ASM International, Materials Park 1973
- [9] [www.georgevandervoort.com](http://www.georgevandervoort.com)
- [10] G. Petzow, Metallographic Etching, 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography, ASM International, 1999
- [11] Applications of Modern Metallographic Techniques, ASTM STP 4804; 80. izdaja od ASTM special technical publication, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 1970, 272 strani
- [12] Kardos, Z. Gácsi, P. J. Szabó, *Materials Science Forum*, 537–538 (2007), str. 389–396,
- [13] P. J. Szabó, I. Kardos, *Mater. Charact.*, 61 (2010), 814–817
- [14] E. Beraha, B. Shpigler, Color Metallography, 1. izdaja, ASM, Metals Park, Ohio, 1977
- [15] L. Gao, Y. Harada, S. Kumai, *Mater. Charact.*, 107 (2015), 426–433
- [16] L. Gao, Y. Harada, S. Kumai, *Mater. Charact.*, 107 (2015), 434–452
- [17] S. M. A. Boutorabi, J. Campbell, *Mater. Charact.*, 31 (1993), 127–132
- [18] Ray, S. Dhua, *Mater. Charact.*, 37 (1996), 1–8
- [19] C. F. Yeung, H. Zhao, W. B. Lee, *Mater. Charact.*, 40 (1998), 201–208
- [20] J. Zhou, Colour metallography of cast iron, Chapter 1, China Foundry, 9 (2009), 152–157
- [21] P. J. Szabó, A. Bonyár, *Micron*, 43 (2012), 349–351
- [22] Maltais, D. Dubé, F. Roy, M. Fiset, *Mater. Charact.*, 54 (2005), 315–326
- [23] Maltais, M. Fiset, G. Laroche, S. Turgeon, D. Dubé, *Mater. Charact.*, 52 (2004), 103–119
- [24] T. Bončina, Stabilizacija in identifikacija kvazikristalnih faz v zlitinah na osnovi Al-Mn-Be, doktorska disertacija. Ljubljana, 2010
- [25] E. Weck, E. Leistner, Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren, Part III, DVV, Düsseldorf, 1986
- [26] T. Zwiég, *Praktische Metallographie*, 38 (2001) 2
- [27] T. Bončina, Karakterizacija kvazikristalnih zlitin Al-Cu-Fe in Al-Mn-Be, magistrsko delo. Ljubljana, 2006, 72 str.
- [28] F. Zupanič, B. Markoli, I. Naglič, T. Weingärtner, A. Meden, T. Bončina, *Microscopy and microanalysis*, 19 (2013) 5, 1308–1316
- [29] *Microscopy Today*, 13 (2005) 6, [www.microscopy-today.com](http://www.microscopy-today.com)
- [30] H. Klemm, Color Etching of the Fine Structure of Metals with Sodium Thiosulfate, Metallkundliche, Vol 45, Verlag Technik Berlin, 1952, str. 51
- [31] H. Klemm, *Pr. Metallogr.*, 5 (April 1968), 163
- [32] M. Beckert, H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren DVG, Leipzig 1985
- [33] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 203 (May 1965), 454
- [34] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 204 (March 1966), 248
- [35] E. Beraha, *Met. Prog.*, 90 (Sept. 1966), 135
- [36] E. Beraha, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 205 (Aug 1967), 866
- [37] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 4 (Aug. 1967), 416
- [38] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 5 (Aug. 1968), 443
- [39] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 7 (March 1970), 131
- [40] E. Beraha, *Pr. Metallogr.*, 7 (May 1970), 242

# TERMIČNE METODE: TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA IN DIFERENČNI DINAMIČNI KALORIMETER

Sarah Jurjevec<sup>1</sup>, Matjaž Finšgar<sup>2</sup>

STROKOVNI ČLANEK

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Odsek za polimerno kemijo in tehnologijo, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana

<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Termična analiza je skupina metod, pri katerih merimo različne fizikalne in kemijske lastnosti vzorca kot funkcijo temperature oziroma časa ob kontroliranem temperaturnem režimu. Termoanalitski instrumenti merijo izgubo mase, toplotni tok, spremembe velikosti, mehanske spremembe v odvisnosti od temperature ali časa. V nadaljevanju sta opisani dve termični analizi, in sicer termogravimetrična analiza (TGA) in diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). TGA je tehnika, pri kateri merimo spreminjanje mase vzorca v odvisnosti od temperature ali časa, DSC pa je tehnika, pri kateri določujemo temperaturo in toplotni tok povezano s prehodi materiala kot funkcijo temperature ali časa.

**Ključne besede:** termična analiza, TGA, DSC

## Thermal methods: Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry

### ABSTRACT

Thermal analysis is a group of methods for measuring the various physical and chemical properties of the sample as a function of temperature or time with a controlled temperature regime. TA instruments measure mass loss, heat flow, dimensional change or mechanical properties as a function of temperature or time. In this work, the following two thermal analyses are described: thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA is a technique where mass change of a substance is measured as a function of temperature or time and DSC is a technique that determines the temperature and heat flow associated with material transitions as a function of time or temperature.

**Keywords:** Thermal analysis, TGA, DSC

## 1 UVOD

Analitične metode pogosto vključujejo termično obdelavo vzorca. Termična analiza zajema več različnih metod, pri katerih je temperatura ključni parameter [1].

Korenine termičnih metod segajo vse do srednjega veka oziroma antike, vendar so na splošno to nove metode, saj se je njihov razvoj začel hkrati z razvojem moderne kemije pred nekaj sto leti. Za začetek ter-

mičnih metod lahko imamo delo Lavoisierja in sodelavcev med francosko revolucijo v letih 1789–1799. V tistem času so razvili merilni instrument z zahtevano občutljivostjo, ki je omogočal zaznavanje majhnih sprememb pri termični analizi [1]. Termogravimetrija se je začela z letom 1833, ko je inženir Talabot opremil laboratorij v Lyonu s toplotno občutljivo tehniko za nadzor kakovosti kitajske svile. Kot prvi znanstveni termogravimeter pa sta razvila W. Hermann Nerst in E. H. Riesenfel leta 1903, in sicer tehtanje s kremnovim snopom [1]. Leta 1915 je Kotaro Honda kot prvi uporabil izraz »thermobalance« za njegov instrument [2].

Termična analiza vključuje tehnike, pri katerih je izbrani fizikalni parameter materiala določen kot funkcija temperature ( $\Delta T$ ). Meritve temeljijo na dinamični zvezi med temperaturo in maso, volumnom ter toplotno reakcijo [2].

Poznamo več termičnih metod (**tabela 1**): termogravimetrična analiza (TGA), derivativna termogravimetrična analiza (DTG), diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), diferenčna termična analiza (DTA) in termometrična titracija [3].

## 2 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je termoanalitska tehnika, s katero merimo spreminjanje mase snovi, medtem ko je le-ta izpostavljena kontroliranemu temperaturnemu programu. Meritve izvajamo pod definirano atmosfero, po navadi v inertnih razmerah ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), da se izognemo oksidaciji vzorca. Termogravimetrična analiza se uporablja za določevanje termične stabilnosti, preučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vsebnosti vlage in aditivov,

**Tabela 1:** Termične metode

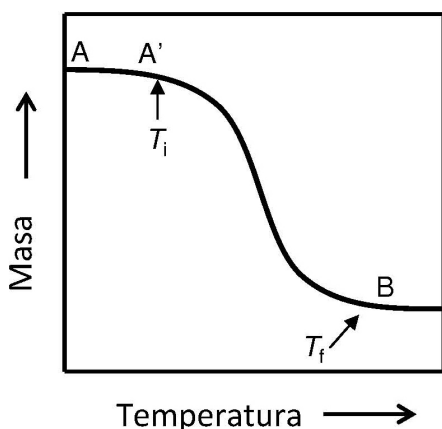
Analizna tehnika	(angl.)	Oznaka	Instrument	Merjeni parameter	Graf
termogravimetrična analiza	<i>thermogravimetric analysis</i>	TGA	toplotno občutljiva tehnika	masa	$m$ vs. $T$
derivativna termogravimetrična analiza	<i>derivative thermogravimetric analysis</i>	DTG	toplotno občutljiva tehnika	$dm/dT$	$dm/dT$ vs. $T$
diferenčna dinamična kalorimetrija	<i>differential scanning calorimetry</i>	DSC	kalorimeter	$dH/dt$	$dH/dt$ vs. $T$
diferenčna termična analiza	<i>differential thermal analysis</i>	DTA	DTA- instrument	$\Delta T$	$\Delta T$ vs. $T$
termometrična titracija	<i>thermometric titration</i>		kalorimeter	$T$	$T$ vs. titriran volumen

študij kinetike degradacije, direktne kvantitativne analize itd. [3].

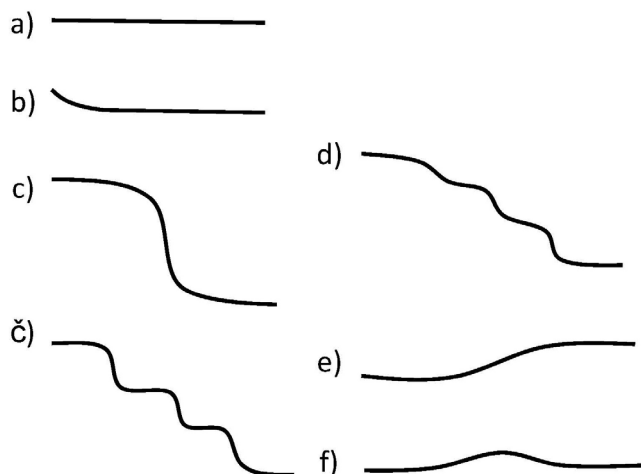
Poznamo tri različne vrste termogravimetrije: (a) dinamična TGA (temperatura se stalno povečuje, pogosto linearno), (b) izotermalna ali statična TGA (vzorec je izpostavljen konstantni temperaturi za neko časovno obdobje), (c) kvazistatična TGA (vzorec se segreva do konstantne mase) [3].

## 2.1 Termogravimetrična krivulja

Instrument za termogravimetrično analizo je natančno programirana tehtnica za uravnavanje temperature (angl. *thermobalance*). Podatki o vzorcu so podani s krivuljo, imenovano termogravimetrična krivulja oziroma termogram, ki opisuje spremembo mase kot funkcijo temperature. TG-krivulja je podana s spremembo mase ( $dm$ ) v odstotkih na y-osi in temperaturo ( $T$ ) ali časom ( $t$ ) na x-osi [3].



Slika 1: Termogravimetrična krivulja. V intervalu A–A' je spojina stabilna, v intervalu A'–B pride do izgube mase.



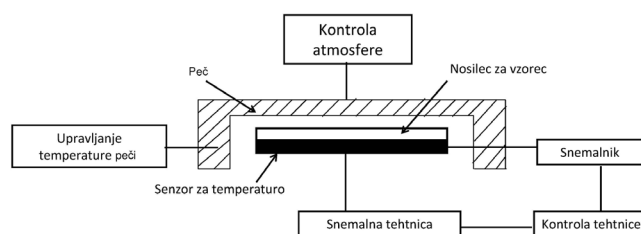
Slika 2: TG-krivulje: a) plato, brez spremembe mase, b) desorpcija/sušenje, c) enostopenjski razkroj ( $T_i$  in  $T_f$ ), č) večstopenjski razkroj, d) večstopenjski razkroj, brez intermediatov ali prehitro ogrevanje, e) atmosferska reakcija in f) atmosferska reakcija, razkroj pri višji temperaturi [3]

Temperatura  $T_i$  je začetna temperatura, ki pomeni najnižjo temperaturo, pri kateri se začne sprememba mase vzorca, temperatura  $T_f$  pa je končna temperatura, pri kateri se proces razgradnje konča. Razliko med  $T_i$  in  $T_f$  imenujemo reakcijski interval (slika 1).

