

ICONIS MUS XI



# VAKUUMIST

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



44 let  
DVTS

LJUBLJANA, JUNIJ 2004

ISSN 0351-9716

LETNIK 24, ŠT. 1-2 2004

UDK 533.5.62:539.2:669-982



# News

## World class products from Pfeiffer Vacuum

### CompactTurbo TPH 2101

The new high-performance turbo for your vacuum process!

- ▶ Highest gas throughput in its class at 15 mbar l/s
- ▶ Modular pump concept with integrated controller
- ▶ Maximum uptime - over 100,000 hrs. MTTF
- ▶ Pumping speed 1900 l/s



### TurboCube

The modular pumping station for customized high vacuum applications

- ▶ The TurboCube combines a Turbopump with an integrated controller and backing pump
- ▶ Plug and play pumping unit
- ▶ Pumping speeds from 33 to 500 l/s with guaranteed hydrocarbon-free vacuum



### OnTool DryPump™

Revolutionary New Compact Dry Pump

- ▶ 2 versions for light and process duty
- ▶ Low vibration/low noise – On-Tool Mounting capability
- ▶ On-Tool Mounting – dramatic reduction of installation costs
- ▶ Variable speed up to 84 m<sup>3</sup>/h



**PFEIFFER**  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

SCAN d.o.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7, SI-4205 Preddvor, Phone +386(0)42750200, Fax +386(0)42450240, scan@siol.net

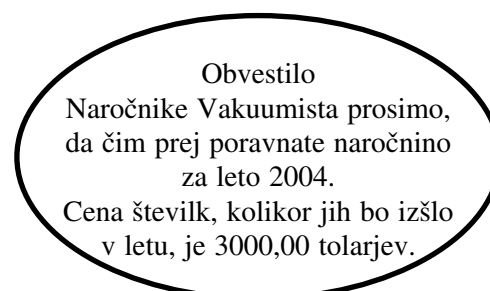
# VSEBINA

## ČLANKI

* Osnove metod SEM in AFM za preiskave površin (Zoran Samardžija) . . . . .	4
* Osnove elektronske nanolitografije (Marko Uplaznik, Dragan Mihailović) . . . . .	13
* Zaščita orodij za preoblikovanje pločevine s trdimi zaščitnimi prevlekami (2. del) (Peter Panjan) . . . . .	19
* Splošno o korozijskih procesih, vrstah korozije in njihovih zaščitah (Tadeja Kosec Mikić, Ingrid Milošev) . . . . .	26
* Röntgen v Ljubljani (Stanislav Južnič, Tanja Žigon) . . . . .	39
* Vakuum v Vegovi balistiki (ob 250-letnici Vegovega rojstva) (Stanislav Južnič) . . . . .	47

## NASVETI

* Merjenje poroznosti tankih plasti s helijem (Miha Čekada, Peter Panjan) . . . . .	53
---	----



### SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

### VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

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

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

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

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

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

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

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

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

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

**Naklada:** 400 izvodov

# OSNOVE METOD SEM IN AFM ZA PREISKAVE POVRŠIN

Zoran Samardžija

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V prispevku so podane osnove metod SEM in AFM za preiskave površin materialov brez razlage fizikalnih enačb in modelov, ki opisujejo njihovo delovanje. Opisane so značilnosti posamezne metode in podani nekateri praktični primeri preiskav SEM in AFM.

## Basics of SEM and AFM methods for surface analysis

### ABSTRACT

In this paper the basics of the SEM and AFM methods for surface analysis of the materials where summarized without going into the fundamental physics of their operation. The main characteristics of both methods were shortly described with some practical examples of SEM and AFM work.

## 1 UVOD

Preiskave površin in mikrostruktur materialov so se začele z uporabo optičnih (svetlobnih) mikroskopov. Ločljivost optičnega mikroskopa je omejena z valovno dolžino svetlobe in je za vidno svetlobo ( $\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$ ) v najboljših mikroskopih približno  $0,2\ \mu\text{m}$ . V sodobnih konvencionalnih optičnih mikroskopih dobimo slike s povečavami, ki so največ do nekaj tisočkrat, vendar je pomanjkljivost takšnih slik majhna globinska ostrina. Posebna izvedba mikroskopa z lasersko svetlobo je konfokalni mikroskop, s katerim dosežemo ločljivost do  $2\text{ nm}$ .

Bistven napredek v analiznih metodah za raziskave materialov se je zgodil z razvojem elektronskega mikroskopa. Ideja o uporabi majhnega curka elektronov, ki so pospešeni z določenim električnim potencialom in usmerjeni na površino vzorca, je privedla najprej do presevnega elektronskega mikroskopa TEM (*transmission electron microscope*) in kasneje do vrstičnega elektronskega mikroskopa SEM (*scanning electron microscope*)<sup>(1)</sup>. Koncept vrstične elektronske mikroskopije je nastal leta 1935, prvi komercialni mikroskop pa je bil narejen leta 1965 (*Cambridge Instruments*).

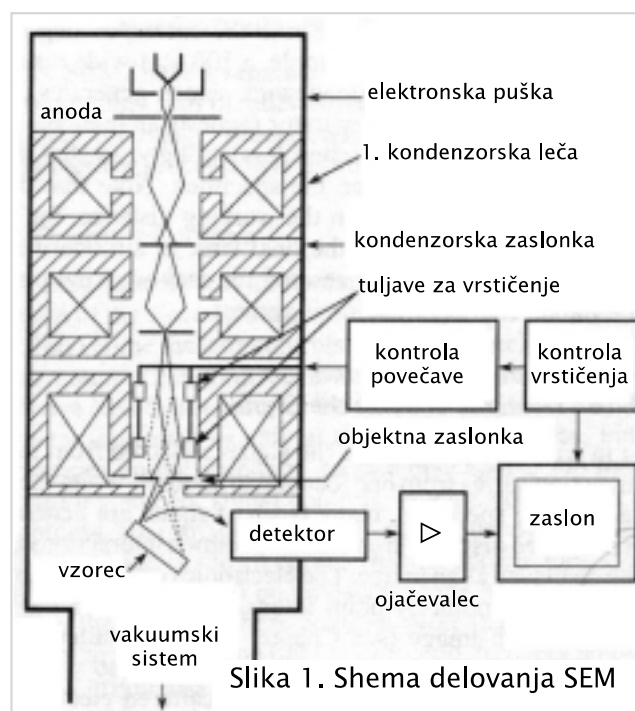
V vrstičnem elektronskem mikroskopu elektronski curek hitro potuje ("skenira") po površini vzorca, pri čemer dobimo sliko tako, da detektiramo bodisi primarne povratno sipane elektrone ali pa sekundarne elektrone iz vzorca. Značilnosti takšnega mikroskopa so visoka lateralna ločljivost, velika globinska ostrina in širok interval povečav (od 20- do 300000-krat). Ločljivost v SEM je odvisna od vrste katode oz. vira elektronov in je v sodobnih mikroskopih v najboljšem primeru  $1\text{--}5\text{ nm}$ . To pomeni, da lahko opazujemo

delce ali mikrostrukturne detajle nanometrskih velikosti ( $10\text{--}40\text{ nm}$ ). Vzorci za SEM morajo biti električno prevodni in obstojni v vakuumu.

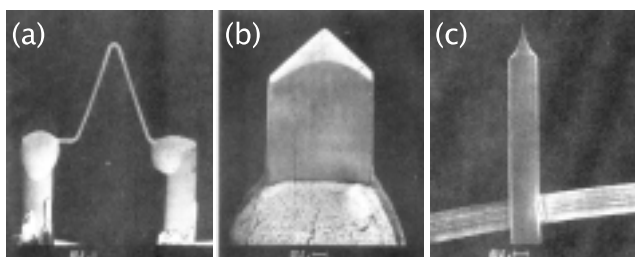
Leta 1981 je bil izumljen nov način za preiskovanje površin – vrstična tunelska mikroskopija STM (*scanning tunneling microscopy*). Iz STM so se razvile podobne vrstične preiskovalne metode, ki so splošno poimenovane kot SPM (*scanning probe microscopy*). Danes je najbolj razširjena uporaba mikroskopije na atomsko silo – AFM (*atomic force microscopy*) z vsemi njenimi različicami. Mikroskop na atomsko silo deluje na način "tipanja" površine vzorca in merjenja medatomske sile med ostro preiskovalno konico tipala in površino vzorca. Medtem ko morajo biti za STM in SEM vzorci električno prevodni, z metodo AFM lahko preiskujemo površine tako prevodnih kot neprevodnih vzorcev, v različnih okoljih (vakuum, zrak, tekočina) in brez posebne priprave vzorcev. Z AFM dosežemo nanometrsko in tudi subnanometrsko (atomska) ločljivost.

## 2 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA – SEM

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom opazujemo topografijo in strukturo površine vzorcev. Shema



Slika 1: Shema delovanja SEM

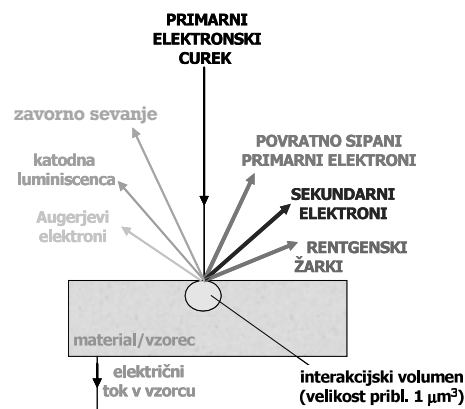


**Slika 2:** Različne katode (filamente) za SEM: (a) konvencionalna volframova katoda, volframova žica je točkovno zavarjena na nosilec; (b) katoda iz lantanovega heksaborida ( $\text{LaB}_6$ ), monokristal  $\text{LaB}_6$  z radijem konice  $\approx 100 \mu\text{m}$ ; (c) primer katode z emisijo polja – FEG, hladna FEG-katoda iz monokristalne žice, ki je pritrjena na volframovo žico

delovanja mikroskopa je prikazana na sliki 1<sup>(1)</sup>. Vir elektronov je elektronska puška, v kateri je katoda (*filament*), ki emitira elektrone. Katoda je lahko izdelana iz različnih materialov; v konvencionalnem SEM je narejena iz volframa ali  $\text{LaB}_6$ . V FEGSEM (*field emission gun SEM*), ki deluje po principu emisije polja, je katoda narejena iz izredno fine volframove monokristalne igle ali npr. iz monokristala  $\text{ZrO}_2$ , pritrjenega na volframovi žici (slika 2). Pri segrevanju katode nastane termoionska emisija elektronov<sup>(2)</sup>. Primarne elektrone pospešujemo z napestjo na anodi, ki je navadno od 500 do 40000 V.

Sistem elektromagnetnih leč in zaslonk usmerja in fokusira elektronski curek na vzorec. Premikanje (vrstičenje) elektronskega curka po površini vzorca je izvedeno s posebnimi tuljavami v spodnjem delu kolone mikroskopa. Z objektno lečo fokusiramo elektronski curek v zelo tanko konico. Premer takšnega elektronskega curka je v konvencionalnem SEM z volframovo katodo od 50 do 500 nm in je odvisen od izbire objektne zaslonke in gostote toka elektronov. Signal elektronov iz opazovanega vzorca zbere *Everhart-Thornleyjev* detektor. Ojačan signal se prenaša na katodni zaslon, na katerem opazujemo sliko. Svetloba na zaslonu je proporcionalna intenziteti signala elektronov, ki nastane v posameznih točkah pri vrstičenju po površini vzorca.

Vakuumski sistem mikroskopa ima v prvi stopnji rotacijsko črpalko in v drugi stopnji difuzijsko ali turbomolekularno črpalko. Pri črpalnih sistemih z difuzijsko črpalko je koristno dodatno hlajenje s pastjo s tekočim dušikom, kar izboljša hitrost črpanja in končni vakuum ter zniža kontaminacijo kolone mikroskopa in vzorcev z oljnimi parami. Vakuum v SEM je velikostnega reda  $10^{-6}$  mbar ( $10^{-4}$  Pa). Nekatere različice mikroskopov delujejo tudi v grobem vakuumu (LVSEM-*low vacuum SEM*) ali pri kontroliranem nizkem tlaku določenih plinov (ESEM – *enviromental SEM*) ter so tudi primerne za preiskave vzorcev, ki niso prevodni in ki vsebujejo vodo, olja, organska topila itd.

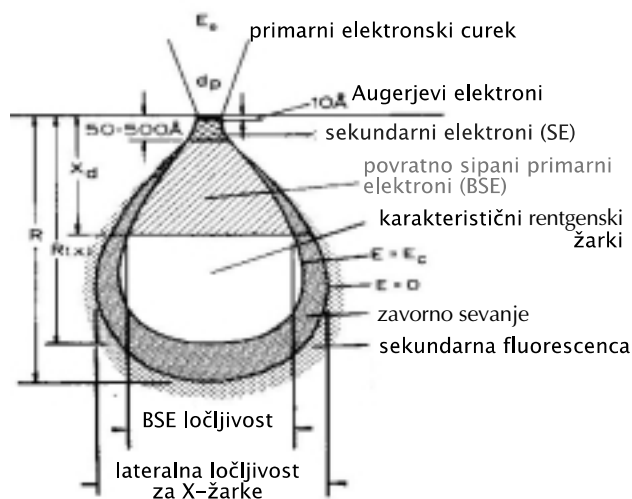


**Slika 3:** Signali, ki nastanejo pri interakciji elektronov z materialom

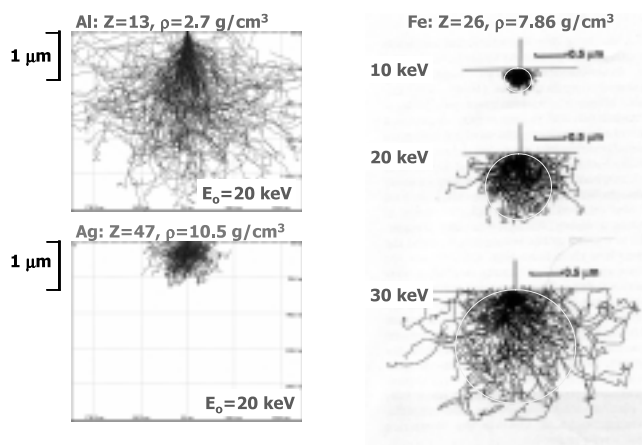
## 2.1 Interakcija elektronov z materialom

Ko elektroni trčijo v trdno snov, nastanejo številni signali, ki so posledica elastičnega in neelastičnega sipanja primarnih elektronov na atomih snovi (slika 3). Zaradi sipanja elektronov nastane v vzorcu t. i. interakcijski volumen, iz katerega detektiramo različne emitirane delce (slika 4)<sup>(1)</sup>. Velikost interakcijskega volumna oz. tudi lateralna in globinska ločljivost v SEM so odvisni od premera ( $d_p$ ) in energije ( $E_0$ ) primarnega elektronskega curka, vpadnega kota elektronov na vzorec ter lastnosti ( $Z$ ,  $\rho$ ) snovi (slika 5).

Pri neelastičnem sipanju elektronov na atomih snovi elektron izgublja svojo energijo, tako da pri interakciji nastanejo sekundarni elektroni, karakteristični rentgenski žarki, Augerjevi elektroni, zavorni rentgenski žarki, katodna luminiscenca, fononske vibracije kristalne mreže in plazmonske oscilacije v kovinah. Neelastično sipanje se dogaja na elektronskem "oblaku" atoma. Pri elastičnem sipanju pa elektron interagira z atomskim jedrom, kinetična



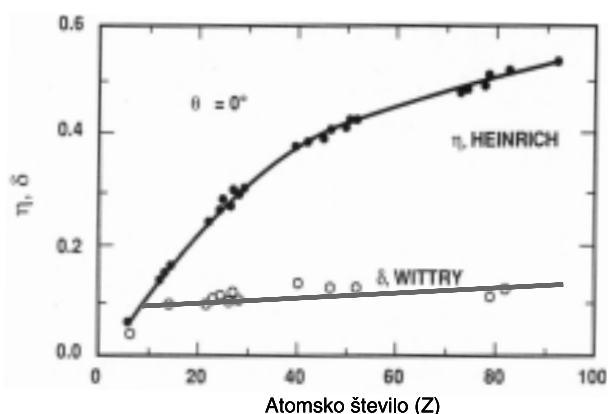
**Slika 4:** Skica interakcijskega volumna v materialu



**Slika 5:** Simulacija Monte-Carlo sipanja elektronov z različno energijo v različnih materialih: globina interakcije narašča z energijo; pri enaki energiji elektronov je interakcijski volumen v materialih z nižjim atomskim številom  $Z$  (oz. z nižjo gostoto  $\rho$ ) večji v primerjavi z materiali z višjim  $Z$ .

energija elektronov se ne spreminja, močno se spremeni smer gibanja elektrona. Del primarnih elektronov se tako po večkratnem elastičnem sipanju usmeri nazaj proti površini vzorca in zapusti vzorec. Te elektrone imenujemo povratno sipani elektroni. Za SEM-preiskave uporabljamo tako signale povratno sipanih primarnih elektronov (*BSE-backscattered electrons*) kot tudi sekundarne elektrone (*SE-secondary electrons*). Karakteristične rentgenske žarke in Augerjeve elektrone uporabljamo za kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo sestave vzorcev (EDXS, WDXS, AES).

**Sekundarni elektroni (SE)** nastanejo pri interakciji primarnih elektronov s šibko vezanimi elektroni v prevodnem pasu v kovinah ali v valenčnem pasu v polprevodnikih in izolatorjih. To so nizko-energijski elektroni z značilno energijo do 50 eV in se hitro absorbirajo v vzorcu. Zato lahko detektiramo samo tiste SE, ki nastanejo blizu površine vzorca, do globine približno 50 nm pod površino. SE nosijo informacijo o topografiji površine vzorca. Število SE,



**Slika 6:** Odvisnost števila SE( $\delta$ ) in BSE( $\eta$ ) od atomskega števila  $Z$

ki nastanejo v vzorcu, je praktično neodvisno od vrste atomov oz. atomskega števila  $Z$  (slika 6).

**Povratno sipani elektroni (BSE)** so tisti iz primarnega elektronskega curka in imajo visoko energijo. BSE izhajajo iz določene globine vzorca (slika 4), ki je odvisna od eksperimentalnih razmer (npr. nekaj 100 nm). Število BSE je odvisno od lokalne topografije površine in od vrste atomov v vzorcu – monotono narašča z atomskim številom  $Z$  (slika 6<sup>(1)</sup>). Odvisnost števila BSE od  $Z$  uporabljamo za t. i.  $Z$ -kontrast slike (*atomic number contrast*), na katerem lahko razlikujemo področja z različno kemijsko sestavo. BSE uporabljamo še za lokalno določanje kristalografske orientacije oz. teksture (EBSD) in za magnetni kontrast.

## 2.2. Praktična uporaba SEM

### 2.2.1 Priprava vzorcev za SEM

Vzorci za konvencionalno vrstično elektronsko mikroskopijo morajo biti električno prevodni, obstojni v vakuumu in neobčutljivi za lokalno segrevanje, ki nastane pri interakciji elektronov z materialom. Nprevodne vzorce moramo pripraviti tako, da na površino vzorcev nanese tanko plast kovine ali plast ogljika debeline od 5 nm do 40 nm. Kovinske plasti (Au, Pt, Au-Pd, Cr, ...) napršujemo z metodo magnetronskega ionskega naprševanja v argonovi plazmi ali z naparevanjem kovine v visokem vakuumu ( $<10^{-4}$  Pa). Ogljik nanašamo z naparevanjem iz grafitne nitke ali grafitne elektrode. Za preiskave mikrostrukturnih lastnosti materialov se pogosto uporablja klasična metalografska priprava poliranih površin vzorcev in kemijsko ali termično jedkanje.

### 2.2.2 Vzorci za SEM

SEM uporabljamo za preiskave raznovrstnih materialov, kot so kovine, zlitine, keramični materiali, stekla, geološki vzorci, polprevodniki, kompozitni materiali, nekateri polimerni in organski materiali, stiki med različnimi komponentami, difuzijski členi, vključki v matricah itd. Vzorci so lahko zelo različni: masivni, praškasti, različni delci, vlakna, debele in tanke plasti na podlagah; v naravni obliki, polirani, jedkani, prelomi itd.