Termogravimetrične krivulje uvrščamo glede na njihovo obliko v več tipov (prikazano na sliki 2).

## 2.2 Instrument

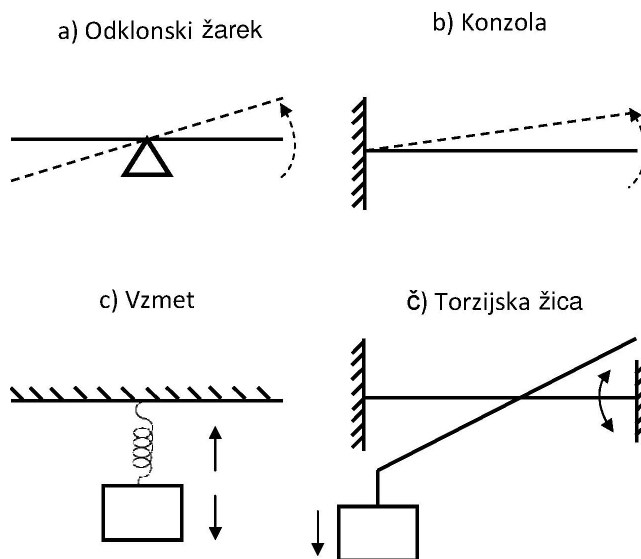
Z uporabo toplotno občutljive tehtnice dobimo končno sliko termogravimetrične krivulje. Tehtnica je sestavljena iz elektronske mikrotehtnice, peči, programa za uravnavanje temperature in instrumenta, ki je povezan s tehtnico za merjenje krivulj (slika 3) [4].



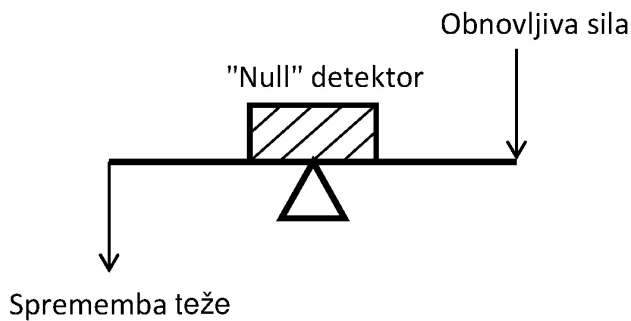
Slika 3: Toplotno občutljiva tehtnica

## Mikrotehtnica

Mikrotehtnice so najpomembnejši sestavni del, saj z njimi spremljamo spremembo mase vzorca. Številne tehtnice, ki so komercialno dostopne, so sposobne zagotavljati kvantitativno informacijo o vzorcu v razponu od 1 mg do 100 g. Nekatere tehtnice zaznajo spremembo mase že za 0,1  $\mu\text{g}$ . Idealne tehtnice naj bi podajale natančne in točne informacije o spremembi mase vzorca v širokem temperaturnem območju v različnih atmosferskih razmerah [5].



Slika 4: Različni tipi odklonskih tehtnic



Slika 5: »Null« tip tehtnica

Poznamo dva različna tipa tehtnic: odklonska tehtnica in »null« tip tehtnica [6].

Pri odklonskih tehtnicah poznamo štiri različne principe tehtanja: a) s pretvorbo odklonskih žarkov, b) s konzolo (angl. *cantilever*), c) z raztezanjem ali krčenjem vzmeti in č) z uporabo torzijske žice (slika 4).

»Null« tip tehtnica je sestavljena iz senzorja, ki zazna odmike od ničelne točke in tako obnovi ravnotežje od ničelne točke s povratno silo (slika 5).

### Peč

Peči za termogravimetrijo dosežejo do 1000 °C, nekatere tudi do 1600 °C. Hitrost segrevanja je mogoče izbirati od 0,1 °C/min in vse do 100 °C/min, nekatere peči pa so zmožne segrevati tudi do 200 °C/min. Za prepričevanje peči se uporablja dušik in argon za preprečevanje oksidacije vzorca [5].

Za umerjanje temperaturne osi se uporabljajo tališni standardi (angl. *melting point standard*) ali snovi z znano Curiejevo temperaturo ali Curiejevo točko. To je temperatura, pri kateri feromagnetne snovi postanejo paramagnetne. Feromagnetna snov je izpostavljena močnemu magnetnemu polju. Ko se snov segreje in doseže Curiejevo temperaturo, magnetne lastnosti izginejo. Posledica zmanjšane privlačnosti magneta je sprememba mase vzorca [5].

### Nosilec vzorca

Vzorec za termogravimetrično analizo postavimo na nosilec oziroma lonček, ki je pritrjen na tehtalno ročico. Poznamo več različnih lončkov za uporabo, ki se med sabo razlikujejo tako po obliki in velikosti kot tudi materialu (narejeni so lahko iz platine, aluminija, aluminijevega oksida, kremena, grafita, nerjavnega jekla itd). Lončki morajo imeti vsaj za 100 K višjo temperaturo obstojnosti, kot je temperatura območja eksperimenta, in morajo enakomerno prenesti toploto na vzorec. Njihova oblika, toplotna prevodnost in toplotna kapaciteta so pomembni, saj glede na maso oziroma naravo vzorca in temperaturno območje eksperimenta izbiramo med ustreznimi lončki [4].

### 2.3 Kvalitativna analiza – TGA/FTIR, TGA/MS

Za identifikacijo vzorca, ki se je pri določeni temperaturi degradiral, uporabljamo spektrometer, na katerega je vezan termogravimetričen analizator. Kot spektrometer lahko uporabljamo tehniko infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR, angl. *Fourier transform infrared*) ali masni spektrometer (MS) [5].

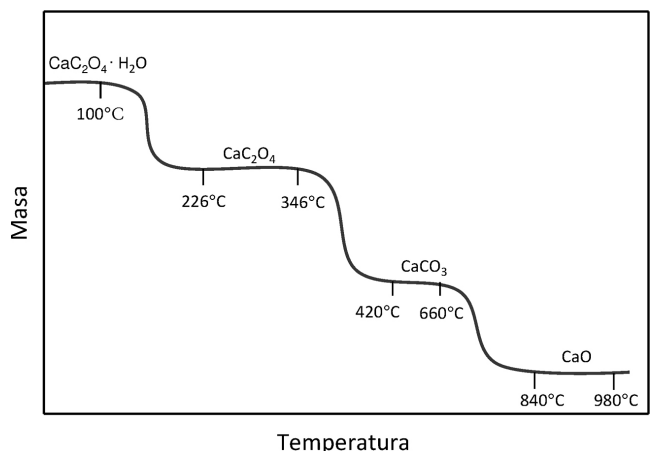
### TGA visoke ločljivosti (angl. *high-resolution TGA*)

Pri termogravimetrični analizi visoke ločljivosti se hitrost segrevanja vzorca dinamično in neprekinjeno spreminja glede na stopnjo hitrosti razkroja vzorca. Kadar ni zaznane spremembe mase vzorca, stopnja ogrevanja ostaja enaka. Pri določeni spremembi mase glede na čas, se hitrost segrevanja zmanjša. Z uporabo TGA visoke ločljivosti je ločljivost prekrivajočih korakov izgube mase pogosto dovolj visoka, da se omogoči ločitev v neodvisne korake. Pri navadnem načinu TGA-analize je v takšnem primeru viden samo en korak [7].

### 2.4 Uporaba

S termogravimetrično analizo spremljamo spremembo mase vzorca z višanjem temperature. S kvantitativno informacijo, ki jo dobimo, lahko določujemo termično stabilnost vzorca, kinetiko razpada, oksidacijske reakcije, fizikalne procese (uparjevanje, sublimacija, desorpcija) itd. Med pomembnejšimi aplikacijami TGA sta analiza sestave in razgradni profil večkomponentnih sistemov. Pri študiji polimerov nam termogrami podajo informacijo o mehanizmu razgradnje za različne polimere. Vzorci razgradnje so značilni za posamezne polimere, ki so uporabni pri identifikaciji polimerov.

Na sliki 6 je prikazan termogram razpada kalcijevega oksalata monohidrata, ki se uporablja kot standard pri preverjanju termogravimetrične analize.

Slika 6: Termogram razpada  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v inertni atmosferi



Krivulja prikazuje izgubo treh mas, in sicer izgubo vode, ogljikovega monoksida in ogljikovega dioksida [5].

### 3 DIFERENČNI DINAMIČNI KALORIMETER (DSC)

#### 3.1 Osnove

Kalorimetrija je primarna tehnika za merjenje termičnih lastnosti materiala za vzpostavitev povezave med temperaturo in specifičnimi fizikalnimi lastnostmi vzorca. Metoda se najpogosteje uporablja v kemiji, biokemiji, biotehnologiji, farmakologiji in nedavno tudi v nanoznanosti za določitev termodinamskih lastnosti [8].

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, angl. *differential scanning calorimetry*) je najbolj razširjena termična tehnika, ki zagotavlja hiter in enostaven način pridobivanja informacij o fizikalnih spremembah vzorca kot funkcijo temperature. DSC-instrument meri količino toplote, ki jo vzorec absorbira oziroma oddaja, na podlagi temperaturne razlike med vzorcem in praznim lončkom, kot referenco [8].

DSC lahko delimo na tri različne tipe glede na mehanizem delovanja [5]:

- delovanje po principu toplotnega toka (angl. *heat flux*),
- delovanje s kompenzirano močjo (angl. *power-compensation*),
- moduliran DSC (MDSC).

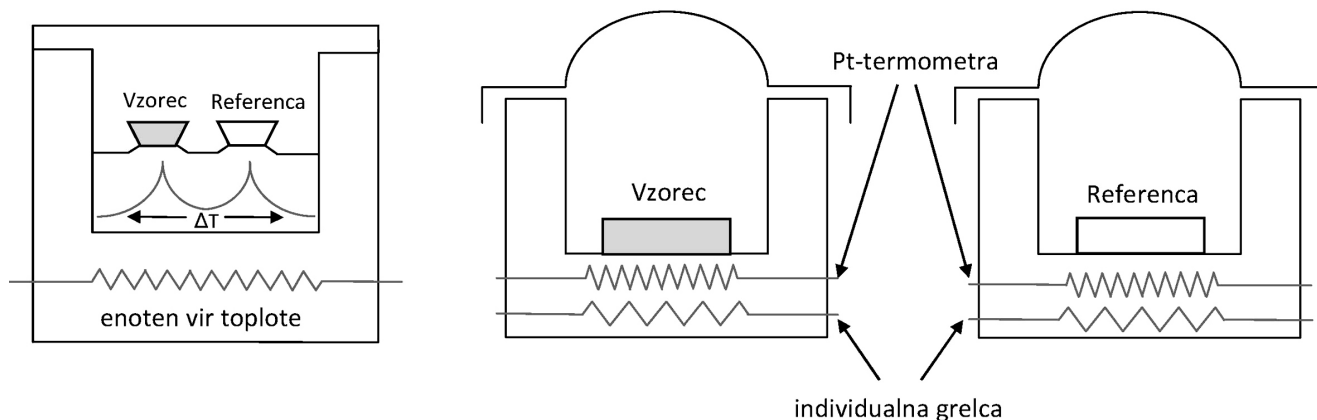
Za delovanje po principu toplotnega toka vzorec in referenco segrevamo z linearnim povečanjem temperature v isti peči, kjer se toplota prenese preko elektronsko segrevanega termoelektričnega diska na lonček z vzorcem in lonček z referenco. Zaradi toplotne kapacitete ( $C_p$ ) vzorca, ki jo merimo s termoelementi, nastane temperaturna razlika med vzorcem in referenčnim lončkom. Toplotni tok  $dH/dt$  lahko zapišemo:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

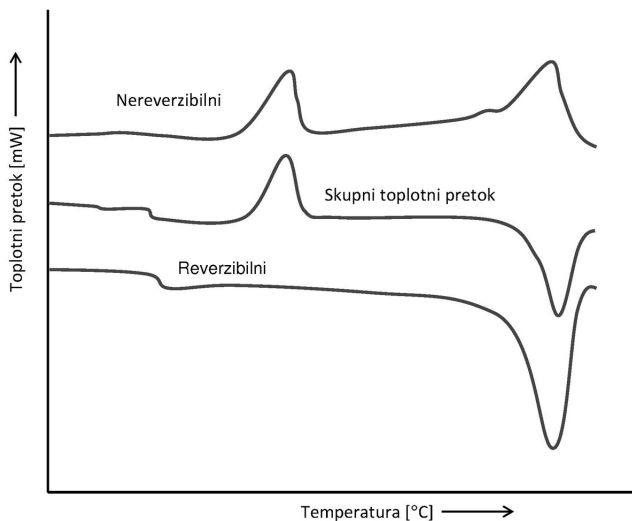
s  $H$  označujemo entalpijo ( $J \text{ mol}^{-1}$ ),  $C_p$  toplotno kapaciteto ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $f(T, t)$  kot kinetični odziv vzorca ( $J \text{ mol}^{-1}$ ). Celotni toplotni tok je odvisen od dveh pogojev, in sicer od toplotne kapacitete vzorca in kinetičnega odziva [5].

Za delovanje DSC s kompenzirano močjo (angl. *power-compensated DSC*) uporabljamo dve ločeni peči z ločenima grelcema za lonček z vzorcem in prazen lonček kot referenco, ki ju vzdržujemo pri enaki temperaturi. Za konstantno spremljanje temperature materiala se uporabljajo platinski termometri. Merimo razliko toplotne moči, ki je potrebna za vzdrževanje vzorca in praznega lončka pri enaki temperaturi kot funkcijo temperature ali časa [8]. DSC s kompenzirano močjo ima manjšo občutljivost kot DSC po principu toplotnega toka, vendar je odzivni čas hitrejši in je ravno zato primernejši za študij kinetike [5].

MDSC se uporablja za preučevanje enakih lastnosti materiala kot s toplotnim tokom, vključno s prehodnimi temperaturami, taljenjem in kristalizacijo ter toplotno kapaciteto. Vendar MDSC omogoča večjo količino informacij, s čimer se izboljša kakovost interpretacije termograma. Zmožljivosti MDSC so merjenje toplotne kapacitete in toplotnega toka v enem poskusu, ločitev kompleksnih prehodov, povečana občutljivost za odkrivanje šibkejših prehodov, povečana točnost pri merjenju kristaliničnosti polimerov, neposredna določitev toplotne prevodnosti itd. Pri MDSC-tehniki se uporablja drugačen profil ogrevanja (temperaturni režim), kot se uporablja pri navadnem DSC. Linearni režim segrevanja se tako pri metodi MDSC prekriva s sinusno funkcijo (nihanje), ki jo definirata frekvenca in amplituda za nastanek temperature v obliki sinusnega vala glede na časovno funkcijo. Z uporabo Fourierjeve transformacije se celotni signal razdeli na reverzibilni in nereverzibilni signal toplotnega pretoka. Reverzibilni signal je



Slika 7: DSC po principu toplotnega toka in DSC s kompenzirano močjo



Slika 8: MDSC-termogram

povezan s toplotno kapaciteto komponent, medtem ko je nereverzibilni povezan s kinetičnimi procesi (slika 8) [5].

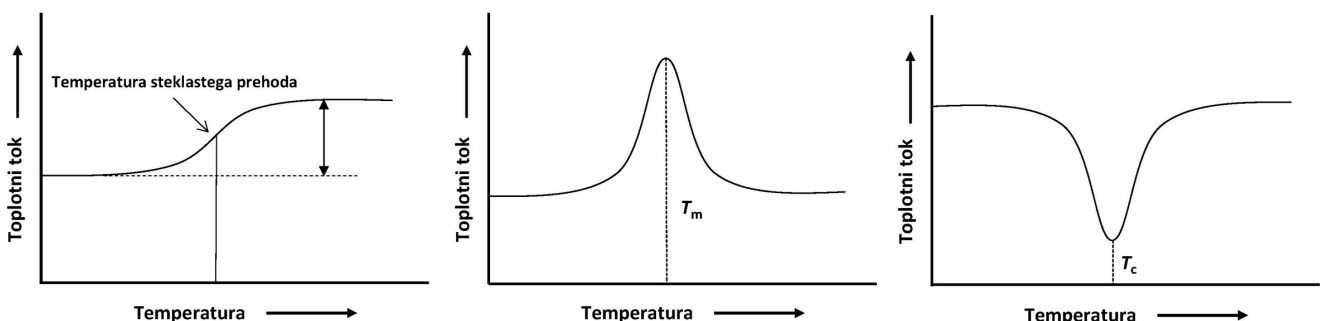
Enačba (2) opisuje toplotni tok, na kateri koli točki v eksperimentu, kjer je  $\beta$  hitrost ogrevanja.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (2)$$

Skupni toplotni tok, ki je izmerjen z DSC, je sestavljen iz dveh komponent. Ena komponenta je funkcija toplotne kapacitete vzorca in hitrosti spremembe temperature, druga komponenta pa je funkcija absolutne temperature in časa [9].

### Termični efekti

Na sliki 9 so prikazane različne faze DSC-termograma. Temperatura steklastega prehoda je prehod iz trdnega v manj viskozno stanje in je endotermni proces. Taljenje je prehod iz urejenega stanja v neurejeno in je prav tako endotermni proces. Kristalizacija je prehod iz neurejenega v urejeno stanje in je ekso-termni proces. Pri tej fazi pa določimo temperaturo kristalizacije ( $T_c$ ) [3].



Slika 9: Različne faze DSC-krivulj

### 3.2 Instrument

Pri izvedbi DSC-eksperimenta je treba najprej stehitati prazno vzorčno posodo, ki je lahko iz aluminija, zlata, platine, aluminijevega oksida itd. Uporabljajo se posode, ki jih lahko neprodušno zapremo. Po dodanem vzorcu v posodo se le-ta zopet stehta, zapre in postavi na nosilec poleg referenčne posode. Za prepričevanje sta največkrat v uporabi helij in dušik, za ugotavljanje oksidacijskih procesov pa uporabljamo zrak oziroma kisik [5].

### Umerjanje

Sistem DSC umerjamo na več različnih načinov. Pri umerjanju bazne linije merimo naklon in odmik v želenem temperaturnem območju. Računalniški sistem te vrednosti shrani in jih odšteje od merjenega vzorca. Umerjanju bazne linije sledi umerjanje toplotnega pretoka s taljenjem znane količine materiala z znano talilno toploto. Za umerjanje toplotnega toka se uporabljajo standardi, ki so čisti, imajo znano vrednost talilne toplote, so termično in svetlobno stabilni in niso higroskopni. Največkrat uporabljen standard je indij. Območje temperature tališča je povezano s poznano talilno toploto s kalibracijskim faktorjem, imenovanim konstanta celice. S tem postopkom umerjanja lahko umerjamo tudi temperaturno os z znano temperaturo tališča indija, vendar je za umerjanje temperaturne osi treba uporabiti več standardov za širše temperaturno območje [5].

### 3.3 Uporaba

Diferenčna dinamična kalorimetrija je najpogosteje uporabljena termično analitska metoda. Z DSC-analizo lahko določimo skoraj vsak energijski učinek, ki se pojavlja v trdem ali tekočem stanju med termično obdelavo. Mogoče je analizirati specifično toplotno kapaciteto ( $c_p$ ), temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ), temperaturo tališča ( $T_m$ ), talilno toploto ( $\Delta H_m$ ), stopnjo kristaliničnosti, oksidativno stabilnost, čistost spojin, študij kinetike.

DSC-analiza je uporabna tehnika pri preučevanju polimerih materialov za določanje temperaturnih pre-

hodov. Ti prehodi se uporabljajo za primerjavo materialov, čeprav prehodi ne identificirajo enake sestave. Sestavo neznanih materialov lahko določimo z uporabo dopolnilne tehnike, kot je IR-spektroskopija.

Določitev temperature steklastega prehoda  $T_g$  in določitev stopnje kristaliničnosti sta pomembnejši aplikaciji DSC. Pri steklastem prehodu prehaja polimer iz steklastega stanja v viskoelastično (gumijasto), pri čemer nastanejo spremembe specifičnega volumna in specifične toplote materiala. Določitev stopnje kristaliničnosti je pomemben faktor za določitev polimernih lastnosti. Z merjenjem talilne toplote vzorca ( $\Delta H_v$ ) in primerjanjem le-te s talilno toploto popolnoma kristaliničnega materiala ( $\Delta H_o$ ) dobimo stopnjo kristaliničnosti ( $X$ ) [5]:

$$X = \frac{\Delta H_v}{\Delta H_o} \cdot 100\% \quad (3)$$

#### 4 SKLEP

Zaradi številnih prednosti je termična analiza pomembna analizna metoda v kemiji in farmaciji, npr. fizikalno-kemijske lastnosti vzorca lahko merimo v različnih temperaturnih območjih, vzorec je lahko v različnih agregatnih stanjih, za meritev zadostuje že majhna količina vzorca itd.

Termogravimetrična analiza (TGA) je metoda, pri kateri merimo spremembo mase kot funkcijo temperature. TGA lahko uporabimo za določevanje relativne

termične stabilnosti, preučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vsebnosti vlage in aditivov ali študij kinetike razgradnje. Diferenčni dinamični kalorimeter (DSC) je med najbolj uporabljenimi termoanalitskimi tehnikami. Metoda meri razliko količine toplote, ki je potrebna za povečanje temperature vzorca in praznega lončka, reference, kot funkcijo temperature. Z DSC določujemo temperaturo steklastega prehoda, tališče, kristaliničnost, specifično toplotno kapaciteto in čistost spojine.