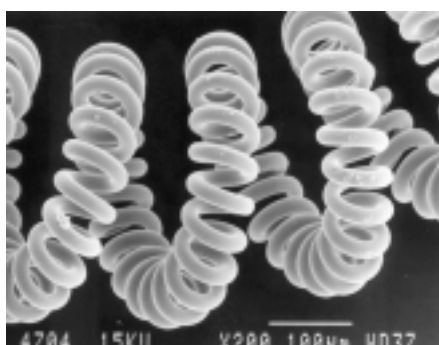
### 2.2.3 Značilnosti vrstične elektronske mikroskopije

Poleg različnih vrst materialov in različnih oblik vzorcev, ki jih lahko analiziramo s SEM, so bistvene prednosti metode naslednje:

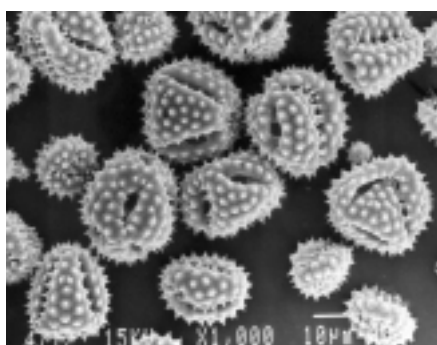
- velik razpon povečav za slikanje vzorcev od 20-krat do 300000-krat,

- zelo dobra ločljivost: pri konvencionalnem SEM z volframovo katodo  $\geq 3,5$  nm; pri FEGSEM  $\geq 1$  nm
- izredna globinska ostrina – primerna za slikanje vzorcev z izrazito topografijo
- posnetki s sekundarnimi elektroni za opazovanje topografskih detajlov na vzorcih: površine, mikrostrukture, velikost in oblika zrn ali delcev (morfologija), porazdelitve poroznosti ali velikosti delcev od milimetrskih do submikrometrskih dimenzij
- posnetki s povratno sipanimi elektroni omogočajo raziskave fazne strukture v večfaznih vzorcih na osnovi Z-kontrasta kot tudi posnetke na osnovi topografskega kontrasta ali kombinacije obeh načinov
- analiza posnetkov SE in BSE omogoča določanje porazdelitve in kvantitativno stereološko analizo faz v večfaznih vzorcih; analizo in porazdelitev velikosti praškastih delcev oz. zrn v mikrostrukturah masivnih vzorcev
- sodobni SEM je opremljen z zajemanjem slik v digitalni obliki in/ali fotografiranjem na klasični film.

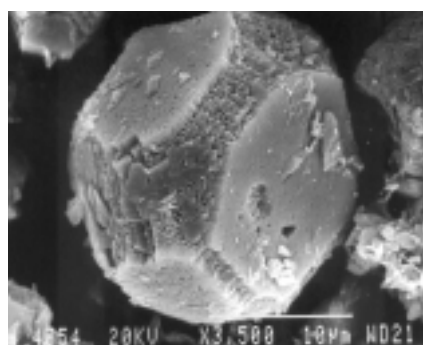
### 2.3 Primeri SEM posnetkov



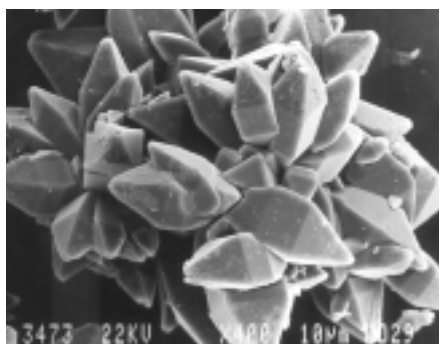
Volframova spirala iz žarnice – izrazita je globinska ostrina (SE, pov. 200-krat)



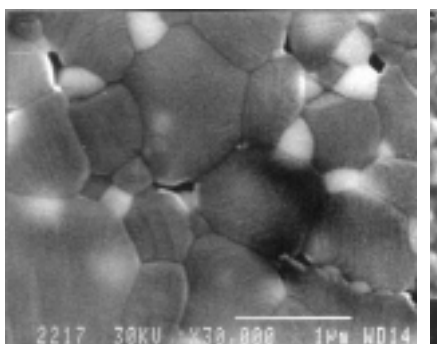
Posušen cvetni prah – SE, pov. 1000-krat, posnetek morfologije površine decev



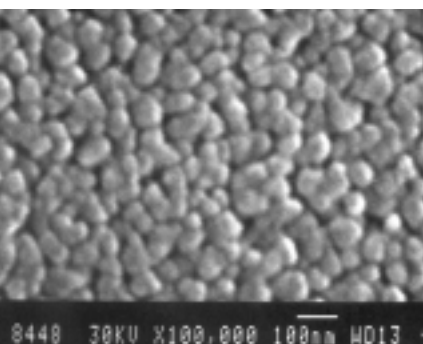
Sediment  $\text{CaCO}_3$  iz Blejskega jezera, SE-posnetek, pov. 3500-krat



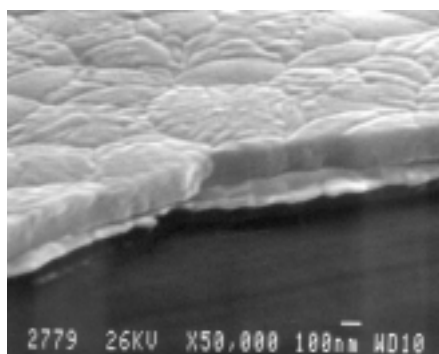
Kristali farmacevtskega preparata, SE-posnetek, pov. 400-krat



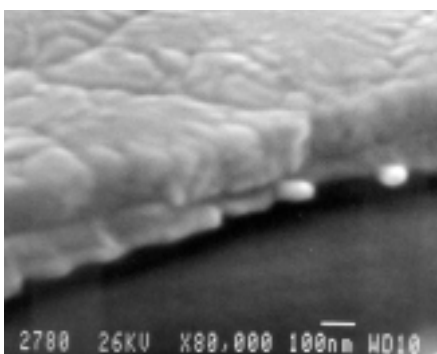
Keramika  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , SE+BSE, submikrometerski delci  $\text{ZrO}_2$  so svetlejši, pov. 30000-krat



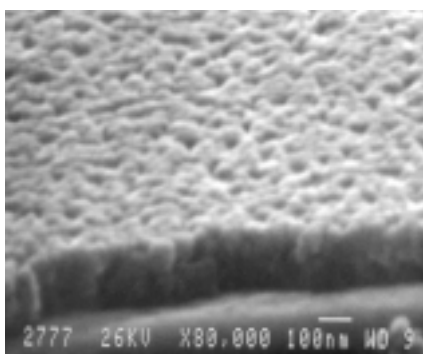
Površina tanke plasti  $\text{TiO}_2$  – senzor vlage, SE, pov. 100000-krat



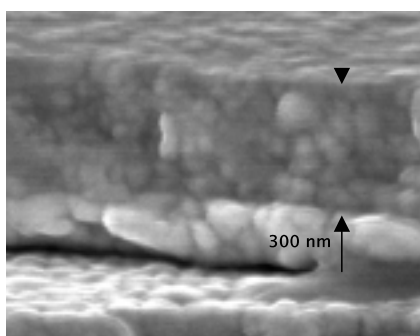
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 50 %, prelom+površina, SE, pov. 50000-krat



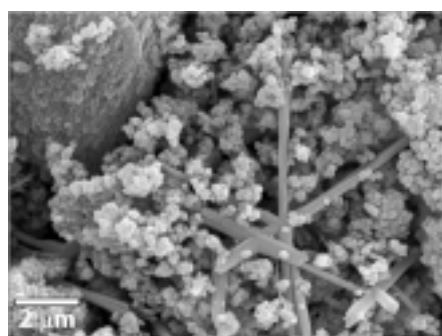
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 50 %, prelom+površina, SE, pov. 80000-krat



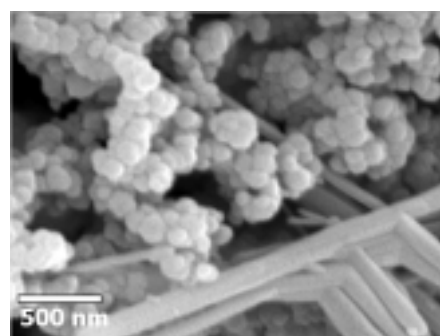
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 5 %, prelom+površina, SE, pov. 80000-krat



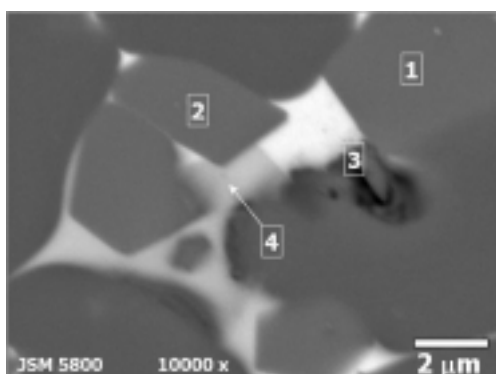
Prelom tanke plasti PLZT, SE, pov. 130000-krat



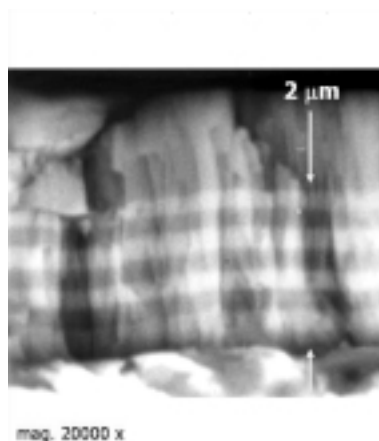
Prah MnO<sub>2</sub>, SE, pov. 15 000-krat



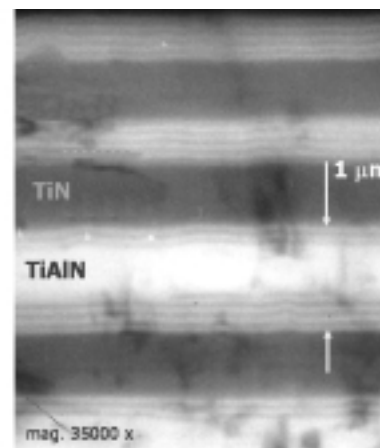
Prah MnO<sub>2</sub>, SE, pov. 50000-krat



Detajl polirane mikrostrukture varistorja. BSE-posnetek na osnovi Z-kontrasta prikazuje štiri različne faze, pov. 10000-krat



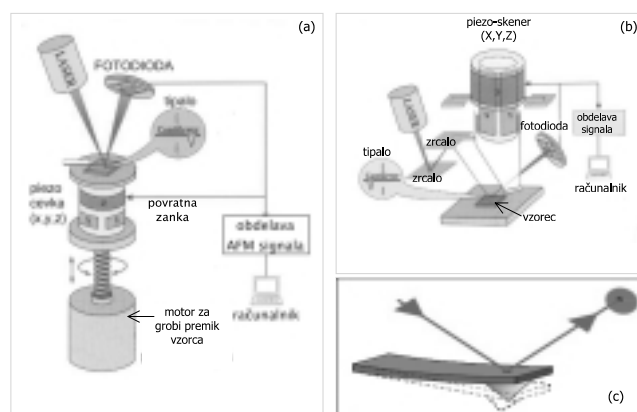
(a) BSE-posnetek preloma tanke plasti TiN-TiAlN prikazuje večplastno strukturo, (b) detajl preloma plasti prikazuje fino strukturo posameznih nanosov – BSE posnetek, pov. 20000-krat/35000-krat



### 3 MIKROSKOPIJA NA ATOMSKO SILO – AFM

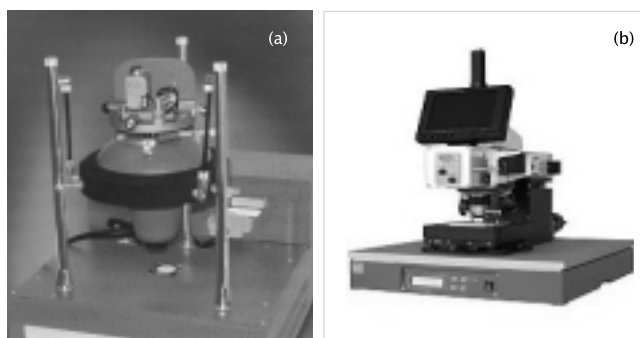
Mikroskop na atomsko silo AFM (Atomic Force Microscope) je bil prvič narejen leta 1986<sup>(5)</sup> in je po načinu delovanja podoben vrstičnem tunelskem mikroskopu (STM -Scanning tunnelling microscope). Bistvena razlika pa je, da namesto tunelskega toka z AFM merimo silo med konico tipala in površino vzorca. Način delovanja AFM (slika 8-a,b)<sup>(6)</sup> temelji na merjenju odboja laserske svetlobe od površine tipala, ki se premika zaradi delovanja različnih sil med vzorcem in vrhom konice tipala. Odbito lasersko svetlobo detektiramo s fotodiodo ter merimo vertikalni in tudi lateralni premik konice tipala (slika 8-c). Sile, ki jih merimo z AFM, so različne: van der Waalove, elektrostatske, magnetne, kapilarne, ionske odbojne sile itd. Z AFM vzorce preiskujemo v atmosferskih razmerah, v vakuumu ali v tekočini in pri različnih temperaturah. AFM je primerna metoda za raziskave topografije površin snovi in sprememb na površini, ki nastanejo zaradi različnih procesov kot so: abrazija, adhezija, korozija, trenje, jedkanje, poliranje itd.

Izvedba AFM, ki deluje na zraku, je namizne velikosti (slika 9). Zaradi izredne občutljivosti na premike mora biti mikroskop dobro zaščiten pred mehanskimi vibracijami različnih frekvenc od 10 Hz do nekaj kilohercov. Dušenje mehanskih vibracij navadno dosežemo tako, da mikroskop postavimo na granitni blok, ki ga obesimo na strop z elastičnimi



**Slika 8:** (a) AFM s stacionarnim tipalom, vzorec se premika na piezo-skenerju; (b) AFM s stacionarnim vzorcem, tipalo se premika z uporabo piezo-skenerja; (c) skica odboja laserskega žarka od površine premikajočega tipala





**Slika 9:** (a) AFM proizvajalca NT-MDT, model *Solver P47* z merilno glavo *SF002*. (b) AFM proizvajalca WITec, model *Mercury 100 AFM* (slika brez nadzorne elektronike in računalnika)

vrvmi. Obstajajo tudi posebej narejeni podstavki z integriranim mehansko-elektronskim dušenjem vibracij za dodatno izboljšanje stabilnosti mikroskopa.

Glavni deli mikroskopa na atomsko silo so piezoelektrični nosilec vzorca (ali tipala) – skener, tipalo z ročico in konico, laserski svetlobni sistem s fotodiodo za merjenje odklona tipala in nadzorna elektronika z računalnikom.

**Piezoelektrični skener**, na katerem je pritrjen vzorec, je v večini primerov narejen iz piezoelektrične PZT-keramike v obliki cevke. Skener omogoča izjemno natančno premikanje vzorca po smeri  $x$ ,  $y$  ali  $z$  v enakomernih korakih, tako da tipalo nad površino vzorca opiše množico vzporednih točkastih črt. Iz meritev odmika tipala v vseh točkah naredimo računalniško sliko površine vzorca. Natančnost premika vzorca je odvisna od velikosti skenerja (tabela 1) in je  $\leq 0,01$  nm, kar ne omejuje ločljivosti mikroskopa. Večji skenerji (do  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) se uporabljajo za preiskave večjih površin, kadar nas ne zanima nanometriška ločljivost. Manjši skenerji so primernejši za merjenje sil in za slike z visoko ločljivostjo na nanometriškem nivoju.

**Tabela 1:** Natančnost premika vzorca v odvisnosti od velikosti piezoskennerja za mikroskop *Solver P47* za način delovanja s premikanjem vzorca.

velikost piezoskennerja (XYZ)	minimalni premik vzorca
$3 \times 3 \times 1 \mu\text{m}$ ( $\pm 10\%$ )	0,0004 nm
$10 \times 10 \times 2 \mu\text{m}$ ( $\pm 10\%$ )	0,0011 nm
$50 \times 50 \times 3 \mu\text{m}$ ( $\pm 10\%$ )	0,006 nm

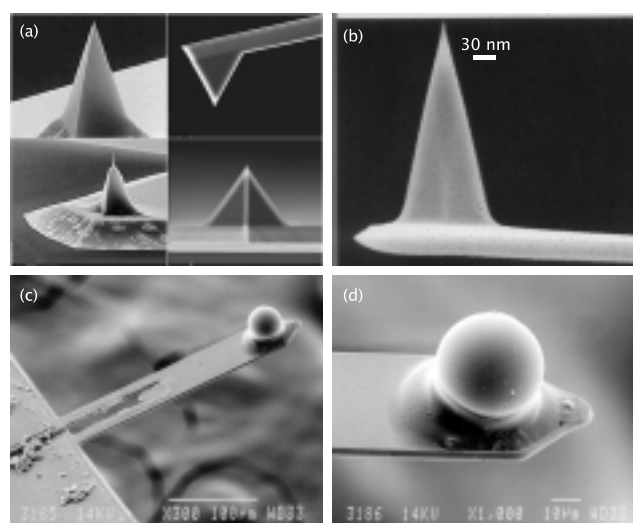
**Tipalo**, ki je zelo pomemben del AFM, je sestavljeno iz ročice s konico. AFM-meritve z atomsko ločljivostjo dosežemo samo z izredno ostro konico tipala, vendar SEM posnetki konic pri višjih povečavah kažejo, da je vrh konice vedno zaokrožen s krivinskim radijem od 5 nm (zelo ostre konice) do 30 nm. Tipalo mora biti narejeno iz trdnega in inertnega materiala (npr. iz silicijevega nitrida), da preprečimo mehanske deformacije konice in kemijske reakcije

med konico in vzorcem. Za optimizacijo določenih preiskav na AFM so nekatere konice tipal posebej prilagojene in prevlečene z različnimi kovinami (npr. Au) ali z drugimi materiali (npr. različni koloidni delci, monoplasti, magnetni materiali itd.).

SEM-posnetki različnih tipal za AFM so prikazani na sliki 10. Tipala s kroglicami so namenjena za določene raziskave, ki ne zahtevajo nanometriške ločljivosti.

Ročica tipala je narejena največkrat iz silicijevega nitrida ali silicija, dolžina ročice je od  $100 \mu\text{m}$  do  $300 \mu\text{m}$  in debelina od  $0,5 \mu\text{m}$  do  $2 \mu\text{m}$ . Ročice so pritrjene na ploščice velikosti približno  $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . Na eni ploščici je lahko več ročic z različnimi elastičnimi konstantami ( $0,005$ – $100 \text{ N/m}$ ). Ročica tipala mora imeti ustrezno in relativno majhno elastično konstanto, da je odklon ročice merljiv. Po drugi strani mora ročica imeti visoko lastno (resonančno) frekvenco ( $10$ – $200 \text{ kHz}$ ), da se izognemo vplivu motenj iz okolice, ter dovolj veliko elastično konstanto, da signal ne bo manjši od termičnega šuma. Mejo občutljivosti AFM določa termično nihanje ročice. Sile, ki delujejo med vzorcem in konico tipala so zelo majhne in so reda velikosti od  $10^{-6} \text{ N}$  do  $10^{-13} \text{ N}$ . Odklon ročice tipala je od nekaj mikrometrov do  $0,01 \text{ nm}$ .

**Sistem za merjenje odklona ročice** je v novejših mikroskopih na atomsko silo najpogosteje narejen tako, da odklon ročice tipala merimo z detekcijo položaja odbitega laserskega žarka na fotodiodi (slika 8). Fotodioda (fotodetektor) je sestavljena iz štirih kvadrantov oz. štirih ločenih diod. V začetnem položaju sta zrcalo in fotodioda postavljena tako, da je odbiti laserski žarek usmerjen v sredino med štiri kvadrante. Premik ročice tipala povzroči odklon žarka



**Slika 10:** (a) različna tipala s konicami iz Si ali  $\text{Si}_3\text{N}_4$  proizvajalca *NanoWorld* (7); (b) pozlačena Si-konica z krivinskim radijem  $\approx 10 \text{ nm}$ , proizvajalec *NT-MDT*; (c) posebno tipalo s kroglico, narejeno na *IJS-F5* (I. Muševič); SEM-posnetek; (d) detajl: tipalo s kroglico namesto konice.

na diodah kar spremeni razliko napetosti na fotodiodah. Tako merimo premike v navpični smeri kot tudi torzijske premike, ki jih povzročajo bočne (lateralne) sile. Možne so tudi dinamične meritve sil, pri katerih spravimo ročico v nihanje pri lastni frekvenci. Ko je tipalo blizu površine vzorca, se spremenijo parametri nihanja. Tako lahko merimo spremembe amplitude, frekvence ali faze nihanja, kar nam da informacijo o velikosti oz. o gradientu sile med tipalom in vzorcem. S takšnim načinom merjenja lahko dobimo zelo kontrastne slike.