#### 5 LITERATURA

- [1] E. Robens, S. A. A. Jayaweera, Some aspects on the history of thermal analysis, 67 (2012), 1–29
- [2] K. Honda, On a Thermobalance. Science Reports of the Tôhoku University, Sendai Serie 1, 4 (1915), 97
- [3] S. Nirav, Thermal Methods of Analysis, *Mod. Appl. Pharm. Pharmacol.*, India, 2017
- [4] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science: Thermogravimetry, 2. izdaja, *John Wiley and Sons*, 1999
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6. izdaja, *Thomson*, Belmont, 2007
- [6] G. R. Chatwal, S. K. Anand, Instrumental Methods of Chemical Analysis: Thermal Methods, 5. izdaja, *Himalaya Publishing House*, 2002
- [7] N. Gonzales, A. Mugica, M. J. Fernandez-Berridi, Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006), 629–633
- [8] P. Gill, T. T. Moghadam, B. Ranjbar, Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques*, 21 (2010), 167–193
- [9] dostopno na svetovnem spletu: TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology, [www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf)

# DINAMIČNA MEHANSKA ANALIZA IN NJENA UPORABA PRI KARAKTERIZACIJI RAZGRADLJIVIH POLIMERNIH OGRODIJ, PRIMERNIH ZA TKIVNO INŽENIRSTVO

Petra Utroša<sup>1</sup>, Matjaž Finšgar<sup>2</sup>

STROKOVNI ČLANEK

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Odsek za polimerno kemijo in tehnologijo, Hajdrihova ulica 19, 1001 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija

## POVZETEK

Dinamična mehanska analiza (DMA) je tehnika za meritev mehanskih lastnosti viskoelastičnih materialov v odvisnosti od časa, napetosti, deformacije, temperature ali frekvence. Deluje na vsiljevanju dinamične oscilirajoče obremenitve, ki istočasno daje podatek o elastični in viskozni komponenti, s katerima opišemo material. Karakterizacija mehanskih lastnosti materiala je pomembna, ker je od njih odvisno, ali bo primeren za določeno aplikacijo. DMA je pri tem zelo koristno orodje, saj omogoča karakterizacijo različnih polimernih materialov pri raznovrstnih oblikah deformacije. V tem delu so opisani principi tehnike DMA in načini meritev, ki jih omogoča. Na primerih je prikazana uporaba DMA za karakterizacijo razgradljivih polimerov, primernih za tkivno inženirstvo, pri katerih je bistvenega pomena ujemanje mehanskih lastnosti materiala z mehanskimi lastnostmi tkiva.

**Ključne besede:** dinamična mehanska analiza (DMA), polimerna ogrodja, tkivno inženirstvo

## Dynamic mechanical analysis

### ABSTRACT

Dynamic mechanical analysis (DMA) is a technique used to measure the mechanical properties of viscoelastic materials under an oscillating load vs. time, temperature, or frequency of oscillation. The advantage of DMA technique is the possibility to differentiate between the elastic and viscous response. The importance of mechanical properties evaluation lies in the fact that they determine the material's possible applications. DMA enables the characterization of diverse polymeric materials under various modes of deformation. This article describes the principles of DMA and the tests that it offers. Furthermore, its relevance in the characterization of degradable polymers for tissue engineering is highlighted, where matching of material's characteristics to that of the native tissue is of great importance.

**Keywords:** dynamic mechanical analysis (DMA), polymer scaffolds, tissue engineering

## 1 DINAMIČNA MEHANSKA ANALIZA (DMA)

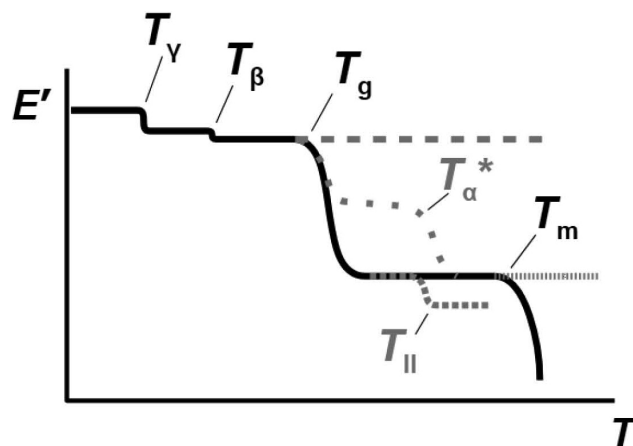
Mehanske lastnosti materiala določajo, kako se le-ta odzove na mehanske obremenitve. Pri uporabi želimo, da ne nastanejo trajne deformacije, ki bi ogrožale pravilno delovanje materiala. To lahko preprečimo s predhodno karakterizacijo mehanskih lastnosti materiala, s katerimi napovemo, kako se bo le-ta vedel v izbranih razmerah uporabe. Za trdne kovinske materiale, katerih lastnosti lahko enostavno opišemo s trdnostjo, se v glavnem uporabljajo trgalni stroji.

Polimeri, ki so pogosto uporabljeni materiali na najrazličnejših področjih, imajo kompleksnejše mehanske lastnosti od kovin. So viskoelastični, kar

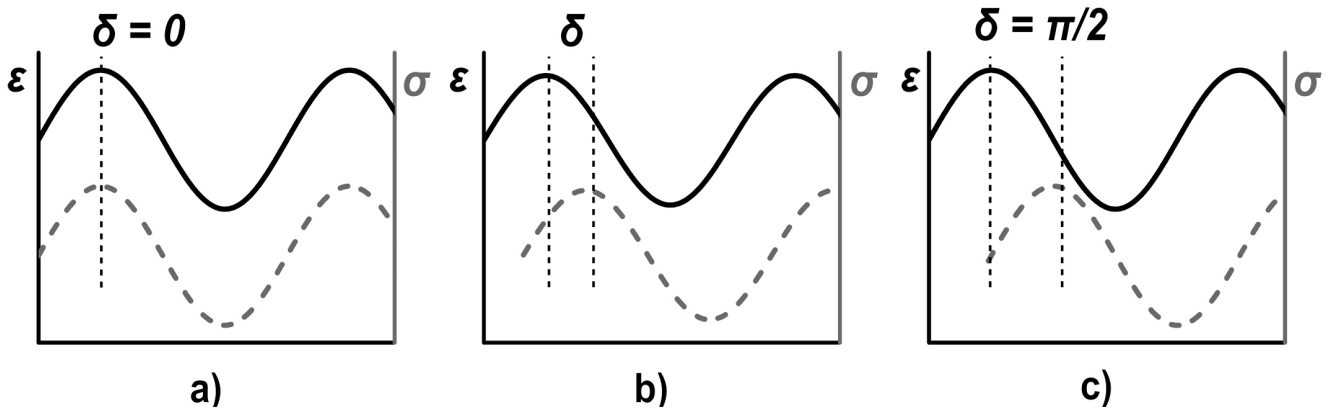
pomeni, da se lahko vedejo kot trdne elastične snovi in kot tekoče viskozne snovi. Njihovo karakterizacijo omogoča DMA. Ta se od univerzalnih trgalnih strojev razlikuje v tem, da se ne osredinja le na elastičnost materiala, temveč upošteva tudi viskozno komponento. Namesto Youngovega modula elastičnosti ( $E$ ) podaja kompleksni modul ( $E^*$ ) in s tem bistveno bolje opiše mnoge materiale.

### 1.1 Princip

Polimere si lahko predstavljamo kot skupek dolgih verig (makromolekul), ki so delno gibljive. Pri nizkih temperaturah so stisnjene in nimajo energije za gibanje, kar se izraža v večji togosti materiala, zato imajo višje vrednosti modula akumulacije energije oz. elastičnega modula  $E'$  (angl. *storage modulus*). S segrevanjem se material začne širiti in verige prejmejo dovolj energije, da postanejo bolj mobilne, material pa s tem postane mehkejši. Idealno vedenje je prikazano na **sliki 1**. Najprej nastane pojav lokaliziranega molekulskega gibanja, ki mu sledi prvi padec modula zaradi upogibanja in raztezanja verig – prehod gama ( $T_\gamma$ ). Z nadaljnjim segrevanjem se pojavi prehod beta ( $T_\beta$ ), pri čemer se začnejo gibati stranske verige in krajši deli glavne verige. Bistvena sprememba v amorfni polimerih se zgodi pri temperaturi steklastega prehoda oz. alfa prehodu ( $T_g$  oz.  $T_a$ ), ko se začnejo verige gibati na večji skali. Material preide iz trdega, steklastega stanja v mehko, gumijasto stanje. Z



**Slika 1:** Spreminjanje modula akumulacije energije  $E'$  v odvisnosti od temperature



Slika 2: Fazni zamik odziva: a) elastičnega, b) viskoelastičnega in c) viskoznega materiala

višanjem temperature nad  $T_g$  dosežemo najprej gumi-jast plato, nakar se polimeri stalijo ( $T_m$ ), če niso popolnoma amorfni ali zamreženi. Pri semikristaliničnih polimerih lahko nastanejo tudi zdrsi kristalov ( $T_a^*$ ), pri nekaterih amorfni polimerih pa do prehoda tekoče-tekoče ( $T_{II}$ ) [1].

DMA omogoča določanje viskoelastičnih lastnosti materialov na več različnih načinov. V splošnem vzorcu na dinamičen način obremenimo z določeno napetostjo (angl. *stress*,  $\sigma$  – za natezno,  $\tau$  – za strižno) ali deformacijo (angl. *strain*,  $\varepsilon$  – za natezno,  $\gamma$  – za strižno) ter spremljamo njegov odziv v odvisnosti od časa, temperature ali frekvence. Iz sile in deformacije dobimo togost materiala (angl. *stiffness*,  $K$ ), z upoštevanjem geometrijskega faktorja pa izračunamo modul ( $E^*$  – natezni ali  $G^*$  – strižni) [1]. V t. i. linearnem viskoelastičnem območju je deformacija sorazmerna obremenitvi, zato dobimo s sinusoidno obremenitvijo odziv enake oblike [2].

Vzorcu vsiljujmo natezno deformacijo ( $\varepsilon$ ) po enačbi (1), kjer je  $\varepsilon_0$  amplituda deformacije,  $\omega$  frekvenca in  $t$  čas, ter spremljajmo njegov odziv  $\sigma$  [3].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Za popoln elastičen material velja Hookov zakon z enačbo (2), napetost pa opišemo z enačbo (3), kjer je  $\sigma_0$  amplituda napetosti. Gre za povratno deformacijo, odziv materiala je takojšen, brez zamika.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2)$$

$$\sigma(t) = E\varepsilon_0 \sin(\omega t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

Popolni viskozni materiali sledijo Newtonovi enačbi (4), kjer je  $\eta^*$  kompleksna viskoznost,  $d\varepsilon/dt$  pa hitrost deformiranja. Nastalo napetost opišemo z enačbo (5). Deformacija je nepovratna, viskozen material pa se odziva z zamikom  $\pi/2$ .

$$\sigma = \eta^* \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4)$$

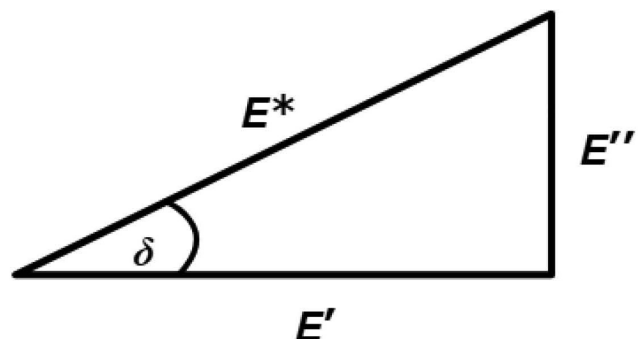
$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (5)$$

Večina materialov je viskoelastičnih in leži med obema skrajnostma, torej imajo fazni zamik ( $\delta$ ) med 0 in  $\pi/2$ , kar lahko prikažemo s sliko 2 in opišemo z enačbo (6).

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \\ &= \sigma_0 \cos \delta \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin \delta \cos(\omega t) = \\ &= \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (6)$$

Če izraz preoblikujemo z adicijskim izrekom, dobimo podatek o dveh neodvisnih količinah,  $E'$  in  $E''$  [4].  $E'$  je definiran z enačbo (7) [3] ter je v fazi z obremenitvijo povraten del deformacije in je povezan s togostjo materiala – določa, koliko je le-ta sposoben hraniti dovajano energijo [5].  $E'$  predstavlja naklon v točki pri oscilirajoči obremenitvi, medtem ko Youngov modul  $E$ , ki ga dobimo s statičnim mehanskim preizkusom, predstavlja naklon premice pri konstantni obremenitvi [1].  $E''$  je viskozni modul ali modul energijskih izgub (angl. *loss modulus*), ki ga opiše enačba (8) [3]. Je zunaj faze z obremenitvijo in je nepovraten del deformacije, pove nam pa o sposobnosti oddajanja dovedene energije [5].

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (7)$$



Slika 3: Geometrijski prikaz  $E'$  in  $E''$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (8)$$

Kompleksno vsoto modulov predstavlja kompleksni modul ( $E^*$ , angl. *complex modulus*). Geometrijsko jih prikažemo s **sliko 3** in v množici kompleksnih števil zapišemo z enačbo (9), kjer je  $i$  imaginarna enota. Razmerje med imaginarno in realno komponento kompleksnega modula je mehansko dušenje, ki ga izražamo s faktorjem izgub ( $\tan \delta$ ) po enačbi (10). Izraz  $\tan \delta$  nam pove, kolikšen del prejete energije se izgubi.

$$E^* = E' + iE'' \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

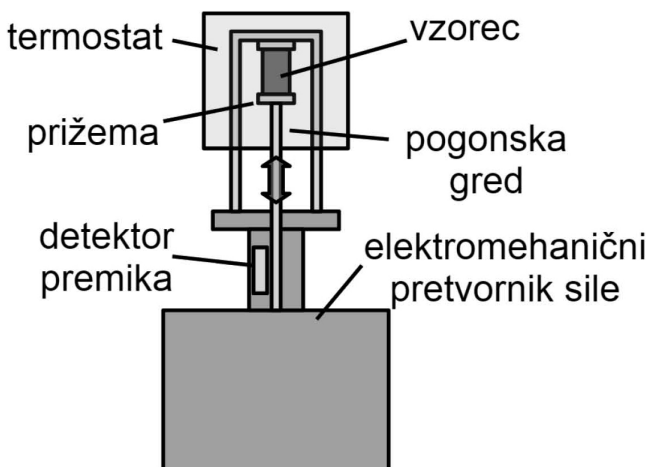
Zgornje enačbe veljajo tudi za strižne meritve, kjer kompleksni natezni modul ( $E^*$ ) zamenja kompleksni strižni modul ( $G^*$ ), sestavljen iz elastičnega ( $G'$ ) in viskoznega dela ( $G''$ ) strižnega modula. Vrednosti kompleksnih modulov povezuje enačba (11), kjer je  $\nu$  Poissonovo število.

$$G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu)} \quad (11)$$

### 1.2 Instrument

Primer sestave instrumenta je prikazan na **sliki 4**. Elektromehanični pretvornik sile generira sinusoidno nihanje, ki ga pogonska gred prenese do vzorca, vpetega v ustrezno prižemo. Le-ta je v termostatiranem prostoru, ki omogoča dobro kontrolo nad temperaturo vzorca [1].

Instrument lahko kontrolira deformacijo vzorca in pri tem z merilno celico meri napetost, ki nastane v vzorcu, ali pa na vzorec deluje s kontrolirano napetostjo in meri njegovo deformacijo oz. premik. Detektor za premik je lahko linearni vertikalni pre-



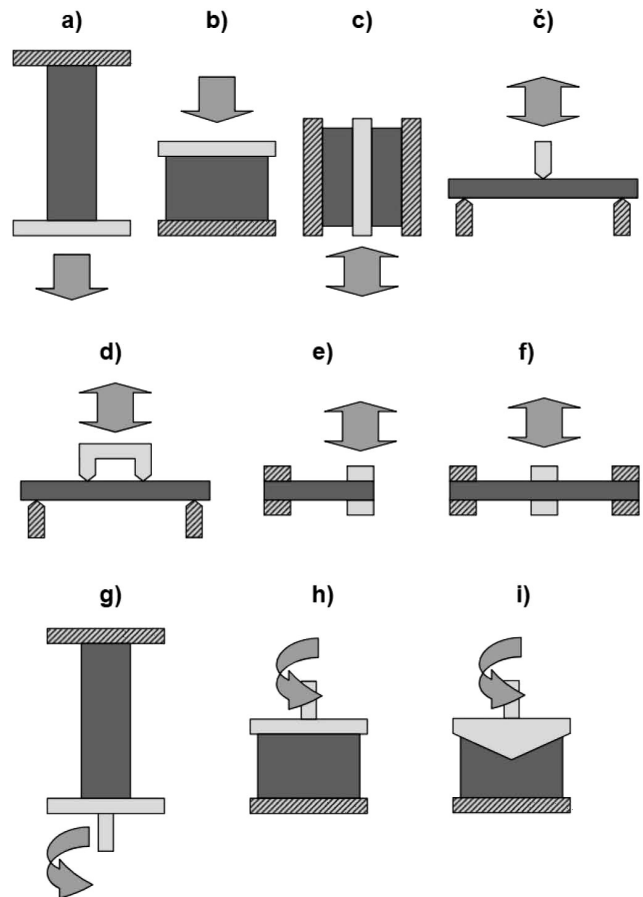
Slika 4: Shema DMA-instrumenta

tvornik premika (angl. *linear vertical displacement transducer, LVDT*), ki zazna spremembo napetosti pri premiku probe skozi magnetno polje, ali linearni optični kodirnik visoke ločljivosti (angl. *high-resolution linear optical encoder*), ki temelji na difrakciji svetlobe skozi uklonsko mrežico [6]. Večina DMA-instrumentov deluje s kontrolirano napetostjo in ima povratno zanko, ki omogoča tudi navidezno kontrolo deformacije.

### 1.3 Oblike deformacije vzorca

DMA lahko na vzorec deluje z aksialno ali torzijsko silo ter določa mehanske lastnosti pri različnih načinih obremenitve. Ločimo nateg (angl. *tension*), kompresijo (angl. *compression*), strig (angl. *shear*), upogib (angl. *bending*) in torzijo (angl. *torsion*). Za vsak način meritve se uporabi drugačna vpenjalna priprava; le-te prikazuje **slika 5** [1].

**Nateg.** Vzorec se vpne med statično in aksialno premično prižemo, nakar ga instrument postopoma razteza. Pri oscilirajoči napetosti oz. deformaciji je na vzorec potrebno delovati tudi s statično silo, ki



Slika 5: Vpenjalne priprave za: a) nateg, b) kompresijo, c) strig, č) upogib na treh točkah, d) upogib na štirih točkah, e) upogib enostransko vpete konzole, f) upogib dvostransko vpete konzole, g) torzijo togih vzorcev, h) torzijo med dvema ploščama, i) torzijo s stožčasto ploščo

preprečuje njegovo upogibanje. Preizkus je primeren predvsem za vlakna in tanke plasti [1, 6].

**Kompresija.** Vpenjalno pripravo za kompresijo sestavljata dve vzporedni plošči, statična in premična, med kateri se vstavi vzorec. Premična plošča ga aksialno stiska, omogoča pa tudi preizkuse lepljenja adhezivov. Ta način meritev je primeren za materiale z moduli nižjih vrednosti, npr. elastomere, gele in pene.

**Strig.** Za strižno deformacijo pri aksialni obremenitvi vpenemo dva enaka kosa vzorca med tri plošče (»sendvič«). Zunanji plošči sta statični, medtem ko se sredinska pomika aksialno in povzroča strižno napetost. Taka meritev je primerna za mehkejše vzorce, kot so geli, adhezivi in zelo viskozne smole.

**Upogib na treh (štirih) točkah.** Upogibanje vzorca lahko poteka na več načinov. Najbolj preprost je upogib na treh ali štirih točkah (angl. *three-point* oz. *four-point bend*), pri čemer vzorec leži na dveh stacionarnih nosilcih, premični nosilec na sredi pa ga na eni oz. na dveh točkah potiska navzdol. Pri tem

nastaja na zgornjem delu vzorca kompresija ter na spodnjem delu raztezanje.

**Upogib konzole.** Vzorec je pri upogibanju lahko tudi vpet. Kadar je na enem koncu vpet v nepremično prižemo in ga na drugem koncu premična prižema premika aksialno, govorimo o enostransko vpeti konzoli (angl. *single cantilever*), medtem ko je pri dvostransko vpeti konzoli (angl. *dual cantilever*) premična prižema na sredi vzorca. Zaradi vpetosti nastaja poleg kompresije in raztezanja v vzorcu tudi strig, zato se vrednosti modulov razlikujejo od tistih, dobljenih z upogibom na treh oz. štirih točkah.

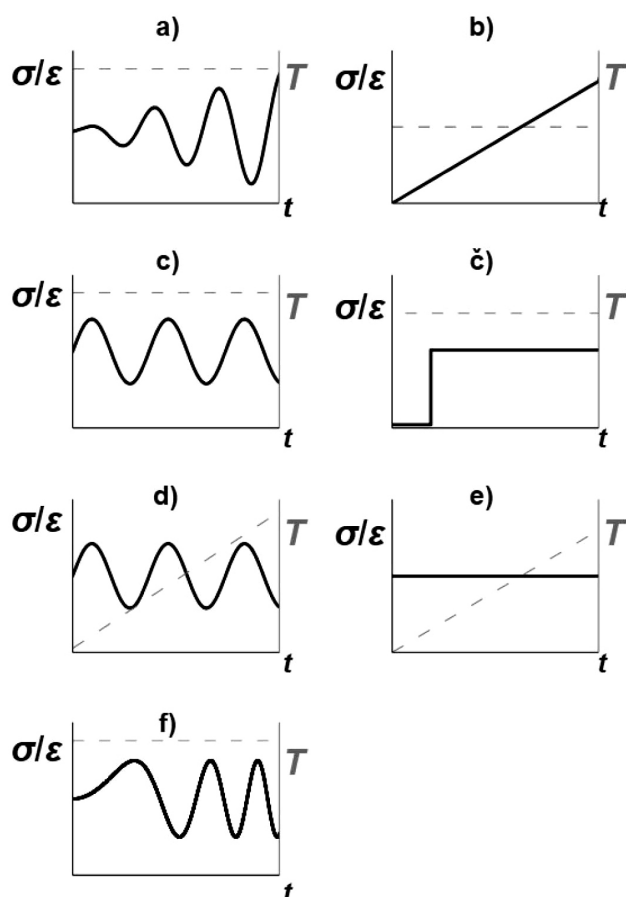
**Torzija.** Strižno napetost lahko povzročamo tudi s torzijsko silo. Toge trdne vzorce vpenemo v vpenjalno pripravo, podobno natezni, in jih zasukamo. Za newtonske tekočine je primernejši zasuk med dvema ploščama (angl. *parallel plates*), kjer je vpenjalna priprava podobna kot pri kompresiji. Za enakomernejšo razporeditev deformacije vzorca je zgornja plošča lahko tudi stožčasta (angl. *cone-and-plate*).

#### 1.4 Vrste eksperimentov

Z DMA lahko spremljamo spremembe v materialu v odvisnosti od časa, napetosti, deformacije, temperature in frekvence, kot prikazuje **slika 6**. Razlikujemo poskuse, kjer vzorcu vsiljujemo konstantno ali linearno napetost oz. deformacijo, ter dinamične oscilirajoče poskuse, kjer je vsiljevanje sinusoidno [1].