**Nadzorna elektronika z računalnikom** je pomemben sestavni del, ki nam omogoča kalibracijo in krmiljenje piezoskenerja, odpravljanje različnih nelinearnosti, priklop sistema za merjenje odmika ročice tipala ter ustvarjanje slike topografije površine vzorca na zaslonu računalnika. Vgrajeno je tudi vezje s povratno zanko, ki skrbi za ohranjanje konstantne sile med vzorcem in konico tipala.

### 3.1 Različici delovanja AFM

Obstajata dve različici delovanja mikroskopa na atomsko silo:

- 1) Pri vključeni povratni zanki – način delovanja **pri konstantni sili** – se navpični položaj vzorca (z) med meritvijo spreminja, tako da ostane sila med konico in vzorcem ves čas enaka. Z dviganjem in spuščanjem vzorca (ali tipala) sledimo ploskvi konstantne sile, oblika te ploskve pa je enaka obliki površine vzorca, predvsem če snemamo ploskev odbojnih sil.
- 2) Brez povratne zanke – način delovanja **pri konstantni višini** – se navpični položaj vzorca med meritvijo ne spreminja. V vsaki točki mreže skeniranja merimo odmik ročice. Pri tem načinu se sila med konico in površino vzorca spreminja. Ta način je slabši, saj lahko pride do artefaktov zaradi različnih defomacij površine.

Največkrat delamo pri konstantni sili, tako da je povratna zanka nujen del instrumenta.

### 3.2 Načini preiskav površine vzorcev z AFM

Osnovni načini preiskav površine vzorca z AFM so odvisni od interakcije tipala in vzorca in so naslednji:

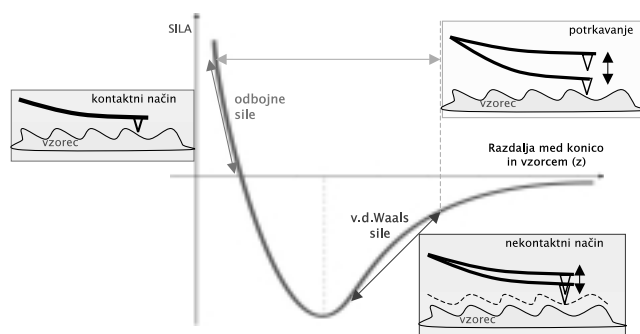
**(A) Kontaktni način.** Konica tipala je v stiku s površino vzorca, tako da med njima prevladujejo ionske odbojne sile (slika 11). Pri premiku vzorca konica sledi topografiji površine, pri tem pa navadno ohranjamo konstantno silo med vzorcem in tipalom, ki jo nastavimo pred merjenjem (1–100 nN). Povratna zanka poskrbi za kompenzacijo sile s premikom vzorca v navpični smeri. Izhodni signal je sorazmeren višini vzorca v dani točki. Meritve izvajamo v

območju močne odvisnosti sile od razdalje, tako da pri kontaktnem načinu snemanja dobimo slike z atomsko ločljivostjo. Vzorci morajo biti dovolj trdi, da jih ostrakonica tipala ne poškoduje; ročico tipala izberemo bolj prožno, z nižjo elastično konstanto.

**(B) Potrkavanje.** Konica tipala oscilira (niha) z resonančno frekvenco in samo v majhnem delu svojega nihalnega cikla udari po površini vzorca. Takrat se amplituda nihanja zmanjša, kar uporabimo kot merilo za to, da ohranimo konstantno razdaljo med konico tipala in površino vzorca. Za osciliranje ročice poskrbi vgrajen piezoelement. Način je primeren npr. za mehke vzorce, vendar je pri takih vzorcih možna kontaminacija konice in sprememba resonančne frekvence tipala. Zato je potrebno ročico tipala ponovno umeriti.

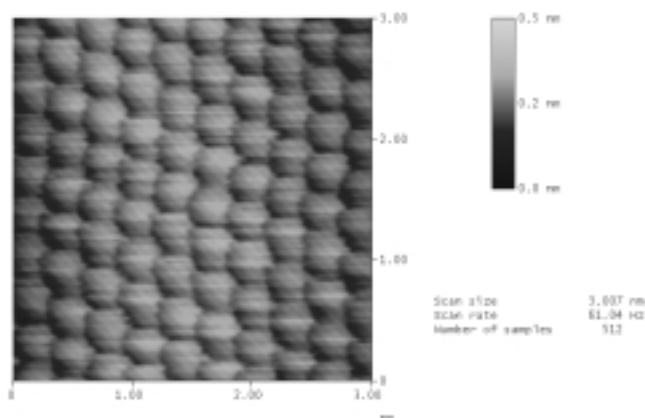
**(C) Nekontaktni način.** Tipalo niha nad površino vzorca z majhno amplitudo in z resonančno frekvenco. Na razdaljah 1–10 nm od površine vzorca delujejo na konico tipala van der Waalove (tudi elektrostatske, magnetne ali kapilarne) sile, tako da se frekvenca nihanja zniža, amplituda pa zmanjša. Amplitudni signal uporabljamo za povratno zanko in sledimo topografiji vzorca. Tipalo ne pride v stik z vzorcem in se ne kontaminira. Možno je snemanje zelo občutljivih vzorcev. Sile pri nekotaktnem načinu so za 2–3 velikostne rede manjše kot pri kontaktnem načinu. Konica je na veliki razdalji od vzorca, zato težko dosežemo atomsko ločljivost. Težava pri nekotaktnem načinu snemanja na AFM v atmosferskih razmerah je tudi tanka kontaminacijska plast vode, ki pokrije površino vzorca ter povzroča kapilarni efekt "mostička" do konice tipala.

Sila, ki deluje med atomi na vrhu konice in tistimi na površini vzorca, je po naravi elektromagnetna in je odvisna od razdalje konica-vzorec (slika 11), geometrije konice, snovi iz katere je narejena konica, kemijskih in fizikalnih lastnosti vzorca in medija, v katerem poteka meritev. Na večjih razdaljah prevladuje van der Waalova privlačna sila. Ko se razdalja zmanjšuje, pridemo v območje delovanja ionskih odbojnih (steričnih) sil.

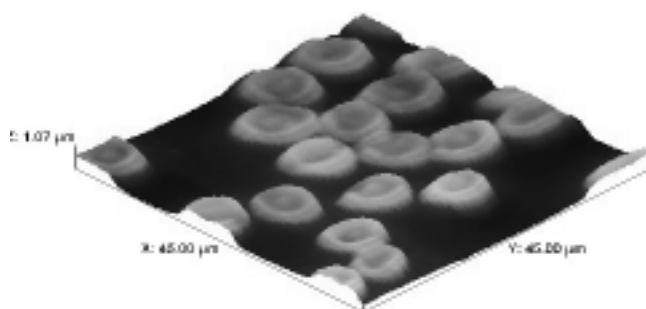


**Slika 11:** Sile pri topografskih merjenjih z AFM. Označena so področja za različne načine preiskav površin z AFM

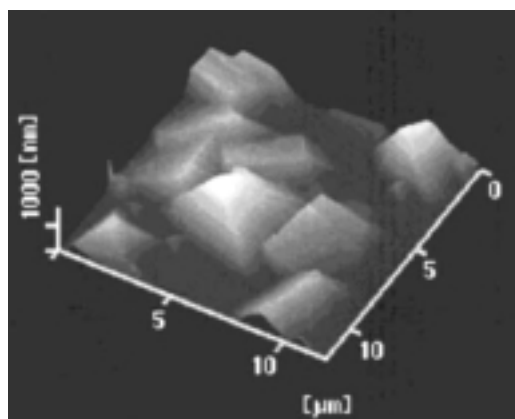
**Razlaga AFM-slik.** Kontrast na slikah v AFM dobimo zaradi delovanja interakcijskih sil med konico in vzorcem. Ostrina konice tipala je zato zelo pomembna za ločljivost mikroskopa, posebej pri zahtevah po atomski ločljivosti. Idealna konica bi bila z enim samim atomom na vrhu, vendar je to v praksi nedosegljivo – najboljše konice imajo krivinski radij  $\approx 5$  nm. Slika nastane zaradi številnih interakcij med atomi na vrhu konice z atomi na površini vzorca. Rezultat je t. i. integralni AFM-signal, ki vsebuje različne vplive konice tipala na končno sliko površine vzorca. Zato je razlaga AFM-slik včasih lahko



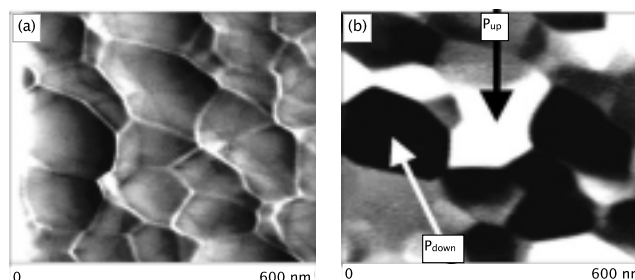
**Slika 12:** AFM-posnetek površine niobijevega selenata, avtor I. Mušević, IJS



**Slika 13:** AFM-posnetek rdečih krvnih celic (eritrociti) <sup>(8)</sup>



**Slika 14:** AFM-posnetek površine debele plasti PZT <sup>(9)</sup>



**Slika 15:** (a) AFM-topografski posnetek površine piezoelektrične tanke plasti PZT, (b) AFM-posnetek feroelektrične domenske strukture posameznih zrn PZT – piezoresponse imaging.  $P_{up}$ -polarizacija zrna obrnjena navzgor,  $P_{down}$ -polarizacija zrna obrnjena navzdol <sup>(10)</sup>

težavna, še posebno tistih z atomsko ločljivostjo. Mikroskopija na atomsko silo ima več modifikacij oz. tehnik, s katerimi merimo elektrostatske (EFM) in magnetne sile (MFM), sile trenja oz. bočne sile (LFM), kapacitivnost (SCM), sile adhezije (AdhFI) itd.

#### 4 SKLEP

Vrstična elektronska mikroskopija je danes široko uveljavljena (v svetu je več deset tisoč mikroskopov) tako v raziskovalnih institucijah kot tudi v različnih panogah industrije. SEM omogoča preiskave površin materialov v različnih oblikah. Širok razpon povečav ponuja možnost preiskovanja objektov velikosti od nekaj milimetrov pa vse do submikrometrskih dimenzij. Različice mikroskopov, kot so: konvencionalni SEM, FEGSEM, LVSEM in ESEM, pokrivajo veliko število zahtev za analizi raznovrstnih vzorcev. Integracija SEM z analitskimi metodami EDXS, WDXS in EBSD nam daje elektronski mikroanalizator – učinkovito orodje za karakterizacijo materialov na mikro- in submikrometrskem nivoju.

Mikroskopija na atomsko silo omogoča izredno ločljivost pri opazovanju topografije površine vzorcev in se uporablja tako za raziskovanje prevodnih kot neprevodnih površin, od kovinskih kristalov do občutljivih bioloških sistemov. AFM lahko deluje v različnih okoljih in ne zahteva posebne priprave vzorcev. AFM nam poleg slikanja omogoča tudi vpogled v naravo interakcij na atomski in molekularni ravni.

Zaradi izredne globinske ostrine in dobre ločljivosti je SEM primeren za opazovanje večjih objektov z izrazito topografijo, vse do povečav  $\approx 100000$ -krat, ki so za SEM posnetke še smiselne. Z AFM lahko gremo v območje nanometrskih in atomskih ločljivosti in naredimo tridimenzionalno sliko površine vzorca. SEM in AFM se dopolnjujeta z infor-

macijami, ki nam jih dajeta, in sta zato komplementarni metodi za raziskavo površin materialov.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2. ed., Plenum Press, New York, 1992
- <sup>2</sup>Z. Samardžija, M. Čeh, L. Čakare, B. Malič, *Karakterizacija keramičnih tankih plasti z vrstično elektronsko mikroskopijo*, *Materiali in Tehnologije*, 34(2000)5, 269–273.
- <sup>3</sup>Z. Samardžija, *Vrstična elektronska mikroskopija in elektronska mikroanaliza*, delavnica – Praktična uporaba elektronske mikroskopije za analizo materialov, 25.11.2003, IJS-K7
- <sup>4</sup>Z. Samardžija, M. Čeh, *Microstructural characterization of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and Cr(C,N) hard coatings*, Proc. of 5<sup>th</sup> Multinational Congress on Electron Microscopy, September 20–25, 2001, Lecce, Italija
- <sup>5</sup>G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Atomic force microscope*. *Phys. Rev. Lett.* 56(1986)9, 930–933
- <sup>6</sup>NT-MDT Molecular devices and Tools for NanoTechnology, katalog 2002
- <sup>7</sup>NanoWorld AG, Switzerland: <http://www.nanoworld.com>
- <sup>8</sup><http://www.ou.edu/research/electron/www-vl/afm.shtml>
- <sup>9</sup>T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa, H. Yasui and T. Higuchi, *Estimation of Hydrothermally Deposited Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin-Film*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001), 5543–5546
- <sup>10</sup>O. Auciello, D. J. Kim, V. Nagarajan, R. Ramesh, *Nanoscale Studies of Ferroelectric Phenomena in Perovskite Thin Films*, <http://www.msd.anl.gov/groups/im/highlights/nanoferroelectrics.pdf>
- <sup>11</sup>Atomic force microscopy: <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>
- <sup>12</sup>Scanning probe microscopy – Bristol University, AFM: <http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/>

# OSNOVE ELEKTRONSKE NANOLITOGRAFIJE

Marko Uplaznik, Dragan Mihailović

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Elektronska nanolitografija omogoča izdelavo vezij velikosti do 50 nm. Njihova oblika je lahko poljubna, zato je postopek primeren tako za oblikovanje vezij v eksperimentalne namene kot tudi za visokotehnološko industrijo. Potencialna uporaba je mogoča na področju informacijske tehnologije, v medicinski diagnostiki in senzoriki.

## Basics of Electron Nanolithography

### ABSTRACT

The electron nanolithography enables us to produce circuits of the size down to 50 nm. Their shape is totally arbitrary, that is why this procedure can be used for designing different devices for the experimental use and also in the high technology. The main potential use is possible in the information technology, in medicine diagnostics and in the development of new sensors.

## 1 UVOD

Litografija<sup>1</sup> je precej star postopek tiskanja na papir in v osnovi obsega pisanje na posebej pripravljeno tiskarsko ploščo. Nanjo naneseno tiskarsko črnilo, ki se je prime le na popisanih mestih, ne pa tudi drugje. Tako so dobili na papirju odtisnjen tiskarski vzorec, ploščo pa so lahko večkrat uporabili. V splošnem je ideja litografskih postopkov v tem, da na neki način ločimo med popisanimi in nepopisanimi deli. Podlaga, pisalo in ločitveni postopek so posebnosti posamezne vrste litografije in so prilagojeni končenemu cilju oziroma izdelku.

Modernejša izvedba tega postopka je zelo razširjena *fotolitografija*, ki jo uporabljajo pri izdelavi mikrovezij. Pisalo je v tem primeru svetloba, podlaga je rezina izbranega materiala, prevlečena s *fotorezistom* (shema a na sliki 1), tj. posebno snovjo, ki spremeni kemijsko strukturo ob osvetlitvi. S kemijskim postopkom *razvijanja* (shema b na sliki 1) odstranijo osvetljeni del fotorezista in tam izpostavijo rezino. Ločitveni postopek je napršitev kovine, saj nekaj snovi pade direktno na rezino, torej tam, kjer so prej pisali, preostali del pa na neosvetljeni del fotorezista. Ko z zadnjim kemijskim postopkom *dvigovanja* odstranijo ves fotorezist z rezine, ostane na njej le kovina, ki je v neposrednem stiku z njo, saj preostali del odstranijo skupaj s fotorezistom (shema c na sliki 1).

Valovna dolžina svetlobe, s katero osvetlimo fotorezist, neposredno vpliva na ločljivost in s tem na velikost najmanjših struktur. Z njenim krajšanjem se pojavijo težave, saj preprosto nimamo na voljo

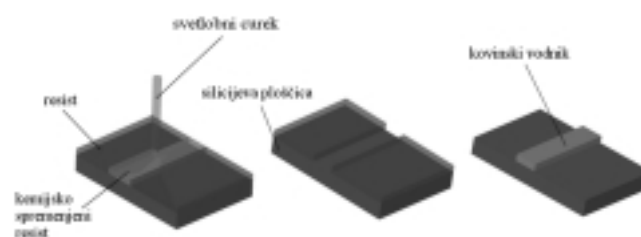
uspešnih optičnih elementov. Tako se zdi, da je odločitev izbire curka elektronov namesto svetlobe zelo primerna. Ne le da je njihova valovna dolžina neprimerno krajša od valovne dolžine svetlobe, tudi optika je dosegljiva in ne pomeni nepremostljivih težav. Najmanjše velikosti struktur so nekaj nanometrov, zato dodamo predpono *nano-*, postopek pa imenujemo *elektronska nanolitografija*. Seveda je treba predvsem kemijski postopek prilagoditi elektronom, zato namesto fotorezista uporabljamo elektronski resist *e-resist*. Drugi koraki procesa so enaki kot pri fotolitografiji in so natančneje opisani v naslednjih poglavjih:

1. pisanje
2. razvijanje
3. nanašanje kovine
4. dvigovanje

## 2 E-RESIST

E-resisti<sup>(3)</sup> so polimeri, pri katerih se ob osvetljevanju z elektroni trgajo vezi med monomeri. Nastali radikali se ponovno povezujejo, vendar neurejeno in naključno, zato se po re-polimerizaciji povežejo v mreže ali pa ostanejo ločeni. Ob primerni izbiri monomerov je moč dobiti snovi, ki so različno topne v nekaterih topilih glede na njihovo polimerno, monomerno ali mrežno strukturo. Glede na povezovanje radikalov monomerov po osvetlitvi razlikujemo dva tipa resistov: *pozitivne* in *negativne*. Pri prvih raztopimo osvetljeni del in na koncu dobimo strukture na njih, pri drugih pa naprotno: osvetljeni deli ostanejo, kovino pa nanesemo povsod drugod, saj odstranimo neosvetljene dele. Izbira ni le stvar okusa, pač pa pripomore predvsem k časovni zahtevnosti in navsezadnje tudi h kakovosti izdelave.

Ker je bila naša naloga izdelati majhne vodnike, smo se odločili za pozitivni e-resist, saj je bila površina celotnega vezja precej majhna v primerjavi z



Slika 1: Shema korakov fotolitografije: pisanje (a), razvijanje (b) in kovinski vodnik po dvigovanju (c)

<sup>1</sup> litografija; grškega izvora: *lythos* – kamen, *graphein* – pisati

velikostjo čipa. Poleg tega so bile bistvo vezja ozke strukture, ki jih najuspešneje izdelamo s pozitivnimi resisti. Ker s tovrstno litografijo nismo imeli izkušenj, smo izbrali splošno uporaben pozitiven e-resist, ki je bil dober tako za prvo spoznavanje s postopki kot tudi za dopolnitev znanja. Na predlog proizvajalca (All-resist GmbH, Nemčija) smo izbrali organski pozitiven e-resist *metilmetakrilat* (slika 2) oz. polimerno pasto *PoliMetilMetAkrilat* ali krajše PMMA (slika 3).

Spojina ima vse lastnosti, ki smo jih potrebovali pri delu:

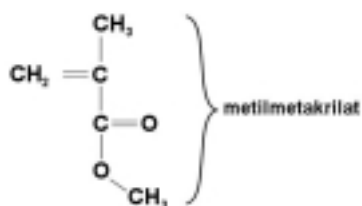
- ob osvetlitvi z elektroni polimeri razpadejo na radikale monomera (slika 3)
- radikali monomerov se močno zamrežijo
- v *metil-izobutil-ketonu* je mrežna struktura zelo dobro topna, polimeri pa precej slabše
- oba strukturna tipa sta dobro topna v *1-metil-2-pirolidonu*

Za izdelavo vezij je bilo treba osvojiti večšine dela z e-resistom. To je bilo še posebej težavno, saj smo obenem preizkušali pisalnik in kemijske postopke, uspeh pa je bil odvisen od obeh. Posebej poudarimo debelino e-resista, saj je bil ta parameter osnova vsem drugim, zato smo se morali še posebej potruditi.