**Soodvisnost napetost–deformacija (angl. stress–strain).** Pri konstantni temperaturi vzorcu vsiljujemo vedno večjo napetost in spremljamo deformacijo ali pa vzorec vedno bolj deformiramo in spremljamo nastalo napetost. Pri majhnih napetostih je material v elastičnem področju – deformacija je povratna in linearno odvisna od napetosti. Če gre za linearno vsiljevanje napetosti ali deformacije, dobimo iz naklona krivulje v tem področju Youngov modul, medtem ko dobimo pri dinamični meritvi kompleksni modul. Z večanjem napetosti se polimer trajno deformira in preide v področje plastičnosti, dokler se ne zlomi. V tem področju izračuni dinamičnih preizkusov ne veljajo več, zato je določitev linearnega območja materiala osnova za nadaljnje meritve.

**Konstanta obremenitev.** Material opazujemo pri konstantni temperaturi in konstantni obremenitvi, ki jo lahko vsiljujemo linearno ali oscilirajoče. V prvem primeru gre za preizkus lezenja (angl. *creep*), kjer vzorec obremenimo s konstantno napetostjo in spremljamo, kako se s časom deformira. Ko napetost odstranimo, lahko opazujemo tudi povrnitev materiala (angl. *recovery*). Podobno lahko vzorec obremenimo s konstantno deformacijo in spremljamo relaksacijo napetosti (angl. *stress relaxation*). Pri dinamični obremenitvi, ki je lahko tako napetost kot deformacija,



**Slika 6:** Časovna odvisnost napetosti ali deformacije ter temperature pri: a) dinamični soodvisnosti napetost–deformacija, b) linearni soodvisnosti napetost–deformacija, c) konstantni dinamični obremenitvi, d) konstantni linearni obremenitvi, e) temperaturni odvisnosti pri konstantni dinamični obremenitvi, e) temperaturni odvisnosti pri konstantni linearni obremenitvi ter f) dinamičnemu preletu frekvenc

ohranjamo frekvenco konstantno in opazujemo stabilnost materiala v časovni odvisnosti.

**Temperaturna odvisnost pri konstantni obremenitvi.** Vzorcju vsiljujemo konstantno (dinamično) napetost ali deformacijo in postopoma spreminjamo njegovo temperaturo. Preučujemo mehanske lastnosti materiala v odvisnosti od temperature.

**Dinamični prelet frekvence.** Dinamične meritve omogočajo tudi spreminjanje frekvence vsiljene napetosti ali deformacije, medtem ko sta temperatura in amplituda vsiljevanja konstantni. Pri visokih frekvencah se amorfni polimeri vedejo enako kot pri nizkih temperaturah, pri nizkih frekvencah pa enako kot pri visokih temperaturah. To je osnova superpozicije časa in temperature (angl. *time-temperature superposition*, TTS), kjer namesto frekvenc spreminjamo temperaturo. Osredinimo se na ožje frekvenčno območje ter v njem opravimo meritve modulov pri različnih temperaturah. S tem se izognemo meritvam pri nizkih frekvencah, ki trajajo dalj časa, in zelo visokim frekvencam, ki so zunaj merilnega območja instrumenta. Krivulje pri nižjih temperaturah pomaknemo proti višjim frekvencam in obratno ter tako združimo meritve v glavno krivuljo (angl. *master curve*) s širokim območjem frekvenc.

## 2 DMA ZA KARAKTERIZACIJO RAZGRADLJIVIH POLIMEROV ZA TKIVNO INŽENIRSTVO

Tkivno inženirstvo je razvijajoče se področje, ki temelji na regeneraciji tkiva z uporabo funkcionalnih ogrodij. Da ogrodje omogoči razraščanje celic vse do nastanka funkcionalnega tkiva, mora zadostiti več ključnim zahtevam, kot so ustrezna razgradljivost, biokompatibilnost, poroznost in mehanska stabilnost. Osnovna smernica za mehanske lastnosti ogrodja je, da se le-te ujemajo s ciljnim tkivom. Moduli različnih tkiv v telesu se med seboj zelo razlikujejo, kot je razvidno iz **tabele 1**, zato je treba za izdelavo ogrodij, primernih za regeneracijo različnih tkiv, razviti nove materiale [7, 8].

**Tabela 1:** Tangentni moduli različnih tkiv pri deformaciji 1 % [7]

Tkivo	$E/kPa$
trabekularna kost	6000–1,520,000
hrustanec	400–1100
gladke mišice mehurja	73
srčna mišica	8
koža	1,5

Za regeneracijo mehkih tkiv so najbolj raziskani hidrogeli, tj. rahlo zamreženi hidrofilni polimeri, nabrekli z vodo [9–15]. Posebno zanimivi so toplotno občutljivi hidrogeli, ki so pri nižji temperaturi v tekoči obliki, s segrevanjem pa tvorijo fizični gel. Taki ma-

teriali omogočajo manj invazivno obliko vnosa v telo, saj jih je mogoče vbrizgati direktno na mesto zdravljenja, kjer prevzamejo obliko poškodbe in tvorijo gel *in vivo*.

Cheng s sodel. [9] je raziskal hidrogel na osnovi polietilenglikola (PEG) in sintetičnega polipeptida za rast fibroblastov. Z DMA so študirali fazni prehod, ko iz raztopine nastane gel (sol–gel). Za raztopine je značilno, da so vrednosti  $G''$  višje od  $G'$ , z nastankom gela pa vrednosti  $G'$  prerastejo  $G''$ . Raztopino polimera so nanegli med vzporedni plošči in preizkusili na torzijo pri deformaciji 1 %, medtem ko so postopoma zviševali temperaturo. Topnost polimera se je zaradi tvorbe sekundarnih struktur s segrevanjem zmanjšala, zato je nastal gel. Temperatura, pri kateri je nastal fazni prehod, je bila med sobno in telesno temperaturo, kar pomeni, da je material primeren za vbrizganje v telo, kjer bo spontano zaželiral. Same vrednosti  $G'$  pri telesni temperaturi, ki izražajo mehansko stabilnost ogrodja, so odvisne od koncentracije polimera. Z višjo koncentracijo dosežemo večje vrednosti  $G'$ , vendar se pri tem zniža temperatura faznega prehoda.

Fazni prehod sol–gel je opazoval tudi McGann s sodel. [10] na zamreženem hidrogelu na osnovi PEG in rezilinu podobnega polipeptida. Namesto določanja temperature prehoda so se osredinili na čas, ki je potreben za nastanek gela pri konstantni temperaturi 37 °C. Polimer so preizkusili na torzijo z uporabo stožčastega nastavka pri deformaciji 1 %. Fazni prehod, ki je bil v tem primeru posledica reakcije zamreženja, je znova zaznamoval porast  $G'$ . Ta se je zgodil po nekaj minutah inkubacije na povišani temperaturi, kar nakazuje na možnost vnosa polimera v telo z vbrizganjem. Opazili so, da je prilagajanje vrednosti  $G'$  mogoče s spreminjanjem sestave oz. stopnje zamreženosti hidrogela. Zamrežene hidrokele so podrobneje preučili z nateznimi preizkusi. S krivulje napetost–deformacija so določili module elastičnosti in največjo deformacijo, ki jo hidrogeli vzdržijo. Vzorcji z večjim deležem polipeptida so vzdržali večje obremenitve, vrednosti modulov pa so bile 4–12 kPa. Odpornost hidrogelov so preverili s cikličnim vsiljevanjem deformacije in pri tem ugotovili, da po deformaciji ohranijo približno 90 % energije. Podobne lastnosti ima tudi elastin v aortah, zato bi omenjene hidrokele bilo mogoče uporabiti za regeneracijo kardiovaskularnih poškodb.

Nekateri hidrogeli lahko po porušitvi obnovijo svojo strukturo oz. se zacelijo. Li s sodel. [11] je z DMA opredelil celjenje hidrogela na osnovi PEG in sintetičnega polipeptida, modificiranega s holesterolom in  $\beta$ -ciklodekstrinom. Molekule holesterola se vstavijo v notranjost  $\beta$ -ciklodekstrina, kar tvori nekovalentno povezano polimerno mrežo. Take povezave



so reverzibilne in se po poškodbi lahko na novo vzpostavijo, da se material zaceli, kar lahko ugotovimo pri vrednostih  $G'$  in  $G''$ . Avtorji članka so na vzorce delovali s torzijsko silo med vzporednima ploščama s konstantno frekvenco in izmenično vsiljevali deformacijo 1 % oz. 200 %. Enoodstotna deformacija ni imela bistvenega vpliva na material, kar so pokazale konstantne vrednosti  $G'$  in  $G''$  med tem intervalom. Pri 200-odstotni deformaciji so vrednosti modulov naglo padle, saj se je struktura gela porušila. Kljub temu so se v naslednjem intervalu, pri deformaciji 1 %, moduli povrnili na prvotne vrednosti. To dokazuje, da se je gel po poružitvi sam zacelil.

Za regeneracijo hrustančnega tkiva je Bryant s sodel. [12] razvil zamrežen hidrogel na osnovi PEG in poli(mlečne kisline) (PLA). Ker je šlo za trše vzorce, so DMA-preizkuse izvajali na kompresijo. Modul je bil 60 kPa, z dvakratnim povečanjem koncentracije polimera in stopnje zamreženosti pa so dosegli vrednost 500 kPa ter tako dosegli primerno mehansko stabilnost ogrodja. Na kompresijo je Shirbin s sodel. [13] preizkusil tudi makroporozne zamrežene hidrogelne iz sintetičnih polipeptidov. Makroporozno strukturo so pripravili s postopkom kriogelacije, kjer zamreženje polimera poteka pod temperaturo ledišča vode, da ledeni kristali tvorijo pore. Pore omogočajo, da med kompresijo voda steče skozi vzorca, kar odvaja energijo in do neke mere preprečuje porušenje materiala. Ugotovili so, da je porozna morfologija hidrogela odvisna od njegove sestave (deleža posamezne aminokisline v polipeptidu) in vpliva na mehanske lastnosti, saj so bile vrednosti modulov 2–66 kPa.

Na podoben način je Yan s sodel. [14] pripravil tudi hidrogel na osnovi sintetičnega polipeptida, zamreženega nekovalentno, s tvorbo polielektrolitskega kompleksa s hitosanom. S kompresijskim preizkusom so določili največjo mogočo obremenitev posušenega vzorca ter z dinamičnim vsiljevanjem torzijske sile ovrednotili strižni modul tako suhih kot mokrih vzorcev. Material v vodnem mediju nabreka, zato je bil v mokrem stanju bistveno bolj mehek in elastičen. Podobne ugotovitve glede razlik v suhih in mokrih vzorcih veljajo tudi za hidrogel na osnovi PEG in želatine [15].

Hidrogeli so zaradi visoke vsebnosti vodnega medija navadno mehansko prešibki, da bi vzdržali sile, ki se pojavljajo v trših tkivih. V takih primerih jih nadomestijo trdni vsadki [16–18]. Le-ti morajo imeti porozno strukturo, da omogočijo prepustnost hranilnih snovi, plinov in metabolnih izločkov [8]. En izmed postopkov priprave trdnih nosilcev s porozno strukturo zajema uporabo porogena, ki ga po polimerizaciji odstranimo. Kweon s sodel. [16] je raziskal ogrodja na osnovi poli( $\epsilon$ -kapolaktone) (PCL), kjer so kot poro-

gen uporabili NaCl. Nezamreženi vzorec je pri kompresijskem preizkusu pokazal modul 1580 kPa, zamrežen pa 6900 kPa. Po kompresiji na eno petino prvotne velikosti je nezamreženi vzorec ostal stisnjen, medtem ko se je zamreženi vzorec povrnil na 67 % začetne vrednosti. V tem primeru je kljub zadovoljivim mehanskim lastnostim bila proliferacija kostnih celic na nosilcu nezadostna.

Za pripravo poroznih trdnih nosilcev je v uporabi tudi tehnika liofilizacije. Baker s sodel. [17] je pripravil emulzijo iz poli(mlečne-ko-glikolne kisline) (PLGA) ali PCL ter vodno fazo odstranil pri nizki temperaturi in nizkem tlaku. Kompresijski moduli, merjeni pri 37 °C, so se za PLGA gibali okoli 4000 kPa in za PCL okoli 2000 kPa ter se v času inkubacije celic (8 tednov) niso bistveno spremenili. Stromalne celice mehurja so se bolje razvijale na ogrodju iz PCL, katerega modul se bolje ujema z naravnim tkivom.

Vrednosti mehanskih lastnosti trdnih nosilcev so navadno podane za suhe vzorce pri sobni temperaturi. Ker pa se ogrodja za tkivno inženirstvo uporabljajo *in vivo*, Wu s sodel. [18] opozarja, da je bolj smotrno vzorce analizirati namočene v fosfatni pufer z NaCl (PBS) pri temperaturi 37 °C. Mokri vzorci imajo namreč v splošnem nižji  $T_g$  in slabše mehanske lastnosti. Do kolikšne mere se pri mehanski analizi to pozna, je odvisno od hidrofilnosti oz. hidrofobnosti materiala in njegovega  $T_g$ . Pri hidrofobni PLA, ki ima  $T_g$  okoli 60 °C, so se vrednosti kompresijskega modula v mokrem stanju pri telesni temperaturi znižale za 20 % glede na modul v suhem stanju pri sobni temperaturi. Pri PLGA, katere  $T_g$  je 45 °C, je bila razlika bolj izrazita, saj so se vrednosti znižale za kar 95 %.

Mehanske lastnosti razgradljivih nosilcev se spreminjajo tudi med njihovo razgradnjo, saj se zmanjšuje stopnja zamreženosti in molska masa polimera. Sedlačík s sodel. [19] je pripravil hidrogel na osnovi modificiranega polipeptida, zamreženega z akrilati. Vzorce so bili elastični, z  $G'$  do 6 kPa. Po inkubaciji v raztopini encima se je ta vrednost zmanjšala na 50 % v prvem in na 35 % v drugem dnevu, nakar je vzorec razpadel. McGann s sodel. [10] je *in situ* spremljal encimsko degradacijo hidrogela na osnovi PEG in rezilinu podobnega polipeptida. Hidrogel, namočen v raztopini encima, je bil vpet v prižemo za kompresijo in vrednosti modulov so bile pomerjene na vsakih 15 min v roku 12 h. V tem času je  $E'$  padel na 20 % začetne vrednosti. Degradacija ogrodja je bila v obeh primerih pospešena in ne izraža degradacije *in vivo*.

Mehanske spremembe nosilca na osnovi sintetičnega polipeptida in hitosana je *in vivo* spremljal Zhang s sodel. [20]. Kompresijski modul nosilca je bil na začetku 690 kPa, kar je le 25 % modula ciljanega tkiva, tj. zajčjega hrustanca (2780 kPa). Celice so dva

tedna gojili na nosilcu *in vitro*, nakar so ogrodje vstavili v poškodovan hrustanec živali *in vivo*. Po 6 oz. 12 tednih so vsadek odstranili in ga znova pomerili. Vrednosti modulov so se ciljanemu tkivu približale na 44 % oz. 78 %, kar nakazuje na uspešno regeneracijo hrustanca.

### 3 SKLEP

DMA je vsestransko uporabna tehnika za meritev mehanskih lastnosti viskoelastičnih materialov, saj omogoča opravljanje meritev v odvisnosti od časa, temperature, amplitude deformacije, amplitude napetosti in frekvence, vzorec je pa pri tem lahko obremenjen v različnih oblikah. Kot primer uporabe mehanske analize smo poudarili karakterizacijo razgradljivih polimerov za tkivno inženirstvo, kjer se je tehnika izkazala uporabna za preučevanje sol-gel prehoda toplotno občutljivih hidrogelov, za določanje modulov tako hidrogelov kot trdnih poroznih polimerov, predvidevanje ujemanja mehanskih lastnosti s ciljanim tkivom, navsezadnje pa tudi študijo razgradnje nosilcev.

### 4 LITERATURA

[1] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2. izdaja, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2008

- [2] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers*, 3. izdaja, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2004
- [3] J. E. Mark, ed., *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2. izdaja, Springer, New York, 2006
- [4] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. izdaja, Wiley, New York, 1980
- [5] N. Saba, M. Jawaid, O. Y. Alotman, M. T. Paridah, *Construction and Building Materials*, 106 (2016), 149–159
- [6] TA Instruments, DMA Q800 Specifications, [www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf), zadnjič dostopano: 18. 4. 2018
- [7] S. J. Hollister, *Advanced Materials*, 21 (2009) 32–33, 3330–3342
- [8] E. S. Place, J. H. George, C. K. Williams, M. M. Stevens, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 4, 1139
- [9] Y. Cheng, C. He, C. Xiao, J. Ding, H. Cui, X. Zhuang, X. Chen, *Biomacromolecules*, 14 (2013) 2, 468–475
- [10] C. L. McGann, R. E. Akins, K. L. Kiick, *Biomacromolecules*, 17 (2016) 1, 128–140
- [11] G. Li, J. Wu, B. Wang, S. Yan, K. Zhang, J. Ding, J. Yin, *Biomacromolecules*, 16 (2015) 11, 3508–3518
- [12] S. J. Bryant, R. J. Bender, K. L. Durand, K. S. Anseth, *Biotechnology and Bioengineering*, 86 (2004) 7, 747–755
- [13] S. J. Shirbin, F. Karimi, N. J.-A. Chan, D. E. Heath, G. G. Qiao, *Biomacromolecules*, 17 (2016) 9, 2981–2991
- [14] S. Yan, K. Zhang, Z. Liu, X. Zhang, L. Gan, B. Cao, X. Chen, L. Cui, J. Yin, *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (2013) 11, 1541
- [15] A. Sharma, S. Bhat, V. Nayak, A. Kumar, *Materials Science and Engineering: C*, 47 (2015) 298–312
- [16] H. Kweon, *Biomaterials*, 24 (2003) 5, 801–808
- [17] S. C. Baker, G. Rohman, J. Southgate, N. R. Cameron, *Biomaterials*, 30 (2009) 7, 1321–1328
- [18] L. Wu, J. Zhang, D. Jing, J. Ding, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 76A (2006) 2, 264–271
- [19] T. Sedlačík, V. Proks, M. Šlouf, M. Dušková-Smrčková, H. Studenovská, F. Rypáček, *Biomacromolecules*, 16 (2015) 11, 3455–3465
- [20] K. Zhang, Y. Zhang, S. Yan, L. Gong, J. Wang, X. Chen, L. Cui, J. Yin, *Acta Biomaterialia*, 9 (2013) 7, 7276–7288

## DRUŠTVENE NOVICE

### PETINDVAJSETI MEDNARODNI SESTANEK »VAKUUMSKA ZNANOST IN TEHNIKA«

Člani Društva za vakuumsko tehniko Slovenije (DVTS) in Hrvaškega vakuumskega društva (HVD) smo se 17. in 18. maja 2018 srečali na petindvajsetem sestanku »Vakuumska znanost in tehnika«. Srečanje, ki se ga je udeležilo več kot 40 raziskovalcev iz obeh držav, je potekalo v Hotelu Špik v Gozdu Martuljku. V dveh delovnih dneh smo udeleženci predstavili svoje najnovejše raziskave s področij, povezanih z vakuumsko znanostjo in tehniko. Poslušali smo zanimiva predavanja iz nanoznanosti, znanosti površin, tankih plasti, inženirstva površin, znanosti o plazmi, vakuumske znanosti, uporabe plazme v biološke namene in drugih področij. Vse prispevke smo zbrali v konferenčnem zborniku povzetkov. Vabljeni predavatelji iz Slovenije so bili dr. Urša Tiringer, dr. Matjaž Panjan, Matic Resnik in doc. dr. Miha Čekada z Instituta »Jožef Stefan« ter dr. Nuša Pukšič in Tim Verbovšek z Inštituta za kovinske materiale in tehnologije. Vabljeni predavatelji iz Hrvaške pa so bili: dr. Marin Petrović, dr. Andreja Gajović, doc. dr. Sanja Ercegović Ražić, Lovro Basioli, Teodoro Klaser in doc. dr. Denis Stanić. Poleg slovenskih in hrvaških udeležencev sta se srečanja udeležila tudi gosta z Instituta za nuklearne nauke »Vinča«, Suzana Petrović in Davor Peruško, ki sta predstavila svoje raziskave in aktivnosti, povezane z vakuumsko znanostjo v Srbiji.

Srečanje je tudi tokrat potekalo v prijetnem ozračju. Udeleženci smo razpravljali o zadnjih znanstvenih in

tehnoloških dognanjih, si izmenjali izkušnje in predstavili ideje za skupne projekte. Poleg vakuumske znanosti je bilo na srečanju veliko govora tudi o vakuumski tehniki. Srečanja so se udeležila in finančno podprla štiri podjetja, povezana z vakuumsko tehniko. Ta so predstavila svojo najnovejšo vakuumsko opremo, analitske tehnike in druge produkte. Svoj prodajni program sta predstavili slovenski podjetji Scan, d. o. o., in Merel, d. o. o., ter predstavnika dveh tujih podjetji Hidden Analytical Ltd. in Kurt J. Lesker Company Ltd.



**Slika 2:** Dr. Urša Tiringer je v živahnem predavanju predstavila svoje doktorske raziskave korozijske zaščite aluminijevih zlitin.



**Slika 1:** Predsednik Društva za vakuumsko tehniko Slovenije doc. dr. Janez Kovač je odprl 25. mednarodni sestanek »Vakuumska znanost in tehnika«.



**Slika 3:** Udeleženci srečanja so z zanimanjem spremljali predavanja.



**Slika 4:** Dr. Andreja Gajović je predstavila lastnosti nanopaličic ZnO, prekritih s plastmi TiO<sub>2</sub> za uporabo v foto-voltaiki.



**Slika 6:** Druženje med udeleženci srečanja se je zavleklo pozno v noč.



**Slika 5:** Prijetno druženje ob večerji v Hotelu Špik

Vakuumsko srečanje je organiziral izkušen odbor z dr. Ito Junkar in doc. dr. Janezom Kovačem na čelu. K uspešni izvedbi dogodka so pripomogli še doc. dr. Alenka Vesel, dr. Matjaž Panjan, Matic Resnik in Matej Holc. Finančno in organizacijsko je srečanje

podprlo tudi Strateško razvojno-inovacijsko partnerstvo (SRIP) »Tovarne prihodnosti«.

Alpska pokrajina in mirno okolje sta udeležencem omogočila oddih od naporenega vsakdana in nabitega urnika sestanka ter prispevala k sproščenemu ozračju srečanja. Med vršaci Julijskih Alp in v svežem gorskem zraku smo ob prostem času uživali ob sprehodih v naravi, kolesarjenju in drugih aktivnostih, k čemur je pripomoglo tudi toplo spomladansko vreme. Osebe hotela Špik nam je s svojo gostoljubnostjo, dobro hotelsko in konferenčno ponudbo omogočilo prijetno bivanje v hotelu ter nemoten potek sestanka. Družabna zabava, ki se je zavlekla pozno v noč, je utrdila že tako dobre odnose med člani obeh društev ter spletla nova prijateljstva med mlajšimi udeleženci srečanja. Privlačnost alpske Slovenije je več udeležencev prepričala, da so po srečanju ostali v objemu visokih gora in raziskovalo neokrnjeno naravo okoliških krajev.