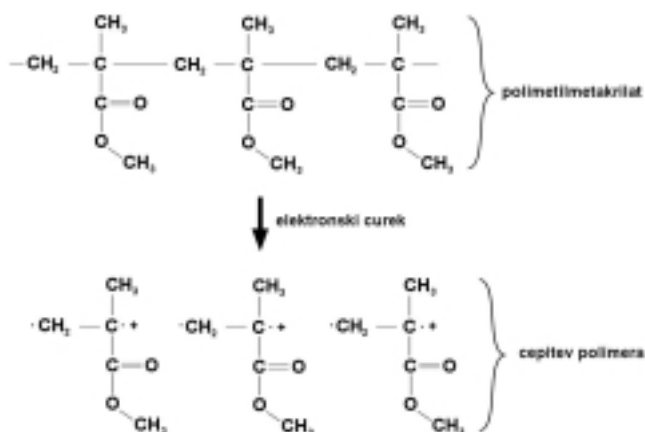
### 3 NANAŠANJE E-RESISTA

Na prvi pogled enostavna naloga se je izkazala za precej zahtevno, saj je proizvajalec priporočal nanašanje raztopine e-resista v *klorbenzenu* z vrtečim se nanašalnikom tankih nanosov. Pri prvih poskusih smo se zato zatekli h kolegom, ki so imeli vse potrebne aparature in dovolj izkušenj, kasneje pa smo spoznali, da smo morali biti sposobni nanašanja e-resista tudi sami, saj je bilo sodelovanje časovno preveč potratno. Tako smo izdelali svoj nanašalnik tankih nanosov, ki je bil dejansko predelava ločevalne centrifuge.

Naprava je bila v osnovi navpično postavljen motor z mizico na vrhu njegove gredi (shema na sliki 4). Na ploščico, ki smo jo pritrdili na mizico, smo kapnili nekaj kapljic raztopine resista in vključili motor. Centrifugalna sila je nato razvlekla kapljevino po celotni površini in presežek potisnila čez rob. Na ploščici je tako ostal tanek in precej enakomeren sloj e-resista. Da je bil postopek uspešen in ponovljiv, je naprava morala ustrezati nekaterim zahtevam:



Slika 2: Kemijska struktura monomera PMMA

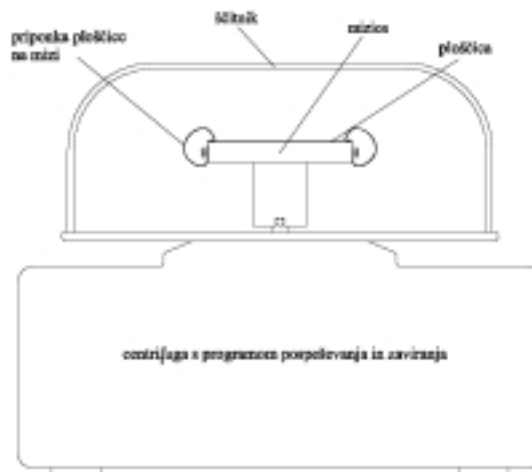


Slika 3: Depolimerizacija polimera PMMA

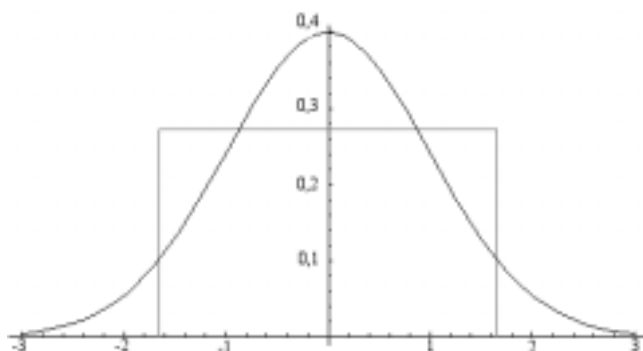
- dovolj zmogljiv motor (2000 r/min – 6000 r/min)
- motor je moral imeti primeren program počasnega pospeševanja in zaviranja
- ozračje okoli mizice je moralo biti izolirano od okolice, da smo preprečili nastajanje turbulentnih tokov in obenem ulovili odvečni e-resist s ploščice.

Primerno zmogljivost in program vrtenja je imela centrifuga že vgrajeno. Tretjo zahtevo smo izpolnili z dodatnim plastičnim pokrovom, ki je poleg naštetega zagotavljal še varnostno zaščito.

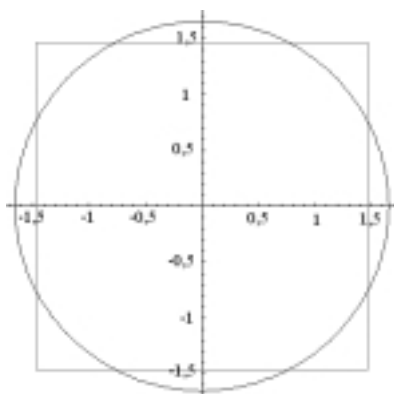
Debeline nanosov pri različnih frekvencah vrtenja in za različne koncentracije e-resista nam je sporočil že proizvajalec. Ti podatki so nam bili zgolj za oceno, saj smo morali vse postopke prilagoditi našim nanosom, ki pa so bili kljub vsemu blizu predvidenim. Izbrali smo frekvenco  $4000 \text{ min}^{-1}$  za nanašanje 5-odstotne raztopine e-resista, kar je pomenilo debelino okoli 500 nm. Po nanašanju je bilo treba ploščico sušiti nekaj minut pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , da je izhlapelo topilo, in nato še eno uro pri temperaturi  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , da se je e-resist strdil. Tako pripravljena ploščica je bila primerna za elektronsko pisanje.



Slika 4: Shema nanašalnika tankih nanosov



Slika 5: Gaussovo porazdelitev nadomestimo s konstantno

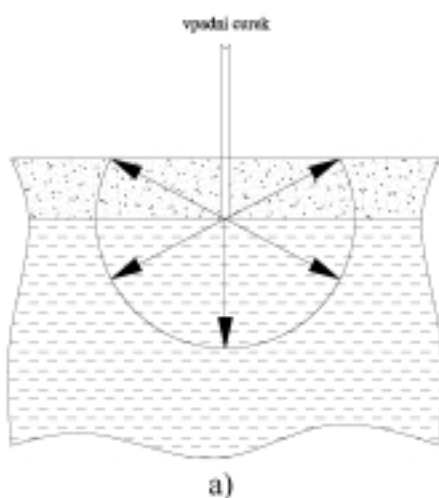


Slika 6: Krožno obliko nadomestimo s kvadratom

#### 4 ELEKTRONSKO PISANJE

Osnovni parameter pri elektronskem pisanju je *ekspozicijska doza*  $D$ <sup>1</sup>, ki pove stopnjo kemijske spremembe e-resista oz. kar število elektronov na osvetljeno površino:

$$D = \frac{It}{S} \quad (1)$$



Slika 7: Shema povratnega sipanja (a) in posnetek razširjenih majhnih kontaktov (b); s črnimi črtami so označene meje risalnih površin oziroma vezja, ki smo ga želeli narisati

pri čemer je  $I$  vpadni tok,  $t$  čas osvetlitve in  $S$  osvetljena ploščina. Pri natančnejši obravnavi je treba izraz prilagoditi načinu osvetlitve: lahko osvetimo celotno površino zaslona in dozo uravnavamo s časom osvetlitve (podobno kot pri fotografiji) ali pa s premikanjem manjšega curka "prehodimo" celotno površino. V našem primeru gre seveda za drugi način, pri katerem s hitrostjo curka uravnavamo stopnjo osvetlitve. Da bi izraz veljal tudi tokrat, je trebna privzeti enakomerno porazdelitev gostote elektronov z enako energijo namesto Gaussove porazdelitve obeh količin. Velikost vpadne površine omejimo s področjem, kamor pade 90 % vseh elektronov v curku, njeno krožno obliko pa nadomestimo s kvadratom, da lahko pokrijemo celotno površino. Shematski prikaz je na slikah 5 in 6.

Stranica kvadrata je tako:

$$s = 1,65\sqrt{\pi} \sigma_G \quad (2)$$

kjer sta numerična faktorja posledica privzetkov o obliki curka,  $\sigma_G$  pa Gaussov polmer curka. Količina  $S$  v izrazu (1) je preprosto  $s^2$ , čas pa lahko zapišemo kot  $s/v$ , kjer je  $v$  hitrost pisanja, kot jo posredno nastavimo v programski opremi. Da je izraz pravilen, jo moramo deliti še s povečavo  $M$ . Tako dobimo končni izraz:

$$D = K \frac{IM}{sv} \quad (3)$$

kjer so v konstanti  $K$  združeni vsi numerični faktorji približkov in pretvorbe programske hitrosti v dejansko.

#### 5 BLIŽINSKI EFEKT

Pomemben stranski efekt pri pisanju je *bližinski efekt* (angleško: proximity effect)<sup>1</sup>. Pri vpadu elektronov je treba namreč upoštevati povratno sipanje, ki

osvetljuje resist od spodaj. Posledica tega je učinkovita razširitev osvetljenega kanala in zmanjšanje ločljivosti. V idealnem primeru si lahko zamislimo, da elektroni, ki se niso neelastično sipali na molekulah polimera, v ravnem snopu predrejo plast e-resista in v nespremenjeni smeri nadaljujejo pot skozi ploščico.

V resnici se elektroni ravno tako sipajo elastično že znotraj plasti, v ploščici pa se lahko sipajo tudi nazaj ter zopet vstopijo v plast e-resista, stran od mesta osvetlitve curka (slika 7a). Efekt nas moti pri majhnih strukturah ali pa v primeru struktur, ki so blizu skupaj v primerjavi z debelino e-resista (slika 7b).

Kjub temu pa lahko efekt obrnemo v svojo korist. Povratno sipani elektroni osvetljujejo e-resist od spodaj, stran od vpadnega curka, in če je njihova gostota zadostna, lahko, enako kot elektroni v vpadnem curku, kemijsko spremenijo polimerno pasto. Meja dosega zadostne osvetlitve je odvisna od jakosti povratnega sipanja, ta pa je sorazmerna s tokom vpadnega curka. Tako imamo možnost uravnavanja širine pisala, ki se za majhne tokove približuje širini vpadnega curka.

Pri izdelavi vezja smo lahko ubirali različne strategije pisanja glede na velikost posameznih delov: za najdrobnejše smo izbrali najtanjšo pisalo, torej pri zelo nizkih tokovih ( $\approx 50$  pA), za večje površine pa smo izbrali najširše pisalo pri zelo visokih tokovi ( $\approx 60$  nA). Seveda je bila ostrina in natančnost robov velikih struktur močno zmanjšana, vendar to ni bila težava, saj so bile tovrstne strukture namenjene povezavi z makrosvetom in njihova natančna izdelava ni bila kjučnega pomena. Različne strategije so zmanjšale čas izdelave na vsega 10 % prvotnega; za eno vezje smo potrebovali okoli 4 min, prej pa celo 40 min golega pisanja.

Efekt lahko upoštevamo v izrazu definicije ekspozicijske doze (3) tako, da namesto širine curka v parameter  $s$  vstavimo širino pisala. S tem definiramo namesto konstantne širine vpadnega curka *efektivno širino* curka, ki pove dejansko širino pisalne poteze, kakor jo narekuje povratno sipanje bližinskega efekta.

Takšna definicija ima še svojo praktično uporabno plat, saj lahko parameter  $s$  razumemo kot razmik med črtami pisanja, ki ga nastavimo v programski opremi.

## 6 MEJNA EKSPOZICIJSKA DOZA

Bolj kot absolutna ekspozicijska doza je pri pisanju pomembna *mejna ekspozicijska doza*<sup>1</sup>. To je doza, pri kateri osvetlimo e-resist ravno še dovolj, da ga uspešno odtopimo. Določitev tega parametra je eksperimentalna in subjektivna, saj je lahko edino merilo visoka ostrina robov in uspešna odtopitev resista. Za drobne strukture je dobro poznanje mejnih vrednosti zelo pomembno, saj pri vsaki prekoračitvi nehote širimo širino pisanja, kot smo spoznali v prejšnjem razdelku.

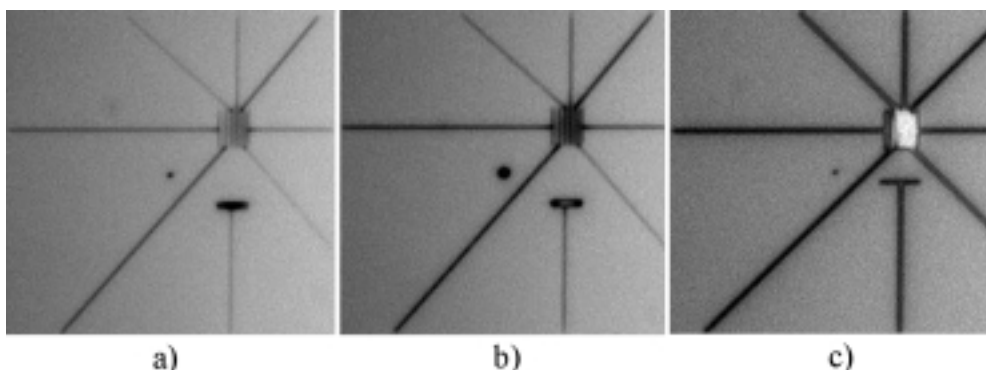
Pri našem delu nismo želeli tvegati neuspeha, zato smo pisali z dvakratno mejno dozo, za velike strukture pa tudi s štirikratno. Globlja analiza tega pomembnega parametra ni bila preveč smiselna, saj pri nanašanju tankih nanosov nismo dosegli odličnega uspeha, ti pa neposredno vplivajo na mejno dozo, tako da smo pojmovali mejne parametre zgolj kot informacijo in kot vodilo.

## 7 RAZVIJANJE

Pri tem koraku izdelave smo odtopili osvetljene dele e-resista<sup>4</sup>. Po navodilih proizvajalca resista smo kot razvijalec uporabili raztopino *metil-izobutilketona*, krajše MIBK, in izopropanola v razmerju 1 : 3.

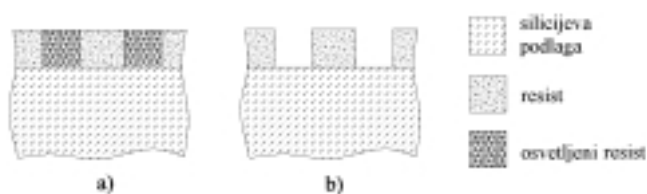
Rezino smo potapljali v razvijalcu, ki je odtopil kemijsko spremenjene dele polimerne paste do ploščice (slika 9), nato pa smo s čistim izopropanolom sprali razvijalec s ploščice, da smo ustavili raztapljanje.

Najpomembnejši parameter je bil čas razvijanja. Nastavili smo ga na 3 min, kar je bilo dvakrat več od priporočenega časa. To smo storili zato, ker pri predvidenem času minute in pol nismo uspešno razvili



**Slika 8:** Posnetki preizkušanja doze na vezju velikosti  $50 \mu\text{m}$  s kontakti, širokimi  $1 \mu\text{m}$ ; na sliki a) je doza prenizka, saj vidimo, da kanali niso ostri. Na sliki b) je doza ravno prava, saj so kanali dobro vidni in ločeni med seboj. Na sliki c) je doza previsoka, saj so kanali zlit skupaj.





**Slika 9:** Shema prereza ploščice, prekrivane z resistom pred in po razvijanju (a) in po njem (b), ko smo odtopili popisane dele resista

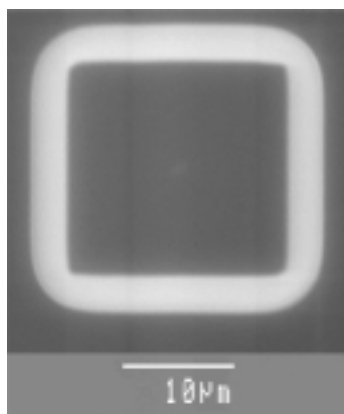
oziroma odtopili osvetljenega e-resista, to pa je pomenilo neuspeh. Razlog za to je bila debelina sloja oziroma boljše nanašanje tankih nanosov, ki ni bilo izpopolnjeno. Daljšanje časov razvijanja je pomenilo neznatno širjenje struktur in zmanjševanje ostrine robov, to pa v našem primeru izdelave vezij ni imelo dramatičnih posledic. Podobno kot pri nastavitvi mejne ekspozicijske doze smo tudi v tem primeru ravnali tako iz previdnosti, saj nismo hoteli tvegati in po nepotrebnem izgubljati vezij.

V prejšnjem razdelku smo ekspozicijsko dozo omejili navzdol, pri razvijanju pa smo ugotovili, da z osvetljevanjem vendarle ne gre pretiravati. Zares visoke doze namreč spremenijo kemijsko sestavo monomerov polimerne paste e-resista, takšne spojine pa niso več topne v razvijalcu. Po razvijanju preosvetljenega območja vidimo le obrobo okoli strukture zaradi bližinskega efekta, notranjost pa ostane neraztopljena, kot je to prikazano na sliki 10.

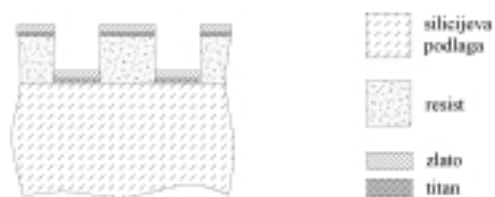
Dodajmo še, da bi bilo nujno raziskati parametre razvijanja veliko bolj podrobno, če bi bile ciljne strukture manjše, saj bi sicer šibki vplivi v tem primeru postali zelo močni.

## 8 NANAŠANJE KOVINE

Naše vezje je bilo meritveno, zato smo izbrali zlato, saj ima zelo dobre fizikalne lastnosti. Kovino so nam napršili kolegi z Odseka za tanke plasti in



**Slika 10:** Slika območja, kjer je bila doza veliko previsoka. Risalna površina je kvadrat znotraj svetlega pasu, ki je posledica bližinskega efekta



**Slika 11:** Shema prereza ploščice, prekrivane s titanom in z zlatom, po razvijanju

površine (Institut "Jožef Stefan"), saj so imeli poleg ustreznih naprav tudi bogate izkušnje, tako da je bil postopek zelo zanesljiv.

Na sliki 11 je prikazan prerez nanosa kovine po razvijanju. Nekaj kovine pade neposredno na ploščico, to je na mestih, kjer razvijalec odtopi v procesu pisanja osvetljene dele resista, preostli del pa na resist v okolici kanalov. Tudi pri tem postopku smo naleteli na težave, saj so bila vezja iz zlata zelo občutljiva za mehanske vplive, saj se zlato zelo slabo oprime ploščice, zato smo pod zlato nanесли še tanek sloj titana (slika 11). Takšna vezja so bila neprimerno bolj obstojna, vendar je bilo treba z njimi previdno ravnati.

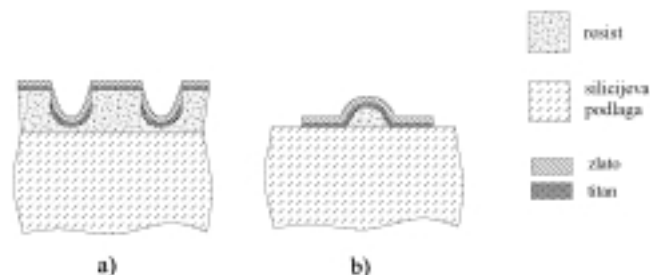
## 9 DVIGOVANJE

To je bil zadnji korak izdelave vezja in bi ga lahko šteli skupaj z nanašanjem kovine v en proces, saj sta močno povezana.

Pri tem postopku odstranimo oziroma dvignemo (angleško: lift-off) kovino, ki je na resistu, tako da ostanejo le strukture znotraj kanalov, neposredno na ploščici. To storimo tako, da ploščico potopimo v 1-metil-2-pirolidon, topilo resista v monomerni, polimerni ali mrežni obliki. Sloj polimera se raztopi,



**Slika 12:** Shema prereza ploščice po dvigovanju; na površini ostane tanek vodnik iz plasti titana in zlata



**Slika 13:** Shema glavnih napak pri izdelavi. Zaradi slabo odtopljenega resista se kovinski prevleki v kanalu in na resistu stakneta, lahko pa kovina sploh nima stika s podlago (a); predolgo razvijanje ali premočna osvetlitev znižata debelino resista med kanaloma, zato se kovinske prevleke staknejo (b).

kovina na njem pa ostane brez podlage in jo lahko odstranimo z rahlim curkom topila ali pa v ultrazvoku (slika 12).