Dr. Matjaž Panjan, tajnik DVTS



**Slika 7:** Skupinska fotografija udeležencev sestanka

## SPOROČILI ZA JAVNOST

### PFEIFFER VACUUM PRIPRAVLJA VAKUUMSKE REŠITVE ZA NAJVEČJI IN NAJMOČNEJŠI POSPEŠEVALNIK DELCEV NA SVETU

- Dolgoletno sodelovanje med CERN-om in podjetjem Pfeiffer Vacuum
- Vakuumska tehnologija za preučevanje temeljne strukture vesolja
- Turbomolekularne črpalke HiPace za Veliki hadronski trkalnik

**Aslar, Nemčija, 5. marec 2018.** Pfeiffer Vacuum je od CERN-a prejel še eno večje naročilo za turbomolekularne črpalke na črpalnih postajah. CERN leži v Ženevi na francosko-švicarski meji in je največji center za raziskave v fiziki delcev na svetu. Njihova glavno področje so temeljne raziskave – ugotoviti, iz česa je narejeno vesolje, in študirati osnovne delce snovi. Pospeševalnik LHC (Veliki hadronski trkalnik, *Large Hadron Collider*) ima obseg 27 km in ga uporabljajo za trkanje protonskih in ionskih curkov pri skoraj svetlobni hitrosti. Pospešeni delci potujejo v žarkovnih linijah, ki zahtevajo ultravisokovakuumske (UHV) razmere. Te žarkovne linije predhodno evakuirajo s črpalkami na črpalnih postajah. Dodatno pa turbomolekularne črpalke z visokim kompresijskim razmerjem za lahke pline ustvarjajo vakuumsko izolacijo. Ta je potrebna za delovanje superprevodnih magnetov pri temperaturi  $-271\text{ °C}$ .

Andreas Schopphoff, vodja sekcije za trženje raziskav: »Sodelovanje med CERN-om in podjetjem Pfeiffer Vacuum temelji na večletnem skupnem delu in medsebojnem zaupanju. Zelo ponosni smo na to, da je CERN ponovno izbral izdelke podjetja Pfeiffer Vacuum za svoje prihodnje projekte. Ker črpalke doslej še nismo uporabljali za takšne aplikacije, so tehnične zahteve za ta projekt še posebej visoke. Novo naročilo se nanaša na turbomolekularne črpalke HiPace in črpalne postaje HiCube, ki ustrezajo zahtevnim pogojem.«

Podjetje Arthur Pfeiffer GmbH je razvilo prvo turbomolekularno črpalko leta 1958 s ciljem zagotavljanja vakuuma brez ogljikovodikovih par. Danes so turbomolekularne črpalke podjetja Pfeiffer Vacuum



**Slika 1:** Turbomolekularne črpalke HiPace podjetja Pfeiffer Vacuum

sinonim za vrhunske tehnologije, zanesljivost in odlično delovanje. Istočasno je bil prav CERN med prvimi strankami, ki je kupovala to inovativno tehnologijo ter ostaja zvest uporabnik izdelkov podjetja Pfeiffer Vacuum do danes. Vzpostavljanje vakuuma v LHC in merjenje delnega tlaka zahteva kompleksno vakuumsko tehnologijo, katere večji del zagotavlja prav Pfeiffer Vacuum.

CERN je bil ustanovljen leta 1954 in danes zaposluje okoli 2500 ljudi, gosti pa več kot 10,000 gostujočih raziskovalcev s celega sveta.

## PRENOSNA DETEKTORJA NETESNOSTI ASM 390 IN ASM 392

- Hitro preizkušanje
- Robustna, natančna in zanesljiva detektorja netesnosti
- Ergonomska in prenosna

**Asslar, Nemčija, 5. april 2018.** Sistema za detekcijo netesnosti ASM 390 in ASM 392 sta prilagojena za industrijo polprevodnikov in zaslonov, kakor tudi za druge zahtevne aplikacije, kjer je ključno hitro črpanje in visoka občutljivost. Oba modela ustrezata standardu Semi S2.

Detektorja netesnosti sta opremljena s suho predčrpalno brez trenja in z močno visokovakuumsko črpalno, zato sta idealno orodje za preizkušanje netesnosti na različnih komponentah v čistih okoljih. Model ASM 392 je opremljen z dodatno turbomolekularno črpalno, kar pospeši proces detekcije netesnosti in s tem zmanjša zastoj v uporabi proizvodne opreme.

Sistema ASM 390 in ASM 392 sta bila razvita zato, da zagotavljata polno zaupanje v preizkušanje netesnosti ne glede na izkušnje operaterja. Dajeta natančne rezultate v minimalnem času, zato sta zelo učinkovita na svojem področju dela. Odlikujeta se tudi po ergonomiji s primerno velikostjo in višino, z dodatno ročko na sprednji strani in odstranljivim zaslonom, ki se lahko suka v vse smeri. Vstopno mesto je na sprednji strani za lažji priklop na vstopno stran detektorja in za lažje manevriranje na vseh



**Slika 1:** Prenosni detektor netesnosti podjetja Pfeiffer Vacuum ASM 392 za hitro črpanje in kratke odzivne čase pri preizkušanju velikih objektov na vakuumsko tesnost

preizkusnih območjih, tudi v ozkih prostorih (špranjah).

Velik barvni zaslon na dotik, integriran prostor za orodje z modularnimi prekati ter velik prostor za vakuumske mehove omogočajo enostavno detekcijo netesnosti.

# NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV

Tematsko Vakuumist obsega širše področje vakuumskih znanosti in tehnologij, fiziko in kemijo tankih plasti in površin, analitiko površin, fiziko plazme, vakuumsko metalurgijo ter zgodovino vakuumske znanosti. Vsebinsko objavljamo štiri skupine prispevkov:

- **znanstveni članki** o aktualnih raziskavah s področja vakuumske znanosti in sorodnih področij;
- **strokovni članki**, kot so predstavitev novosti v svetu, zgoščen pregled nekega področja, primeri uvajanja tehnologij v prakso ipd.;
- **praktični nasveti** reševanja konkretnih vakuumskih problemov v laboratoriju;
- **kratke novice** o društvenem dogajanju, organizaciji konferenc, predstavitve knjig ipd.

Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku.

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.

## VSEBINA ROKOPISA

Rokopis naj bo sestavljen iz naslednjih delov:

1. naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
  2. podatki o avtorjih (ime in priimek, institucija, naslov institucije)
  3. povzetek (v slovenskem in angleškem jeziku, 100–200 besed)
  4. ključne besede (v slovenskem in angleškem jeziku, 3–6 besed)
  5. besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
  6. seznam literature
  7. morebitne tabele z nadnapisi
  8. podnapisi k slikam
  9. slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- Praktični nasveti in kratke novice so brez povzetka, ključnih besed in literature, vsebinska zasnova besedila pa ni strogo določena.

## TEHNIČNE ZAHTEVE ZA ROKOPIS

- Tekst naj bo shranjen v formatu doc, docx ali rtf. Formata tex ali pdf za tekst nista primerna.
- V dokumentu naj bo čim manj avtomatskih indeksov, križnih povezav (linkov) in stilističnih posebnosti (različni fonti, formati, poravnave, deljenje besed). Pri oblikovanju se omejite na ukaze **mastno**, *poševno*, <sup>indeks</sup> <sup>potenca</sup> in posebni znaki. Formule oblikujte bodisi tekstovno ali z urejevalnikom (npr. equation editor), lahko pa jih vključite v tekst kot slikovni objekt.
- Tekst naj bo smiselno razdeljen na poglavja in podpoglavja (detajlnejša delitev ni zelena), naslovi pa naj bodo oštevilčeni z vrstilci, npr. »2.1 Meritve tlaka«.

- Na vse literaturne vire, tabele in slike morajo biti sklici v tekstu. Vrstni red literaturnih virov, tabel in slik naj sledi vrstnemu redu prvega sklica nanje.
- Primeri sklicevanja: na literaturne vire [1], na enačbe (1), na tabele tabela 1, na slike slika 1. Vse samostojno stoječe enačbe naj bodo ob robu označene, npr. (1). Če je slika iz več delov, naj bodo posamezni deli označeni s črkami: a), b), c), č) itd., in sicer tako na sliki kot na podnapisu.
- Literaturni viri morajo biti popolni (brez okrajšav et al., ibid ...). Izogibajte se težko dostopnih virov (prospekti, seminarske naloge, neobjavljene raziskave, osebna korespondenca). Primeri pravilnih zapisov:
  - monografija: S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
  - članek v periodični publikaciji: M. Finšgar, I. Milošev, *Vakuumist*, 29 (2009) 4, 4–8
  - prispevek v zbornikih posvetovanj: Novejši razvoj trdih zaščitnih PVD-prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, Zbornik posvetovanja Orodjarstvo, Portorož, 2003, 121–124
  - dostopno na svetovnem spletu: UK ESCA Users Group Database of Auger parameters, <http://www.uksaf.org/data/table.html>, zadnjič dostopano: 11. 2. 2010
- Tabele naj bodo oblikovno enostavne. V rokopisu naj stojijo na koncu dokumenta. Za ločevanje stolpcev uporabljajte tabulatorje (ne presledkov) ali tabelarično formo urejevalnika.
- Slike naj bodo shranjene posebej v navadnih formatih (tif, png, jpg), lahko tudi združeni v en dokument (pdf, ppt). Slik ne vstavljajte v tekstualni del rokopisa! Poskrbite za ustrezno resolucijo, še posebej pri linijskih slikah. Slike naj bodo črno-bele ali v sivih tonih, ne barvne.
- Črkovne oznake na slikah naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stolpca (7,9 cm) velikost znakov najmanj 1,2 mm. Priporočljiv je oblikovno enostaven font, npr. Arial.
- Pri pisanju veličin in enot se držite načel standarda ISO-31 (veličine pišemo poševno, enote pokončno, isto pravilo velja tudi za grške črke). Osi grafov in vodilne vrstice tabel pišemo v obliki *veličina/enota*, npr. *m/kg*.

## UREDNIŠTVO

Rokopise pošljite na naslov [miha.cekada@ijs.si](mailto:miha.cekada@ijs.si). Kontaktni podatki uredništva so:  
doc. dr. Miha Čekada  
glavni in odgovorni urednik Vakuumista  
Institut »Jožef Stefan«  
Jamova 39  
1000 Ljubljana  
e-pošta: [miha.cekada@ijs.si](mailto:miha.cekada@ijs.si)  
tel.: (01) 477 38 29  
faks: (01) 251 93 85



# PRISMAPRO®

**The latest generation of compact mass spectrometers.  
Modular design. Powerful software. Low detection limit.**

- Optimum adaptability due to modular design
- A variety of interfaces make for simple systems integration
- High measurement speed, stability and high resolution
- Two filaments mean maximum up-time
- Lowest detectable partial pressure  $3 \cdot 10^{-15}$  hPa (mbar)

Are you looking for a perfect vacuum solution? Please contact us:

**SCAN d.o.o. Preddvor** · T +386 4 2750200 · F +386 4 2750240 · [info@scan.si](mailto:info@scan.si)

**Pfeiffer Vacuum Austria GmbH** · T +43 1 8941704 · F +43 1 8941707 · [office@pfeiffer-vacuum.at](mailto:office@pfeiffer-vacuum.at)

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