Vendar kljub enostavnosti uspeh ni zagotovljen. Vezja so lahko po izdelavi popolnoma neuporabna in v kratkem stiku (slika 13). Razlogi so lahko različni:

- slabo raztopljen e-resist
- stik med kovino na resistu in v kanalih zaradi manj ostrih robov in napak pri naprševanju
- stik med kovino na resistu in v kanalu zaradi prevelike debeline kovine
- grobo odstranjevanje s curkom ali ultrazvokom odtrga tudi kovino v kanalih

Težave smo omilili s protiukrepi:

- rezino smo pustili v topilu vsaj od 24 h do 72 h
- zelo tanek nanos kovine: 10 nm titana in 20 nm zlata
- izpiranje z rahlimi curki tekočine in izogibanje ultrazvočnim kopelim.

Ni treba posebej poudarjati, da so razmere kritične še posebej pri drobnih strukturah z majhnimi oddaljenostmi (300 nm) med seboj, saj so tam vse težave še bolj izrazite.

Po uspešnem procesu smo rezino očistili z izopropanolom in jo posušili z dušikom. Tako pripravljena ploščica je bila pripravljena na meritve.

## 10 ČISTOČA

Posebej poudarimo še vpliv čistoče na naše delo. Navidez zelo postranska skrb zelo močno vpliva na uspešnost izdelave struktur. Nečistoče v kemikalijah, zraku ali na orodjih velikokrat zaidejo na silicijeve rezine in motijo pri korakih izdelave, njihov vpliv pa se skozi procese le še stopnjuje. Morda najpomembnejša je motnja pri nanašanju e-resista, kjer se ob zrnih oblikujejo debelejši nanosi, ki vplivajo na neenakomerni pas sloja vse do roba ploščice. Pisanje je brez varnostnih ukrepov skoraj obsojeno na propad, še posebej, če želimo izdelovati majhne strukture.

Nečistoče lahko motijo tudi pri pisanju v primeru, če nehote pišemo čeznje, saj se lahko zgodi, da se kasneje nanese kovina z njih odlušči, to pa pomeni neuspeh. Končno lahko nečistoče vplivajo neposredno na meritev, če imamo smolo in zaidejo na območje kontaktov, tako da je ves poprejšnji trud zopet zaman.

Za čistočo smo skrbeli tako, da smo rezine nosili v škatlicah, izogibali smo se nepotrebni izpostavljanju zraku, ob ravnanju z njimi smo uporabljali pincete in rokavice iz lateksa za enkratno uporabo, pred nanašanjem resista pa smo jih očistili v acetonu, jih sprali z izopropanolom in nazadnje posušili z

dušikom. Če smo sumili, da so bile ploščice še posebej onesnažene ali mastne, smo jih najprej očistili z alkalnim čistilom, ki smo ga sprali z vročo vodo, nato pa še z deionizirano vodo, preden smo jih dali v aceton in izopropanol.

Takšni ukrepi so bili zares osnovni in so le omilili omenjene težave, zato smo izdelali več vezij naenkrat, da smo lahko dopustili določen odstotek neuspeha.

## 11 SKLEP

Opisani postopek elektronske nanolitografije je splošno uporaben pri izdelavi majhnih vezij in struktur. Realno so meje najmanjših struktur našega prototipa med 50 nm in 100 nm, pri razmikih do 50 nm in ostrino robov pod 10 nm. Ker smo morali posamezne korake in aparature razviti in izdelati po osnovnih navodilih praktično od začetka, so bile karakteristike struktur slabše od navedenih:

- najmanjše velikosti struktur so bile 1  $\mu\text{m}$  pri razmiku 1  $\mu\text{m}$
- ostrina robov med 50 nm in 100 nm
- debelina kovinskih nanosov 30 nm
- napake zaradi nečistoč.

Poleg napak procesa k slabšim rezultatom prispevajo tudi parametri izdelave, ki smo jih nastavili tako, da so bili uspehi izdelave dovolj zanesljivi. Predvsem bi bilo treba preučiti mejno ekspozicijsko dozo in nanašanje resista. Tanjši nanosi bi se bolje obnesli, še boljše rezultate pa bi dobili z nanašanjem več plasti različnih resistov, saj bi tako omilili razširjevanje zaradi bližinskega efekta, ki v največji meri vpliva na velikost najmanjših struktur. Kljub temu smo lahko zadovoljni z uspešnostjo izdelave, saj lahko ob nadaljnjem delu pričakujemo mnogo boljše karakteristike in se tudi približamo navedenim realnim mejam.

Vsa meritvena vezja smo izdelali z enkratnim nanosom plasti e-resista debeline 500 nm, kar je bilo dovolj dobro za izdelavo naših razmeroma velikih vezij.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>W. Daumann, InP-Kurzkanal-Heterostruktur-Feldeffekttransistoren mit elektronen-strahldefinierten Gate-Kontakten, doktorska disertacija, Duisburg, 2000
- <sup>2</sup>M. Uplaznik, Meritev vzdolžne električne prevodnosti Mo<sub>6</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub> nanožičk z uporabo elektronske nanolitografije, diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 2003
- <sup>3</sup>L. A. W. Robinson, Self-aligned electrodes for suspended carbon nanotube structures, *Microelectronic Engineering*, 67(2003), 615-622
- <sup>4</sup>Katalog: Allresist : Photo- und E-beam Resists, 2002

# ZAŠČITA ORODIJ ZA PREOBLIKOVANJE PLOČEVINE S TRDIMI ZAŠČITNIMI PREVLEKAMI (2. DEL)

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V prvem delu tega prispevka so bili opisani mehanizmi obrabe orodja pri preoblikovanju pločevine. Podrobneje smo obravnavali prednosti in slabosti PVD-, CVD- in PACVD-postopkov nanašanja trdih zaščitnih prevlek na takšna orodja. V drugem delu obravnavamo pripravo površine orodij, problem mazanja orodij in možnosti uporabe trdih maziv. Opisane so različne PVD in CVD trde prevleke, ki so primerne za zaščito orodij za preoblikovanje.

## PVD coatings for protection of tools for steel sheet drawing and forming (Part II)

### ABSTRACT

In the first part of this paper the wear mechanisms which are active at sheet forming were described. Advantages and disadvantages of PVD, CVD and PACVD hard coating deposition methods for protection of such tools were discussed. In the second part the tool surface pretreatment, the problem of tool lubrication and possibility of the use of solid lubricants in the form of thin films are described. The suitability of various PVD and CVD coatings for protection of forming tools is also discussed.

## 1 UVOD

V zadnjih letih so se pojavila različna nova trda maziva v obliki tankih plasti, ki zagotavljajo boljšo in ekološko neoporečno mazanje. V tem prispevku opisujemo najnovejši razvoj na področju zaščite orodij za hladno preoblikovanje in na področju trdih mazivnih prevlek.

## 2 PRIPRAVA ORODIJ PRED NANOSOM PVD-PREVLEKE

Orodja, ki jih nameravamo zaščititi s trdimi prevlekami, moramo skrbno pripraviti. Bistveni procesni koraki pri sami izdelavi orodja so naslednji:

- izbira ustreznega orodnega materiala; za hladno preoblikovanje se uporabljajo orodna jekla za delo v hladnem, ki imajo visoko trdoto po kaljenju in popuščanju (>60 HRC)
- popuščanje napetosti pri 600 °C
- končna obdelava
- kaljenje v vakuumu
- najmanj dvakratno popuščanje pri temperaturi blizu 500 °C (trdota mora biti 58–60 HRC)
- montaža in nastavitve orodja
- poizkusna serija 5000–10000 izdelkov za homologacijo
- površinska obdelava orodja (poliranje in čiščenje)
- CVD- ali PVD-nanos

- v primeru CVD-postopka moramo ponoviti kaljenje in popuščanje v vakuumu
- montaža orodja in preizkus le-tega.

Praviloma se prekrivajo nova orodja. Lahko pa naredimo nanos tudi na obnovljena orodja, vendar moramo staro plast predhodno odstraniti, poškodovana mesta pa obnoviti (zavariti). Kadar je treba orodje popraviti z navarjanjem, moramo to izvesti v naslednjih korakih, ki zagotavljajo, da doseže navarjeni material enake karakteristike, kot jih ima osnovni: a) segreti orodje na temperaturo 400 °C, b) navariti ustrezen material, c) da odpravimo nastale napetosti, moramo orodje segreti na temperaturo 450 °C za 2–3 ure in nato ohladiti. Zvar mora biti zvezen in neporozen.

Pri pripravi površine orodja pred nanosom trde prevleke je treba upoštevati še celo vrsto pravil, ki zagotovijo nanos kvalitetne trde prevleke:

- Površina orodja mora biti kovinsko svetla, brez ostankov barve in drugih kontaminantov.
- Površina orodja mora biti brez mikrorazpok, oksidne plasti in razkaljene površinske plasti. Z mehanskimi postopki (poliranje, mikropeskanje) moramo odstraniti ostanke predhodne obdelave površine orodja (npr. "bela" razkaljena plast, ki nastane med potopno erozijo (EDM), spojinska plast, ki nastane med ionskim nitriranjem, ali oksidna plast, ki nastane med toplotno obdelavo).
- Tudi topografija površine vzorca (način brušenja) je zelo pomemben parameter. Nepravilno brušenje lahko povzroči razkalitev površinske plasti orodja (celo do globine 30 µm). V zadnji fazi brušenja so najprimernejše brusne plošče iz kubičnega bor nitrida, ki ne puščajo ostankov na površini orodja. Korundna zrna pogosto povzročajo plastične mikrodeformacije na površini, ki so vzrok za slabšo oprijemljivost prevleke. Brusne plošče, ki vsebujejo silicijeve spojine, niso primerne, ker ostanki silicija na površini orodja poslabšajo oprijemljivost prevlek. Brušenje v transverzalni smeri (pravokotno na smer tečenja) zmanjša upogibno trdnost orodja. Pri brušenju z izrabljenimi brusnimi ploščami in pri nepravilnem hlajenju pa pride pogosto do lokalnega pregretja površine, kar povzroči nastanek razpok zaradi napetosti in lokalne razkalitve.
- Polirana površina mora biti brez ostankov predhodne obdelave (kalilne soli, polirna sredstva, prah od brušenja).

- Sestavljeni deli orodja morajo biti razstavljeni. Vse vijake in druge vložke moramo odstraniti, da omogočimo čiščenje kompletne površine: hladilni kanali morajo biti odprti in očiščeni.
- Na prispajkane dele lahko nanesemo PVD-prevleko, vendar le, če je temperaturno obstojna do 600 °C in če ne vsebuje kadmija in cinka.
- Površina orodja ne sme biti peskana s steklenimi kroglicami.
- Poškodovano mesto na površini orodja, ki je bilo popravljeno z varjenjem, je primerno za nanos prevleke, vendar le, če je zvar zvezen in neporozen. Po varjenju je treba orodje popuščati, da se odstranijo napetosti.
- Hrapavost površine orodja ima velik vpliv na obstojnost orodja, zato morajo biti vse funkcionalne površine polirane. Delovna površina orodja mora biti polirana do hrapavosti  $R_a < 0,4 \mu\text{m}$ . Obstojnost prekritega orodja in končna obdelava izdelkov sta zelo odvisni od priprave površine orodja.
- Če je bilo orodje predhodno že prekrito s trdo prevleko, moramo ostanke plasti odstraniti mehansko (peskanje) ali kemijsko. Pri mehanskem odstranjevanju moramo površino ponovno polirati.
- Orodja naj bodo pred transportom naoljena z vodotopnim oljem, da ne pride do korozije.

### 3 MAZANJE ORODIJ ZA HLADNO PREOBLIKOVANJE IN NOVEJŠI RAZVOJ NA TEM PODROČJU

Orodja za hladno preoblikovanje je treba med delovanjem mazati, da se zmanjša kontaktni pritisk in trenje ter pospeši drsenje. Mazalna tekočina tudi pomaga odstraniti toploto, ki med obdelovanjem nastane zaradi trenja.

Pri manj zahtevnih operacijah hladnega preoblikovanja uporabljamo za mazanje mineralno olje z dodatki aditivov. Ker se med preoblikovanjem veliko olja izgubi na izdelkih ter stroju in ker so oljne megle zdravju škodljive, poskušajo tehnologi uporabo olj v čim večji meri zmanjšati. Pri zahtevnejših operacijah preoblikovanja se uporabljajo olja z različnimi aditivi, kot so: klor, fosfor, žveplo, cink itd. Zlasti problematično je mazanje orodij za hladno preoblikovanje aluminijeve in titanove pločevine.

Uporaba prej naštetih aditivov je nevarna iz več razlogov. Kloriran parafin je zelo težko upepeliti, ne da bi pri tem nastal zdravju škodljiv dioksin. Aditivi na osnovi žvepla so nekompatibilni z neferitnimi komponentami obdelovalnega stroja in povzročajo smrad. Aditivi na osnovi cinka, ki pridejo v odpadne vode, so ekološko nevarni. Ekstremno hitri preoblikovalni stroji, visoke temperature in obdelovanje vse bolj eksotičnih zlitin povzročajo razgradnjo maziv.

Med sežiganjem in polimerizacijo sestavin maziva nastajajo kemijske substance, za katere se upravičeno domneva, da so nevarne za zdravje ljudi. Da bi se delavci zavarovali pred temi nevarnimi vplivi, so potrebni posebni sistemi za odzračevanje, elektrostatični filtri in zaščitne obleke.

Preveč intezivna uporaba maziv in uporaba neprimernih maziv zahtevata vse bolj intezivno čiščenje obdelovancev po izvedbi preoblikovalnih operacij in pred vgradnjo v končni proizvod ali pred nadaljnjimi postopki (barvanje, galvaniziranje, varjenje itd.). Stroški čiščenja lahko dosežejo tudi 10 % cene proizvoda.

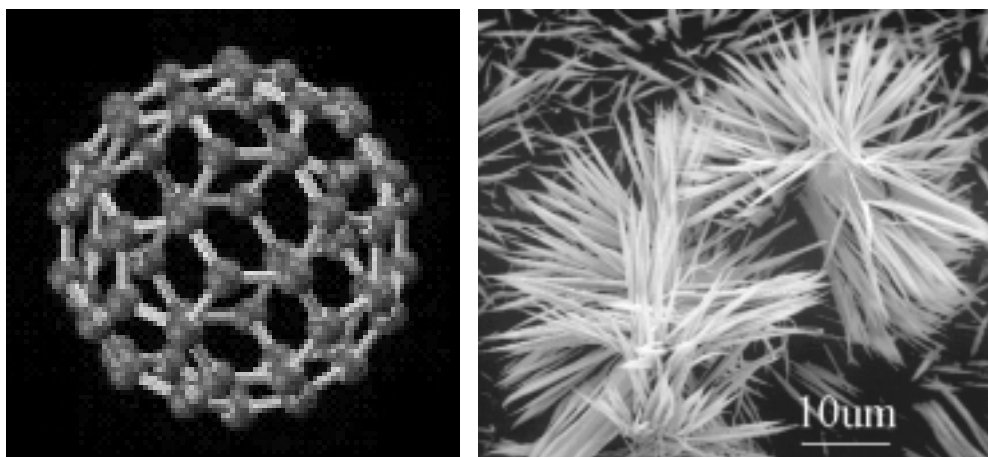
Kvaliteto tekočih maziv poskušajo v zadnjih letih izboljšati z dodatkom raznih aditivov v obliki nanodelcev **fulerenov**, ogljikovih in **WS<sub>2</sub>-nanocevk** (slika 1), dihalogenidov prehodnih kovin ali z dodatkom borove kisline.

Pri mnogih primerih obdelave uporaba tekočega maziva ni možna ali priporočljiva, v nekaterih primerih je celo prepovedana (farmaceutska, tekstilna in prehrabna industrija). V nekaterih primerih je strošek maziva prevelik. V nekaterih drugih primerih pa lahko pride zaradi komplicirane geometrije do slabega mazanja določenih delov orodja. Suha obdelava zaradi velike obrabe orodij ne pride v poštev. V naštetih primerih lahko probleme rešimo tako, da orodje prekrijemo s **tanko plastjo trdega maziva** <sup>(1)</sup>. Plast trdega maziva lahko v celoti nadomesti tekoče mazivo ali pa omogoči, da količino uporabljenega tekočega maziva bistveno zmanjšamo.

Od trdih maziv se najpogosteje uporabljajo prevleke na osnovi grafita ali molibdenovega disulfida. V splošnem gre razvoj v smeri iskanja materialov, ki bi hkrati zagotavljali dobro oprijemljivost na podlago, veliko mikrotrdoto in majhen koeficient trenja. To lahko dosežemo na več načinov:

- Na trdo prevleko nanesemo tanko plast trdega maziva. Funkcija trde prevleke je zaščita pred abrazijsko in oksidacijsko obrabo, medtem ko tanka plast trdega maziva bistveno zmanjša trenje, prepreči lepljenje in zmanjša termično obremenitev orodja. Čeprav se vrhnja plast kaj kmalu izrabi, ostane mazivo v vseh mikrokraterjih in porah, ki jih je zlasti zelo veliko v prevlekah, ki so bile pripravljene s postopkom nanašanja s katodnim lokom. V teh porah je mazivo vse do izrabe trde prevleke (slika 2).
- Tanki plasti trdega maziva dodamo kovinsko komponento, npr. MoS<sub>2</sub>+Ti (MoST<sup>®</sup>), CrC+C, WC/C (Balinit<sup>®</sup> C), Me-C:H. Takšne prevleke zagotavljajo poleg majhnega koeficienta trenja tudi dobro adhezijo na podlago.

Trdo samomazivno prevleko lahko pripravimo v obliki nanokompozita (slika 3). Nanokompozitne prevleke so narejene iz nanokristalinične faze trdega

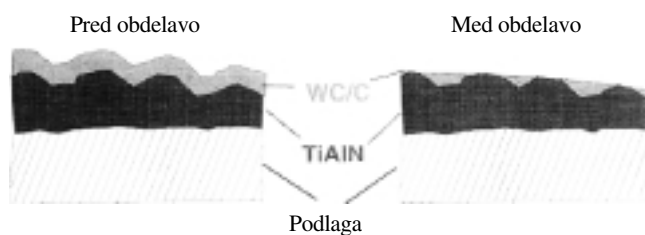


**Slika 1:** Model fulerena C60 (levo) in MoS<sub>2</sub> nanocevke (desno), ki so jih prvi na svetu naredili na Institutu "Jožef Stefan" v Odseku za fiziko trde snovi <sup>(2)</sup>.

materiala (npr. TiN, TiC) in amorfne trde faze (npr. a-C, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a-TiB<sub>2</sub>) ali pa iz nanokristalinične trde faze (npr. TiN, TiC) in amorfne mehke kovine (npr. Cu, Ni, Y, Ag, Co). Takšne strukture se odlikujejo z izjemno visoko trdoto in žilavostjo.

Najnovejši razvoj na tem področju gre v smeri oblikovanja strukture kanalov ali por po površini trde prevleke z uporabo plazemskega, kemijskega ali laserskega jedkanja. Najobetavnejša je obdelava z laserjem (slika 4). Z ultrakratkimi pulzi laserske svetlobe (v področju 100 fs) lahko odparimo kakršenkoli material brez negativnih stranskih učinkov v osnovnem materialu (npr. termičnih). Značilna globina por je >10 μm, kar je več kot debelina prevleke, periodičnost strukture pa 15-30 μm. Pozitiven učinek take laserske obdelave površine je v tem, da se v takšne pore ujamejo odtrgani delci, hkrati pa se pore napolnijo z mazivom. Pozitiven vpliv laserskega vzorčenja je tudi v tem, da se skozi takšne pore lažje odvaja toplota. Z lasersko obdelavo TiN- in TiCN-prevlek so povečali obstojnost orodja tudi za faktor 10.

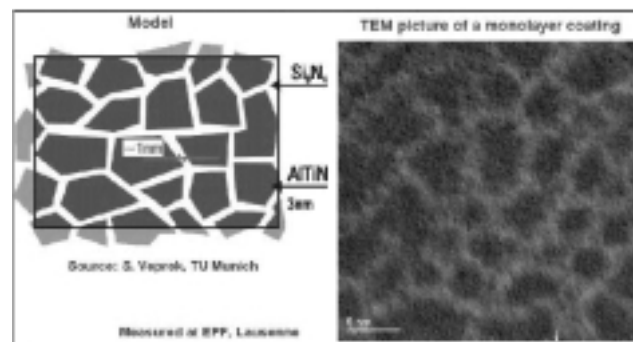
V literaturi najdemo tudi poročila o t. i. **pametnih ("smart") prevlekah** <sup>(1)</sup>. To so prevleke, ki spremenijo svoje lastnosti tako, da se v čim večji meri prilagodijo razmeram med obratovanjem orodja.



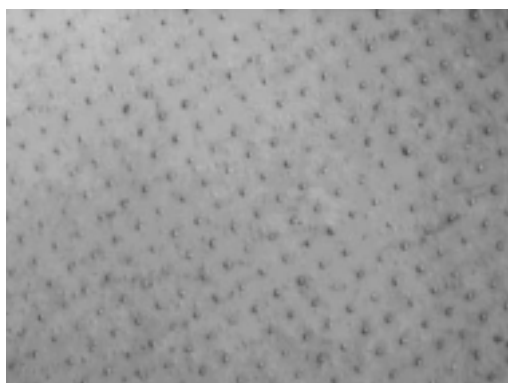
**Slika 2:** Shematski prikaz mehanizma mazanja površine orodja, zaščitene s TiAlN-WC/C-prevleko med procesom obdelovanja

Primer so npr. kompozitne prevleke, ki so sestavljene iz nanokristaliničnega WC (1–2 nm) in nanokristaliničnega WS<sub>2</sub> (5–10 nm). Obe fazi sta vloženi v amorfno matrico DLC. Nanokompozit WC/DLC/WS<sub>2</sub> ima sposobnost samoprilagoditve razmeram delovanja, ki se pojavijo med tribološko operacijo. Ta prilagoditev se kaže v kristalizaciji in reorientaciji prvotno naključno razporejenih nanokristaliničnih delcev WS<sub>2</sub>, grafitizaciji prvotno amorfne DLC-matrice in drugih medsebojnih vplivih pozameznih faz.

Drug primer so samomazivne trde prevleke, ki lahko delujejo v širokem temperaturnem področju. Pripravimo jih lahko v obliki nanokompozitov ali v obliki večplastnih struktur, ki so kombinacija nizkotemperaturnega in visokotemperaturnega maziva (npr. CaF<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>). Med obratovanjem pride zaradi trenja do nastanka faze CaSO<sub>4</sub>. Na podoben način lahko kombiniramo tudi dihalogenide prehodnih kovin (npr. MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) z oksidi (ZnO, PbO), pri čemer nastaneta PbMoO<sub>4</sub> ali ZnWO<sub>4</sub>, ki sta odlični mazivi pri visokih temperaturah.



**Slika 3:** Shema nanokompozitne prevleke (levo) in TEM-posnetek nanokompozitne prevleke AlTiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (EPF, Lausanne)

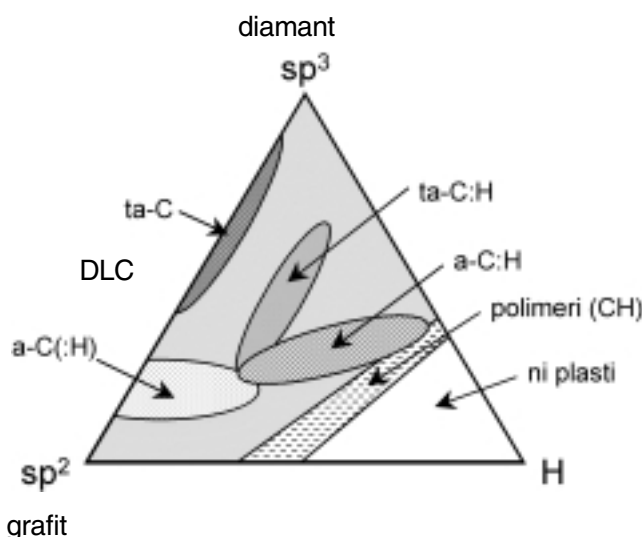
Slika 4: Površina TiN-prevleke, modificirane z laserjem <sup>(3)</sup>

#### 4 TANKE PLASTI TRDIH MAZIV, NAREJENIH S PVD-POSTOPKI

##### Tanke plasti trdih maziv na osnovi ogljika <sup>(4)</sup>

Ogljik tvori tri vrste kemijskih vezi:  $sp^3$  in  $sp^2$  ter  $sp^1$ .  $sp^3$ -vezi so značilne za diamant,  $sp^2$  pa za grafit. Z izbiro primernih pogojev izdelave lahko pripravimo ogljik s skoraj poljubnim razmerjem vezi  $sp^3:sp^2$ , pri čemer so lastnosti plasti še močno odvisne od velikosti kristalnih zrn. Lahko nastane tudi amorfnafaza. Ker prevleke pogosto izdelujemo v reaktivni atmosferi nižjih ogljikovodikov, se v prevleko vgradi tudi vodik. V koncentracijskem trikotniku ternarnega sistema  $sp^3$ -ogljik –  $sp^2$ -ogljik – vodik (slika 5) je v ogljišču pri  $sp^3$  diamant, v ogljišču pri  $sp^2$  pa grafit, kakor tudi nekaj drugih urejenih (fulereni, ogljikove nanocevice) in amorfne faze (steklasti ogljik, neparjeni ogljik, saje).

Z naprševanjem lahko izdelamo amorfne ogljikove prevleke, kjer je del vezi v obliki  $sp^2$ , označujemo jih z a-C. Za prevleke z dovolj visokim deležem  $sp^3$ -vezi se je uveljavilo ime tetraedrični amorfni ogljik (ta-C). Če prevleke vsebujejo tudi nekaj vodika, govorimo o

Slika 5: Koncentracijski trikotnik  $sp^2$ - $sp^3$ -H

hidrogeniranih prevlekah: a-C:H in ta-C:H. Pri višjih deležih vodika dobimo polimere. Za prevleke z znatnim deležem  $sp^3$ -vezi je uveljavljeno ime **diamantu podoben ogljik** (DLC – *diamond-like carbon*). "DLC" je torej širše ime za več vrst materialov na osnovi ogljika, čeprav se ga v literaturi pogosto zamenjuje z zapisom "C:H", ki je dejansko le ena od oblik DLC.

Lastnosti DLC so v precejšnji meri podobne lastnostim diamanta, kot so visoka trdota in kemična inertnost. Mehanske, električne in optične lastnosti takšnih plasti so odvisne predvsem od razmerja diamantnih in grafitnih kemijskih vezi. Glede na njuno razmerje in glede na način priprave poznamo zelo širok spekter DLC-plasti, ki se med seboj razlikujejo predvsem po trdoti in koeficientu trenja. Z vidika uporabe so problem velike notranje napetosti v DLC-plasteh in njihova slaba oprijemljivost na podlage iz jekla. Problem rešujejo na različne načine.

Največ obeta sočasen nanos DLC in kovine. Takšne kompozitne prevleke pogosto označujejo z

Tabela 1: Klasifikacija trdih maziv <sup>(1)</sup>

Tip materiala	Princip mazanja	Primer
Mehki materiali	Čiste kovine	Pb, In, Sn, Ag, Au
	Mehki materiali pri visoki temperaturi	CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub>
	Drugi anorganski materiali	PbO, PbS, CdO
Trdi materiali z lamelno strukturo	Plastni kristali	Dihalkogenidi: MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , diteluridi, diselenidi
	Adsorbirana voda ali organska spojina sta potrebni, da omogočita strig	Grafit in heksagonalni BN
	Plastni kristali z interkaliranimi atomi	Ag <sub>x</sub> NbS <sub>2</sub>
Polimeri	Polimeri z gladko molekularno strukturo (brez stranskih skupin)	PTFE, FEP, PFA, PTFCE, najlon, poliamid, vosek, maščobna kislina, estri
Konverzijske kemijske plasti	Plast površinskega oksida preprečuje hladni zvar in omogoča strižno drsenje	Oksidne plasti
	Porozna površina zagotavlja shranjevanje tekočega maziva v porah	Anodna oksidacija
	Površine s povišano trdoto in manjšim koeficientom trenja	Fosfatirane površine

Me-C:H, kjer je Me izbrana kovina (npr. W, Cr, Ti). Struktura je do neke mere podobna kot v karbidnih trdinah (npr. Co + WC), kjer kovinska matrika zagotavlja žilavost, trdi delci pa trdoto, seveda pa je postopek izdelave popolnoma drugačen. V plasteh Me-C:H pride tudi do nastanka karbidov, ki so v splošnem kemijsko stabilni in imajo odlične mehanske lastnosti tudi pri povišani temperaturi.

Kovina poveča delež grafitnih vezi, zato so take prevleke uporabne kot samomazivne plasti. Medtem ko ima večina trdih prevlek koeficient trenja 0,4–0,6, imajo DLC-plasti znatno nižji koeficient trenja (0,1–0,2). Ker imajo relativno veliko trdoto (2000 HV), je njihova obrabna obstojnost večja od konvencionalnih trdih prevlek. V tribologiji so se DLC-prevleke uveljavile predvsem kot trdo mazivo za zaščito strojnih delov. V ta namen se uporabljajo predvsem prevleke WC/C, ki so v bistvu DLC-plasti, stabilizirane z nanokristaliničnimi delci WC.

### **Trda maziva na osnovi molibdenovega disulfida**

MoST®-prevleke so narejene na osnovi molibdenovega sulfida in titana. Pripravimo jih s kodelpozicijo titana in molibdenovega disulfida, pri čemer je delež titana majhen. Prevleko pripravimo z naprščevanjem v t. i. "unbalanced" magnetronu s štirimi izviri (1 Ti + 3 MoS<sub>2</sub>). Trda mazivna prevleka MoST® dramatično poveča trajnost orodij za preoblikovanje, ker zmanjša adhezijsko in abrazijsko obrabo, ki sta najpogostejši obliki obrabe orodij za preoblikovanje. Odlikuje se z majhnim koeficientom trenja (0,01–0,06), ki je nižji od koeficienta trenja za teflon ali grafit. Hkrati se odlikuje z veliko trdoto (2000 HV). MoST®-prevleke se priporočajo za zaščito orodij za suho preoblikovanje ogljikovih jekel, legiranih jekel (npr. HSLA), galvansko ali kako drugače prekrute pločevine, nerjavečega jekla, aluminijevih in bakrovih zlitin.

## **5 PVD-PREVLEKE ZA ZAŠČITO ORODIJ ZA HLADNO PREOBLIKOVANJE**

PVD-prevleke se uporabljajo za zaščito orodij za preoblikovanje v naslednjih primerih:

- kadar preoblikujemo tanke pločevine z manjšo natezno trdnostjo
- kadar preoblikujemo galvansko oz. elektrokemijsko zaščitene pločevine
- v razmerah zmanjšane mazanja
- kadar se površina matrice med preoblikovanjem segreje.

### **TiN-prevleka**

S TiN-prevleko učinkovito zaščitimo orodja za hladno preoblikovanje in orodja za brizganje plastike. TiN je idealna prevleka za zaščito rezalnih orodij, ki delajo pri majhnih hitrostih rezanja, saj zelo zmanjša adhezijsko obrabo. Na orodjih za hladno preoblikovanje TiN-prevleka bistveno zmanjša hladno navarjanje materiala, zmanjša abrazijsko obrabo in omogoča delo z manj maziva. Oksidacijsko je obstojna do 500 °C. Ni primerna za zaščito orodij za preoblikovanje neferitnih materialov.

### **CrN-prevleka**

CrN-prevleka se zelo pogosto uporablja za zaščito orodij za hladno preoblikovanje, ker je relativno trda (1800–2000 HV, antiabrazijsko delovanje) in ima v primerjavi s kombinacijo jeklo-jeklo za 20–30 % manjši koeficient trenja. CrN-prevleka je oksidacijsko obstojna do 700 °C. Tudi notranje napetosti v CrN-prevlekah so majhne. Prav zaradi te lastnosti je CrN-prevleka zanimiva za zaščito orodij, narejenih iz nekoliko mehkejših materialov (npr. nerjaveče jeklo, bakrove in aluminijeve zlitine), ki ne dajejo dovolj dobre opore tankim in krhkim trdim prevlekam. V teh primerih lahko uporabimo PVD CrN-prevleko debeline okrog 10 µm. Za CrN-prevleke je značilna kemijska inertnost (antiadhezijsko delovanje). Majhen koeficient trenja in kemijsko inertnost razlagajo s tvorbo stabilne oksidne tanke plasti. CrN-prevleka je predvsem primerna za zaščito orodij za hladno preoblikovanje bakra oz. bakrovih zlitin in za zaščito orodij za preoblikovanje feritnih in neferitnih materialov v toplem.

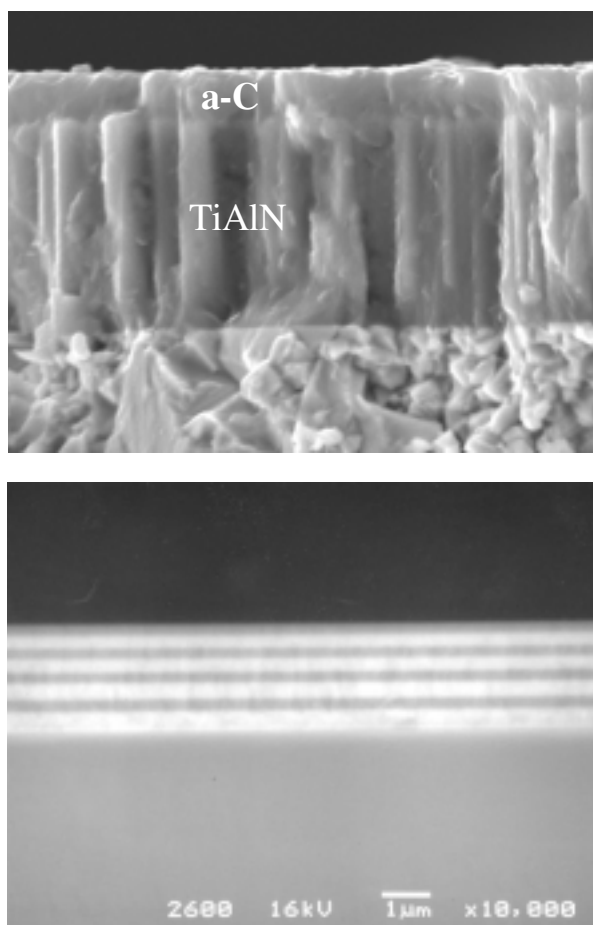
Raziskave, ki sta jih naredila podjetje Metaplas (Bergisch Gladbach, Nemčija) in Inštitut za tehniko preoblikovanja (Ludenscheid, Nemčija) so pokazale, da je pri preoblikovanju pločevine možno bistveno zmanjšati porabo maziv (do 50 %), če orodja prekrijemo s CrN ali TiAlN trdo prevleko. Obstojnost orodij se je za različne postopke preoblikovanja pločevine v primerjavi z neprekritim povečala od 3- do 100-krat pri uporabi standarne količine maziv.

Ugotovili so tudi, da je bila obraba trna za odtiskovanje, ki je bil prekrit s TiAlN-prevleko, manjša od tiste, pri kateri je bil trn prekrit s CrN. Pač pa so bile vlečne matrice, prekrute s CrN-prevleko, obstojnejše od tistih, zaščitene s TiAlN-prevleko.

### **TiCN-prevleka**

V TiCN-prevleki je del dušikovih atomov zamenjan z večjimi ogljikovimi. Pri tej delni substituciji intersticijskih atomov se ohrani kubična ploskovno centrirana kristalna struktura, vendar pa se bistveno poveča trdota, kar je posledica deformacije kristalne strukture TiN. Prevleka TiCN je temperaturno stabilna

samo do 350 °C. Ker je zelo trda, je predvsem primerna za zaščito pestičev za preoblikovanje zelo žilavih materialov.



**Slika 6:** SEM-posnetek TiAlN-prevleke, prekrivane s tanko plastjo amorfne ogljika (zgoraj) in trda prevleka v obliki večplastne strukture TiAlN/CrN (spodaj). Obe vrsti prevlek sta bili narejeni v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu "Jožef Stefan".

### TiAlN-prevleka

V TiAlN-prevleki je del titanovih atomov zamenjan z manjšimi aluminijevimi. Iz istega razloga kot v primeru TiCN se tudi pri TiAlN-prevleki trdota bistveno poveča. Vendar je TiAlN-prevleka temperaturno veliko bolj stabilna kot TiCN in v tem pogledu primernejša za zaščito orodij za hladno preoblikovanje. Na površini TiAlN-prevleke se pri povišani temperaturi tvori pasivacijska oksidna plast, ki ima majhno toplotno prevodnost in preprečuje prenos toplote v orodje.

### TiAlN/a-C prevleka

Še bolj kot enojna plast (Ti,Al)N se za zaščito orodij za preoblikovanje obnese kombinacija trde prevleke (npr. (Ti,Al)N) in tanke plasti trdega maziva (npr. a-C, WC/C, MoS<sub>2</sub>, DLC) (slika 6). Funkcija trde prevleke je zaščita pred abrazijsko in oksidacijsko obrabo, medtem ko tanka plast trdega maziva bistveno zmanjša trenje, prepreči lepljenje in zmanjša termično obremenitev orodja. Čeprav se vrhnja plast kaj kmalu izrabi, ostane mazivo v vseh mikrokraterjih in porah, ki jih je zlasti zelo veliko v prevlekah, ki so bile pripravljene s postopkom nanašanja s katodnim lokom. V teh porah je mazivo vse do izrabe trde prevleke.

### Večplastna in nanostrukturalna (TiAlN/TiN)-prevleka

To je večplastna struktura, narejena iz nekaj deset tankih plasti TiAlN in TiN (slika 6), ki si izmenično sledita. Večplastna struktura je lahko narejena iz nekaj deset tankih plasti ali pa več sto (nanorešetke). V teh t. i. **nanorešetkah** se stebričasta kristalna zrna obeh faz, ki imata podobno kristalno strukturo, raztezajo čez celo debelino prevleke, značilne debeline posa-

**Tabela 2:** PVD-prevleke, ki jih podjetje Balzers priporoča za zaščito orodij za hladno in toplo preoblikovanje <sup>(5)</sup>

Material	Preoblikovanje pločevine	Masivno preoblikovanje	Preoblikovanje v toplem	Štancanje
Nelegirano jeklo	TiCN, n-(TiAlN/TiN)	TiCN, n-(TiAlN/TiN)	CrN	TiCN
Jeklo <500 N/mm <sup>2</sup>	TiCN, n-(TiAlN/TiN)	TiCN, n-(TiAlN/TiN)	CrN	TiCN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C
Jeklo >500 N/mm <sup>2</sup>	TiCN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	TiCN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	CrN	TiCN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C
Nerjaveče jeklo	TiCN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	TiCN	CrN	TiCN
Čisti aluminij	TiCN, WC/C, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	TiCN, WC/C, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	CrN	TiCN, WC/C, n-(TiAlN/TiN) + WC/C
Kovan aluminij	TiCN, WC/C	TiCN, WC/C	CrN	TiCN, WC/C
Čisti baker	TiCN, CrN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C	CrN	CrN	CrN, n-(TiAlN/TiN) + WC/C
Medenina	TiCN		CrN	TiCN
Bronza			CrN	TiCN
TiAl6V4			CrN	
Pocinkana pločevina	TiCN, WC/C, n-(TiAlN/TiN) + WC/C			TiCN, WC/C, n-(TiAlN/TiN) + WC/C



meznih plasti pa so v področju 5-25 nm. Lastnosti nanorešetk so bistveno odvisne od procesov na faznih mejah. Prve nanorešetke so bile narejene iz tankih plasti TiN in VN (TiN/VN) ter TiN in NbN (TiN/NbN). V primerjavi z enojno plastjo TiN, VN ali NbN je mikrotrdota nanorešetke TiN/VN oz. TiN/NbN več kot dvakrat večja, odlikuje pa se predvsem zaradi veliko večje žilavosti. Prav zaradi velike mikrotrdote in žilavosti so takšne prevleke zelo primerne za zaščito orodij za hladno preoblikovanje, še zlasti, če na površino naneseemo še tanko plast trdega maziva (npr. WC/C).

## 6 CVD-PREVLEKE ZA ZAŠČITO ORODIJ ZA HLADNO PREOBLIKOVANJE

Vse CVD-prevleke, ki se uporabljajo za zaščito orodij, so narejene na osnovi titanovih spojin (TiC, TiN, TiCN). Prevleke pripravimo v obliki enojne plasti ali večplastne strukture (do 5 plasti). CVD-postopek je zlasti primeren:

- za zaščito matric za hladno preoblikovanje in matric za globoki vlek, kadar je debelina pločevine večja od 2 mm
- za zaščito orodij, s katerimi preoblikujemo pločevino z natezno trdnostjo nad 450 N/mm<sup>2</sup> in debelino več kot 0,8 mm
- za zaščito orodij za preoblikovanje nerjaveče pločevine
- kadar ni dovoljena uporaba maziv
- za preoblikovanje galvansko oz. elektrokemijsko obdelane pločevine
- za zaščito orodij pri procesih preoblikovanja, kjer se površina obeh delov orodja (matrica, pestič) segreje.

Večplastna CVD-prevleka TiC/TiCN/TiN debeline 6–9 µm, je zlasti primerna za hladno preoblikovanje materialov, ki so nagnjeni k adhezijskemu hladnemu navarjanju (avstenitna jekla, pocinkana pločevina). TiC-prevleka, ki je trša, se uporablja tudi za preoblikovanje bolj abrazivnih materialov, npr. pri globokem vleku debele pločevine in za zaščito orodij za hladno preoblikovanje aluminija.

## 7 PACVD TiN TRDE PREVLEKE Z VSEBNOSTJO KLORA NAD 3 %

Pri nanašanju TiN s PACVD-metodo se v plast vgradi tudi manjša količina klora, ki nastane med razgradnjo par TiCl<sub>4</sub> (izhodna snov pri pripravi TiN-prevleke)<sup>(5)</sup>. Za TiN-prevleko, ki jo pripravimo s PVD- in CVD-postopkoma, je značilen koeficient trenja med 0,4 in 0,8, glede na jeklo, medtem ko je pri TiN, narejenem s PACVD-postopkom, koeficient trenja okrog 0,17. Če je količina klora z atomskim deležem pod 3,2 %, se mehanske lastnosti TiN-prevleke (mikrotrdota, Youngov modul) ne spremenijo znatno.

Pri večjih koncentracijah se tako mikrotrdota kot Youngov modul zmanjšata. Pač pa se z naraščajočo vsebnostjo klora zmanjšuje povprečna velikost kristalnih zrn in posledično hrapavost, hkrati pa se spremeni način rasti: preferenčna rast kristalnih zrn (100) se spremeni v naključno. Če je koncentracija klora nad 3,2 at.%, le-ta segregira na mejah kristalnih zrn. Ta klor potem z vlago iz okolice tvori mazalno plast, ki je odgovorna za zmanjšanje koeficienta trenja.

## 8 SKLEPI

V zadnjih dveh desetletjih, odkar so se pojavile, so PVD trde prevleke postale nepogrešljive pri zaščiti orodij. PVD-postopki omogočajo pripravo zelo širokega spektra trdih prevlek, od katerih največ obetajo nanostrukturne (nanorešetke, nanokopozitne, nanogradientne) in druge supertrde prevleke (diamantne, c-BN, CN). Še večjo perspektivo imajo trde prevleke z majhnim koeficientom trenja. Nekatere od njih se že uporabljajo kot suha maziva za zaščito orodij za hladno preoblikovanje kot tudi za zaščito različnih sestavnih delov avtomobilskega motorja.

## 9 LITERATURA

- <sup>1</sup>C. Donnet, A. Erdemir, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004), 76–84
- <sup>2</sup>M. Remškar, A. Mrzel, Z. Škraba, J. Demšar, A. Jesih, M. Čeh, D. Mihailović, P. Stadelmann, F. Levy, *Science*, **292** (2001), 5516
- <sup>3</sup>T.V. Kononenko, S.V. Garnov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H.P. Weber, Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings, *Appl. Phys. A* **71** (2000), 627-631
- <sup>4</sup>M. Čekada, P. Panjan, Diamantu podobne ogljikove (DLC) plasti, *Vakuumist*, **22**, **4** (2002), 14-16
- <sup>5</sup><http://www.sputtek.com/papre1999013230a.htm>

# KOROZIJSKI PROCESI, VRSTE KOROZIJE IN NJIHOVE ZAŠČITE

Tadeja Kosec Mikić, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V članku je povzeta teorija o korozijskih procesih, upoštevajoč termodinamiko in kinetiko. Seznanimo se z različnimi vrstami korozije ter različnimi zaščitami pred korozijskimi napadi. Korozijo lahko spremljamo na različne načine, ki jih opisujemo s poudarkom na elektrokemijskih metodah.

## Corrosion processes of corrosion mechanisms and its prevention

### ABSTRACT

In the article we define the corrosion theory based on thermodynamics and kinetics. There are many types of corrosion processes which we get known to as well as different types of corrosion prevention and control. We describe traditional and electrochemical techniques for monitoring and measuring corrosion process.

## 1 SPLOŠNO O KOROZIJI

Korozija je v določenem okolju proces neželenega napada na kovino <sup>(1)</sup>. To je pojav, pri kateri kovina postane lokalni člen, ki porablja sam sebe. Partnerska reakcija pri samoraztapljanju je sproščanje vodika, ki je favorizirana v kislem okolju, ter redukcija kisika, ki je favorizirana v bazičnem okolju <sup>(2)</sup>. Večina korozijskih procesov je po naravi elektrokemijska. Poznanje takšnih procesov in njihove kontrole je pomembno zaradi širokega področja uporabe kovin, ki so lahko izpostavljene različnim agresivnim medijem. Pojav korozije tako lahko škoduje avtomobilom, hišnim pripomočkom, stavbam, vodovodnim in centralnim napeljavam, ladjam, naftnim črpališčem in kemijskim tovarnam.

V splošnem je korozija tako zahrbtnen pojav, da jo lahko opazimo šele, ko so spremembe že vidne. Posledice korozije so:

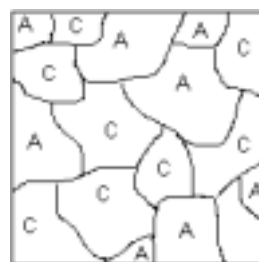
1. škoda pri tehnološkem procesu, strukturnih postavitvah in drugi opremi
2. posledična zaustavitev procesa med popravljanjem škode
3. tveganje zaradi možne poškodbe osebja
4. kontaminacija produkta
5. izguba produkta
6. slabša učinkovitost procesa
7. potrebe po novih postavitvah
8. neželena publiciteta
9. onesnaženje okolja
10. izguba strank

Tako je bila v zadnjih desetletjih velika pozornost usmerjena v razumevanje korozijskih procesov in v razvijanje novih preventivnih metod.

## 2 OSNOVE KOROZIJE

Večina kovin je v naravi v obliki sulfidov ali oksidov. Iz take oblike jih pretvorimo v kovine z veliko vložene energije. Zato je po zakonih termodinamike vračanje v stanje oksidov in sulfidov spontan proces. Tako je korozija večine materialov neizogiben proces, pri čemer pa je njegova hitrost pogosto majhna. Obstaja nekaj možnosti upočasnitve tovrstnih procesov.

Vsaka korozijska celica nekega materiala je v določenem trenutku sestavljena iz pet komponent: (1) anodne cone, (2) katodne cone, (3) električnega kontakta med obema conama, (4) prevodne raztopine in (5) katodnega reaktanta.

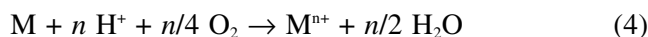
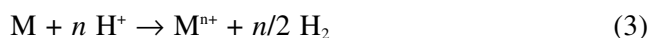
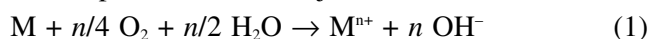


**Slika 1:** Lokalizirane anodne (A) in katodne cone (C) na površini kovine, prekrivane z elektrolitom. To je posnetek trenutnega stanja v dinamičnem procesu: katodne in anodne cone se spreminjajo po obliki, s časom in po poziciji

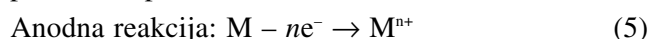
V kovini se lahko zaradi razlik v sestavi tvorijo številne mikrocelice z variacijami zaradi obremenitve materiala, z različnimi naravnimi zaščitnimi plastmi (npr. oksidi) ali drugimi zaščitnimi plastmi, s spremembami v ionski prevodnosti sestavi elektrolita, npr. različno prezračevanje.

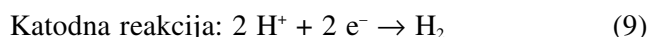
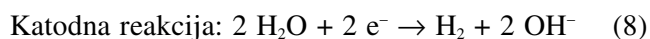
Elektrolit si predstavljamo kot raztopino, v kateri je kovina, in lahko teče po ceveh ali pa se pojavlja kot tanka kondenzirana ali adsorbirana plast na površini. Tu se bomo omejili na vodne raztopine.

Skupni korozijski proces je kemijska reakcija, ki je spontano raztapljanje kovine v različnih okoljih. To lahko opišemo na naslednji način:

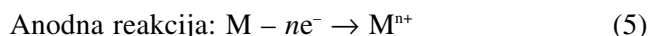


Vsaka reakcija je rezultat anodnega ali katodnega procesa na površini:





Korozijski proces, predstavljen v reakcijah od (1) do (4), je skupna reakcija anodne in katodne:



Ta poenostavitev kaže na nekatera dejstva:

1. Na anodi se kovina odtaplja in prehaja iz oksidacijskega stanja 0 v  $n^+$ ;  $\text{M}^{n+}$  je lahko preprost ali hidratiziran ion, ali pa bolj kompleksna topna ali netopna oblika.
2. Hitrost anodnega procesa se lahko znatno spremeni, če se  $\text{M}^{n+}$  tvori v raztopini ali če  $\text{M}^{n+}$  vstopa še v druge reakcije, kot je hidroliza.
3. En anodni proces (5) lahko spremlja več različnih katodnih reakcij (6)–(9).
4. Katodni proces lahko odloča o naravi korozijskih produktov, lokalno povečanje pH vodi do prekritja kovine z oksidno ali hidroksidno plastjo.
5. Korozijski produkti so lahko raztopljeni ioni ( $\text{M}^{n+}$ ), netopne oborine ( $\text{M}_2\text{O}_n$ ) in plini ( $\text{H}_2$ ).
6. Korozijski reaktanti so lahko trdni (M), raztopina ali raztopljeni ioni ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ).
7. Katodni proces je odvisen od množine katodnih reaktantov.
8. Katodni proces vpliva na sestavo elektrolita.
9. V teh predpostavkah smo zanemarili možne reakcije med korozijskimi produkti in reakcije med kovino in korozijskimi produkti.

Vse te ugotovitve kažejo na to, da je korozija v splošnem heterogen proces in da moramo, če je to le mogoče, identificirati elektrodne reakcije.

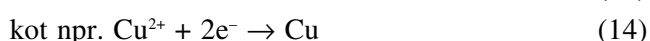
V zgornji razlagi smo kot možne katodne reaktante navedli le  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ . V posebnih sistemih pa se seveda lahko odvijajo tudi naslednje možne reakcije:

1. Znižanje oksidacijskega stanja kovinskega iona:



Posebno v raztopinah z veliko vsebnostjo kloridnih ionov, kjer se Cu(I) stabilizira v kloro kompleksu kot  $\text{CuCl}_2^-$ .

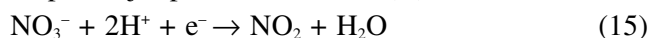
2. Elektrodepozicija kovine:



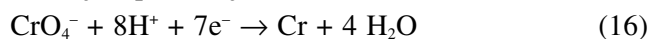
V raztopinah z raztopljenimi bakrovimi ioni lahko pride do elektrodepozicije bakra na površino železne

vodovodne napeljave (npr. pri centralnih napeljavah ali v ogrevalnih telesih za vodo).

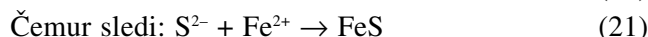
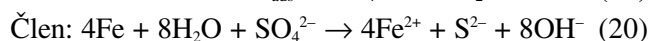
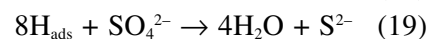
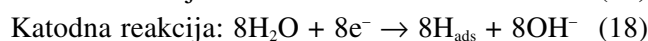
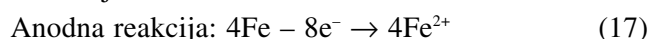
3. Redukcija oksidirajočih kislin in njenih ionov, posebej v primeru dušikove (V) kisline:



Redukcija kromata je eden od načinov zaustavitve korozije s pasivacijo:



4. Če pride do kontaminacije raztopine z mikrobiološkimi organizmi, imamo nov izvir katodnih reaktantov. V posodah, kjer se dalj časa zadržuje voda, lahko pride do rasti bakterij, ki reducirajo sulfate ("desulphovibrio desulphurican"), tako da tvorijo nevarne sulfide.



Korozijski člen lahko izvira iz lokalizirane razlike v sestavi elektrolita, kot npr. pH, raztopljen kisik, kovinski ioni, oksoanioni in razgradni produkti mikrobnih kontaminacij.

Korozijski proces je sestavljen iz številnih korakov. Vsak od teh lahko vpliva na hitrost poteka reakcije pod določenimi pogoji. To vse govori o kompleksni naravi korozijskega procesa.

## 2.1 Termodinamika

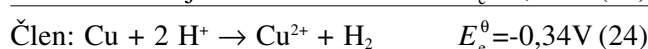
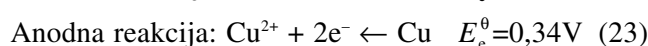
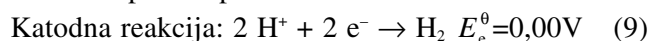
Pogoj, da je korozijska reakcija spontan proces, je, da je Gibsova prosta energija člena negativna  $\Delta G_{\text{člen}} < 0$ . Te spremembe so povezane z odgovarjajočimi ravnotežnimi potenciali:

$$\Delta G_{\text{člen}} = -nFE_{\text{člen}}^e < 0, \text{ to je} \quad (22)$$

$$E_{\text{člen}}^e > 0 \text{ in } E_e^c - E_e^A > 0$$

Katodna reakcija mora imeti bolj pozitiven ravnotežni potencial od ravnotežnega potenciala anodne reakcije.

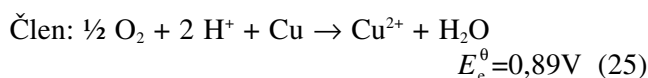
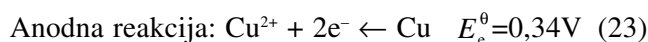
Pod standardnimi pogoji in upoštevajoč standardne elektrodne potenciale ima npr. raztapljanje bakra bolj pozitiven potencial kot reakcija za sporoščanje vodika, kar pomeni, da spontana korozija v neprezračevani, kisli raztopini ne poteče.



$$\Delta G_{\text{člen}} = + 66 \text{ kJ/mol Cu}$$

Če pa je kisli elektrolit pri pH = 0 nasičen s kisikom, je alternativna katodna reakcija redukcija kisika, kar pomeni da lahko korodira tudi baker.

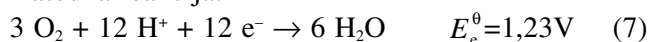
Katodna reakcija:



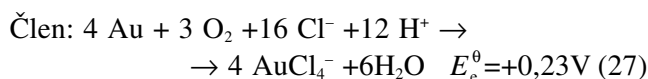
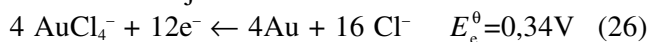
$$\Delta G_{\text{člen}} = -172 \text{ kJ/mol Cu}$$

Termodinamsko gledano lahko z anodnim raztapljanjem korodirajo le kovine, kjer je katodna reakcija tista z bolj pozitivnim ravnotežnim potencialom. Tako imajo žlahtne kovine dobro odpornost proti kovini. Z alternativno katodno reakcijo pa lahko korodiramo tudi zlato (v koncentrirani HCl):

Katodna reakcija:



Anodna reakcija:



$$\Delta G_{\text{člen}} = -22 \text{ kJ/mol Au}$$

Elektrokemijska vrsta upošteva idealizirane pogoje za zelo čiste kovine pri pH = 0, zato ne more upoštevati naslednjega:

1. prevleke, ki se lahko tvorijo na površini kovine
2. kompleksne reakcije, ki tvorijo OH<sup>-</sup> in H<sup>+</sup> ione, in niso upoštevane
3. vsi faktorji, ki vodijo proč od idealnosti, npr. aktivnostni koeficient ali prisotnost kompleksanta
4. vrednost elektrodnega potenciala kovine v trenutku, ko je potopljena v raztopino, je nedoločljiva zaradi odsotnosti oksidnih oblik.

Ko sta kovina in raztopina, v katero je potopljena kovina, v ravnotežju, izražamo ravnotežni elektrodni potencial kovine z Nernstovo enačbo:

$$E_e^M = E_e^\theta + (RT/nF) \ln a(\text{M}^{n+})/a(\text{M}) \quad (28)$$

Večanje aktivnosti kovinskih ionov spremeni elektrodni potencial k bolj pozitivnim vrednostim.

Ker elektrokemijska vrsta upošteva idealizirane pogoje za zelo čiste kovine pri strogih pogojih, so izdelali bolj praktično tabelo elektrodnih potencialov, imenovano galvanska vrsta. Ta je nastala s praktičnim opazovanjem kovin v nekem sistemu. Primer je npr. Al, ki ima zelo negativen standardni potencial, pa kljub temu kaže dobro korozijsko odpornost, saj lastnosti takemu sistemu daje plast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

V tabeli 2 je primer galvanske vrste za kovine in zlitine v morski vodi v primerjavi z elektrokemijsko vrsto (tabela 1).

**Tabela 1:** Elektrokemijska vrsta

Elektrodna reakcija	E <sub>e</sub> <sup>θ</sup> / V
Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Au	+1,50
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2Cl <sup>-</sup>	+1,36
2O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ↔ 2H <sub>2</sub> O	+1,23
Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Pt	+1,19
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Ag	+0,80
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2 Hg	+ 0,79
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Fe <sup>2+</sup>	+0,77
Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Cu	+0,52
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cu	+0,34
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub>	0,00
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Pb	-0,13
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Sn	-0,14
Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ni	-0,25
Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Co	-0,28
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cd	-0,40
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Fe	-0,44
Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Cr	-0,74
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Zn	-0,76
Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Mn	-1,18
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Al	-1,66
Ti <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Ti	-1,80
U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ U	-1,80
Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Be	-1,85
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Mg	-2,63
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Na	-2,71
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ca	-2,87
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ K	-2,92
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Li	-3,04

**Tabela 2:** Galvanska vrsta za kovine in zlitine v morski vodi

Najmanj korodira
platina
zlato
grafit
titan
srebro
Chlorimet 3 (62 % Ni, 18 % Cr, 18 % Mo) (pasiven)
Hastelloy C (pasiven)
18 % Cr-8 % Ni-3 % Mo jeklo (pasiven)
18 % Cr-8 % Ni jeklo (pasiven)
13 % Cr-Fe (pasiven)
Inconel (pasiven)
nikelj (pasiven)
Ag spajkalna zlitina
monel
baker-nikelj
bronze (Cu-Sn)
baker
medenine (Cu-Zn)
klorimet 2 (66 % Ni, 32 % Mo, 1 % Fe)
Hastelloy B (65 % Ni, 30 % Mo, 5 % Fe)
Hastelloy A (60 % Ni, 20 % Mo, 20 % Fe)
Inkonel (80 % Ni, 13 % Cr, 7 % Fe) (aktiven)
nikelj (aktiven)
kositer
železo
železo-kositrova spajkalna zlitina
Hastelloy C (62 % Ni, 18 % Mo, 15 % Mo) (aktiven)
18 % Cr-8 % Ni-3 % Mo jeklo (aktiven)
18 % Cr-8 % Ni jeklo (aktiven)
Ni-zaščita
13 % Cr-železo (aktiven)
surovo železo
jeklo ali železo
aluminij 24S-T
kadmij
aluminij 2S
cink
magnezijske zlitine
magnezij
močno korodira

## 2.2 Kinetika

Pourbaixov diagram je termodinamski graf odvisnosti redoks potenciala od pH za dano kovino pri standardnih pogojih. Diagram upošteva tako elektrokemijske kot kemijske enačbe in definira stabilnost elektrolita, kovine in izbranih komponent<sup>(3)</sup>.

Če bi upoštevali le Pourbaixove diagrame, bi prišli do sklepa, da večina kovin ni stabilna: večina jih reagira s kisikom, in veliko se jih raztaplja, pri čemer nastaja vodik. Na srečo kovine korodirajo sorazmerno počasi in iz tega je očitno, da na stabilnost kovine vpliva kinetika.

Korozija neke kovine je nereverzibilna in neravnotežna reakcija. Kovina privzame mešan potencial, ki je odvisen od termodinamike ter kinetike raztapljanja kovine ter katodnega procesa.



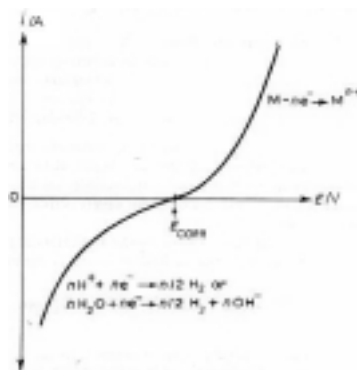
1. Reakcija gre v smeri kontinuirnega nastajanja  $M^{n+}$  in  $H_2$  pri stalni porabi  $H^+$ ; proces ni v ravnotežju.
2. Ni zadrževanja elektronov. Hitrost, s katero nastajajo elektroni pri raztapljanju kovine, je uravnotežena s hitrostjo porabe le-teh pri sproščanju vodika.
3.  $M^{n+}$  je elektrokemijsko ekvivalenten  $n/2 H_2$ .

Slika 3 prikazuje krivuljo I-E za kovino M v vodni raztopini elektrolita brez kisika. Katodni tok odgovarja sproščanju vodika, medtem ko anodni tok raztapljanju kovine pri potencialu odprtega kroga ali, če košček kovine vržemo v raztopino elektrolita, privzame kovina korozijski potencial  $E_{KOR}$ , tj. potencial, kjer sta si katodni in anodni tok enaka:

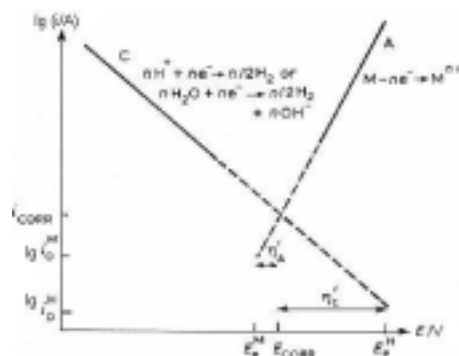
$$i_{M/M^{n+}} = i_{H^+/H_2} = i_{KOR} \quad (29)$$

$i_{KOR}$  je korozijski tok, po katerem določujemo hitrost korozije.

Korozijski potencial je torej mešan potencial, določen s kinetiko ter termodinamiko dveh prenosov elektronov v členih  $M/M^{n+}$  ter  $H^+/H_2$ . Če je napad splošen, potem površino kovine obravnavamo kot katodo in anodo. Če kovina ne korodira in jo



**Slika 2:** Tokovno-napetostna krivulja za kovino M, ki korodira v vodni, neoksidirajoči kislini brez raztopljenega kisika

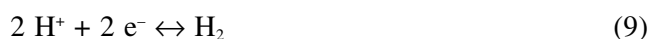


**Slika 3:**  $\lg |i|$ -E diagram za kovino M, ki korodira s sproščanjem vodika

potopimo v raztopino ionov  $M^{n+}$ , poteče le naslednja reakcija:



Pri tem je ravnotežni potencial  $E_e^M$  za člen  $M/M^{n+}$ . Če pa je nekorodirajoča kovina potopljena v kislno raztopino, nasičeno z vodikom, poteče reverzibilna reakcija, pri čemer je ravnotežni potencial  $E_e^H$ . Odgovorjajoča reakcija je:

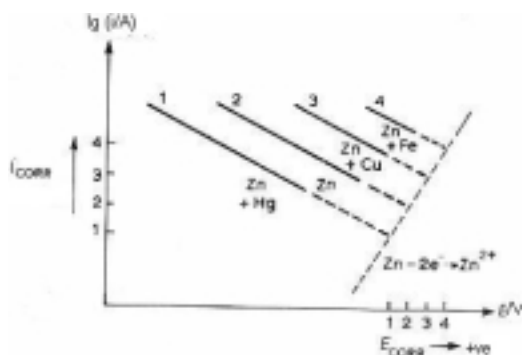


V praksi ima kovina neko srednjo vrednost korozijskega potenciala  $E_{KOR}$ .  $E_{KOR}$  in  $i_{KOR}$  se pojavita na presečišču linearne polarizacijske krivulje za raztapljanje kovine ter sproščanja vodika na semilogaritemski skali (slika 3).

Diagrami I-E so zelo preprosti polarizacijski diagrami, njihova uporabnost pa je v možnosti napovedi naslednjih korozijskih procesov:

1. vpliv anodnih in katodnih reakcij na korozijski proces
2. linearni del ("Tafel"-področje) na  $E$ - $\lg|i|$  označuje aktivacijsko kontrolo, ko prevladuje proces prenosa elektronov
3. dobimo Taflove koeficiente za anodni in katodni proces
4. skupna gonilna sila za korozijsko reakcijo je  $E_{\text{člen}} = E_e^C - E_e^A$
5. anodne in katodne polarizacije  $\eta'_A = E_{KOR} - E_e^A$  in  $\eta'_C = E_{KOR} - E_e^C$
6. izmenjalni tok za katodno in anodno reakcijo  $i_0^M$  in  $i_0^C$
7. korozijski potencial  $E_{KOR}$ .

Vidimo, da sta tako korozijski tok kot potencial odvisna od ravnotežnega potenciala za sproščanje vodika kot za raztapljanje kovine in tudi od kinetičnih parametrov: izmenjalnega toka in Taflovih koeficientov. S slike 4 je razviden učinek elektrodnega materiala (kovine) na izmenjalni tok za sproščanje vodika, ki je pri nekaterih kovinah precej velik (Cu in Fe).



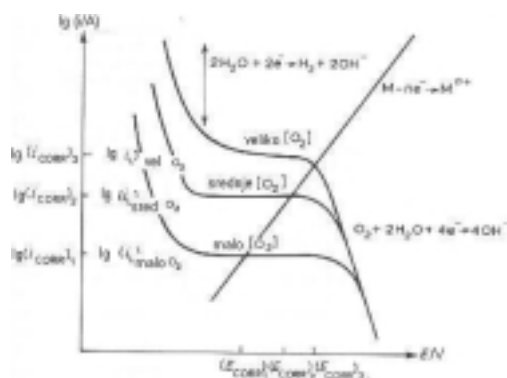
**Slika 4:** Lg  $|i|$  -  $E$  diagram prikazuje katodno kontrolo in vpliv nečistoč na raztapljanje cinka v kisli raztopini

Posledica visokega izmenjalnega toka  $i_0^H$  je večja hitrost korozije (npr. zlitine s cinkom in kovino, ki ima velik  $i_0^H$ ). Dodatek fosforja tako lahko nerjavnemu jeklu izboljša korozijske lastnosti.

Na hitrost korozije vpliva tudi pH v termodinamskem in kinetičnem pomenu.

Drugače pa poteka korozija v raztopinah, ki vsebujejo kisik, kar je v praksi pogostejše. Kako potem kisik vpliva na korozijo? Predvidimo dve možni situaciji:

1. Ko imamo velike zaloge kisika, da vzdržuje korozijski tok, bo situacija podobna kot pri vodik, le da bo sedaj katodna reakcija redukcija kisika. Korozijski potencial in tok sta tako določena s prerezom Taflovih premic za redukcijo kisika ter oksidacijo kovine. Ker pa je ravnotežni potencial za kisik bolj pozitiven od vodikovega za 1,23 V, je termodinamska gonilna sila za korozijo večja in zato lahko pričakujemo večjo hitrost korozije.
2. V večini primerov je koncentracija kisika v raztopini majhna. (V vodi, nasičeni z zrakom, je raztopljenega kisika okoli 40 mg/L pri 20 °C. Pri 5 °C se v morski vodi raztopi 10 mg kisika na liter.)



**Slika 5:** Krivulja Lg  $|i|$  -  $E$  za kovino, ki korodira v elektrolitu z malo raztopljenega kisika. Proces je kontroliran z masnim transportom. Povečana koncentracija kisika vpliva na višjo vrednost limitnega toka za kisik vse dotlej, dokler ni dosežena kritična točka ( $i_{KOR}$ ), ko katodna reakcija postane kontrolirana s prenosom elektronov. Katodna reakcija za redukcijo kisika:  $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4OH^-$ .

3. Korozijski tok je v tem primeru kontroliran z masnim transportom kisika k površini kovine. Korozijski potencial je prerez kisikovega platoja s Taflovo premico za raztapljanje kovine. Krivulja Lg  $|i|$  -  $E$  je prikazana na sliki 5.

V takih sistemih je hitrost korozije odvisna od masnega transporta, v sistemih, kjer se premika ali elektrolit ali kovina.

Kovina se v posebnih razmerah (pH, potencial, temperatura) lahko pasivira in zato ne raztaplja.

Ko kovino potopimo v oksidirajočo raztopino, lahko kljub ugodni termodinamiki opazimo, da korozija ne poteče. Ta pojav so opazovali že pred mnogo leti, ko so ugotovili, da se železo raztaplja v razredčeni, ne pa tudi v koncentrirani dušikovi kislini. V koncentrirani kislini se namreč tvori tanka plast neporoznega in netopnega oksida. Tvorbo zaščitne plasti na površini kovine imenujemo pasivacija.

Pasivacijo lahko opazujemo v elektrokemijskih eksperimentih. Slika 6 prikazuje krivuljo Lg  $|i|$  -  $E$ , dobljeno pri t. i. preizkusu "potential sweep". Pri nekem potencialu bo kovina začela oksidirati in se raztapljati. V aktivnem področju tok narašča s prenapetostjo, proti koncu naraščanja ima krivulja eksponentno obliko. Z naraščanjem potenciala dosežemo neko kritično vrednost, kjer hitrost raztapljanja strmo pade iz  $i_{krit}$  na  $i_{pas}$ . Pri tej vrednosti toka ostane do točke  $E_{trans}$ , ko elektroda postane transpasivna in tok zopet začne naraščati. Razloga za naraščanje toka sta naslednja:

1. sproščanje kisika
2. oksidacija zvrsti pasivne plasti.

Območje potenciala, kjer je tok nizek, imenujemo pasivno področje. Pasivacija se pojavi, če se v elektrolitu nahajajo take vrste ionov, ki tvorijo plast in s tem pasivirajo kovino. Znano je, da v pasivnem območju raste homogena pasivna plast debeline od 1 nm do 15 nm, narava plasti in mehanizem njene tvorbe pa nista popolnoma pojasnjena.



**Slika 6:** Krivulja Lg  $|i|$  -  $E$  za kovino, ki kaže klasično pasivnost

Najpreprostejši model bi lahko opisali na naslednji način: koncentracija  $M^{n+}$  ob elektrodi narašča in v določeni točki zadostuje, da se ob površini tvori tanka plast oborine iz produktov. Včasih pa pasivna plast nastane, še preden nastopi pasivacija. Kritični tok ustreza spremembam v sestavi plasti.

V pasivnem območju včasih nastopi pojav luknjičavosti z velikim porastom toka, čemur sledi propad pasivne plasti. Ta pojav opazujemo v raztopinah s halidnimi ioni.

Pojav luknjičave korozije postaja izrazitejši z večanjem koncentracije halidnih ionov. Luknjice se pojavljajo kot posledica transporta anionov skozi pasivno plast. Lokalna kislost lokalno raztopi pasivno plast.

### 3 TIPI KOROZIJE

#### Enakomerna korozija (*angl.* uniform corrosion)

Enakomerna korozija (sliki 7 in 8) označuje pojav, kjer pride do korozije po večji površini ali po večjem delu površine nekega materiala. S tanjšanjem pride do zloma. Ta vrsta korozije je najbolj razširjena.

Enakomerno korozijo lahko spremljamo z meritvami in jo vnaprej napovemo, tako da lahko preprečimo večje poškodbe. Enakomerno korozijo lahko opazimo že s prostim očesom, kontroliramo pa jo lahko na različne načine: s katodno zaščito, uporabo barvnih zaščit ali pa preprosto napovemo, do katere stopnje korozija lahko poteka. Ta vrsta korozije največkrat nastopi ob porušenju ustrezne zaščitne površine. Do površinske korozije pride, če uničimo polirano površino, če ranimo površino s kislimi čistili ali če pride do oksidacije površine. Tudi korozijsko



Slika 7: Prikaz enakomerne korozije <sup>(4)</sup>



Slika 8: Prikaz enakomerne korozije <sup>(4)</sup>

odporne zlitine in jekla lahko v korozivnem okolju spremenijo svoje, sicer dobre lastnosti, kar lahko povzroči bolj resne tipe korozijskih poškodb.

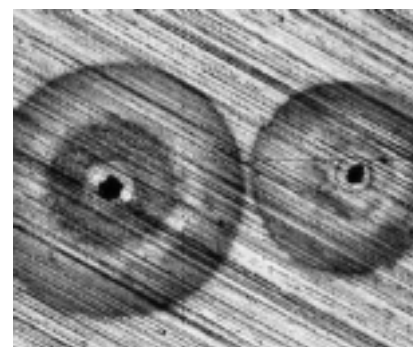
#### Jamičasta korozija (*angl.* pitting corrosion)

Jamičasta ali točkasta korozija (sliki 9 in 10) se od splošne razlikuje po tem, da je površina področja, kjer je prišlo do korozije, mnogo manjša od površine vzorca <sup>(5)</sup>. Pri jamičasti koroziji prihaja do večjih poškodb materiala, zato so mnoge raziskave usmerjene prav na to področje. To vrsto korozije je namreč težje odkriti, spremljati in napovedati. Jamičasta korozija lahko privzame različne oblike (slika 9).

Poleg lokalne obrabe materiala lahko ta vrsta korozije vodi do različnih zlomov ter do utrujanja materiala, napetostno korozijskega pokanja ter interkristalne korozije (tri od različnih vrst korozije).



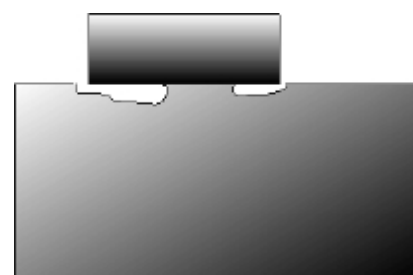
Slika 9: Prikaz jamičaste korozije <sup>(4)</sup>



Slika 10: Prikaz jamičaste korozije <sup>(4)</sup>

#### Korozija v špranji (*angl.* crevice corrosion)

Korozija v špranji (sliki 11 in 12) je posledica delovanja majhne prostornine medija v ozki špranji. Taka mirujoča okolja najdemo pri različnih vrstah spojev, pritrdilnih glavah, navojih...



Slika 11: Prikaz korozije v špranji <sup>(4)</sup>

Slika 12: Prikaz korozije v špranji <sup>(4)</sup>

Ker dostop kisika do takih predelov ni enak kot v drugih delih raztopine, katodna redukcija kisika v špranji ni možna, zato dobi le-tu anodni značaj. Mirovanje tekočine in znižanje pH vodi do visokokorozivskih razmer v špranji.

Najpogosteje nastopi tovrstna korozija zaradi različnih koncentracij raztopljenega kisika v špranji in okoliški raztopini, pri čemer nastane koncentracijski člen. Vlaga ima v špranji manjšo koncentracijo kisika kot tista na površini, zato postane špranja anoda, površina kovine v stiku z vlago pa postane katoda.

#### Galvanska korozija (angl. galvanic corrosion)

Galvanska korozija se pojavi, kadar se vzpostavi električni tok med dvema kovinskima komponentama, ki imata različno kemijsko sestavo in mikrostrukturo. Razlike v materialu se lahko pojavijo med procesom obdelave in so komaj opazne, npr. razlika med kaljenimi ploščicami in hladno obdelanimi vijaki.

Ko se tvori t. i. galvanski člen, ena od kovin postane anoda in korodira hitreje, katoda pa korodira počasneje, kot če bi bila v raztopini sama. Tovrstno korozijo namreč povzročata potencialna razlika med različnimi materiali. Prve eksperimente je konec osemnajstega stoletja naredil Luigi Galvani, ko je opazil, da mišice in živci žab ob stiku z bimetalom trznejo.

#### Erozijska korozija (angl. erosion corrosion)

Erozijska korozija je povečanje korozivne hitrosti pri nekem materialu zaradi gibanja korozivnega medija in površine kovine. Vsaka napaka pri obdelavi

Slika 13: Prikaz erozijske korozije <sup>(4)</sup>

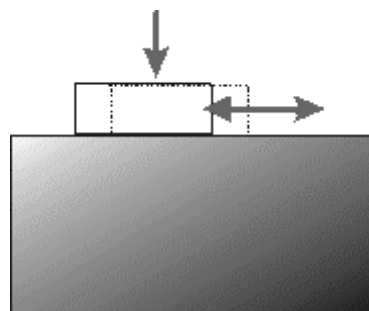
kovine, zaradi katere se poveča turbulenca tokov, povzročata erozijsko korozijo.

Pri tovrstni koroziji je izbira materiala zelo pomembna, prav tako njegova oblika. Material mora biti oblikovan tako (ali pa uporabljen v takih primerih), da ne povzročata velikih turbulenc, npr. erozijska korozija se zmanjša, če cisterno polnimo s curkom, ki je usmerjen v notranjost in ne na stene cisterne. Izogibati se moramo tudi abrazivnim delcem v tekočini, ki se premika, npr. s posedanjem ali filtracijo. Hitrost korozije lahko preprečimo z razplinjevanjem, inhibitorji, uporabo zaščitnih prevlek...

#### Freting-korozija (angl. fretting corrosion)

Freting-korozija je poškodba, ki nastopi na obrabljenih stičiščih površin. Poškodbo povzročata tako breme kot premikanje po površini. Največkrat najdemo tovrstno korozijo pri strojih in ležajih.

Najpogosteje pride do freting-korozije zaradi vibracij. Zaščitna plast na površini kovine se z drgnjenjem odstrani in izpostavi kovino korozivnim vplivom iz atmosfere.

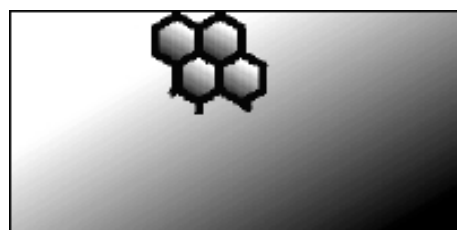
Slika 14: Prikaz freting-korozije <sup>(4)</sup>

#### Interkristalna korozija (angl. intergranular corrosion)

Interkristalna korozija se pojavi na mejah kristalnih zrn ali v njihovi neposredni bližini.

Ta oblika korozije je povezana s segregacijo nečistoč, ki se koncentrirajo ob mejah kristalnih zrn in s tem povzročajo tvorbo kristaliziranih produktov ob mejah.

Klasičen pojav tovrstne korozije opažamo pri jeklih, ki vsebujejo ogljik. Ogljik tvori s kromom karbid  $CrC_2$ , ki se izloča interkristalno. Zato je cona v

Slika 15: Prikaz interkristalne korozije <sup>(4)</sup>

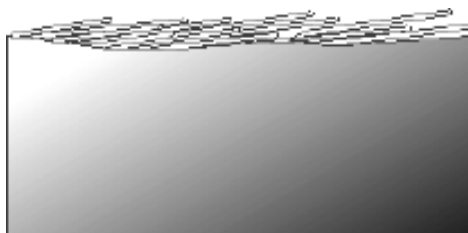


bližini kristalne meje osiromašena s kromom in ima zaradi tega slabšo korozijsko odpornost.

#### Luščenje (*angl. exfoliation*)

Luščenje je posebna oblika interkristalne korozije, povezana z visokoodpornimi aluminijevimi zlitinami.

Korozijski produkti, ki se tvorijo ob mejah kristalnih zrn, povzročajo silo med zrn, kar povzroča luščenje in dvigovanje plasti.



Slika 16: Prikaz luščenja <sup>(4)</sup>

#### Selektivno odtapljanje (*angl. dealloying or selective leaching*)

Selektivno odtapljanje je pojav, pri katerem se s korozijskim procesom en element iz zlitine hitreje odtaplja. Takšen pojav je razcinkanje pri medenini. Tu se tvori porozna struktura bakra. Cink pa se lahko odstranjuje s celotne površine ali pa le z nekaterih njenih delov. Raziskovalci še niso enotni o tem, ali gre pri tem procesu res za selektivno odtapljanje cinka iz bakrovih kristalnih rešetk ali pa za raztapljanje medenine, kjer cinkovi ioni ostajajo v raztopini, baker pa se ponovno izloči na elektrodo <sup>(6)</sup>.

#### Napetostnokorozijsko pokanje (*angl. stress corrosion cracking*)

Kadar je material pod stalno mehansko obremenitvijo izpostavljen korozijskemu mediju, pride do napetostnokorozijskega pokanja. Prihaja do krhkega loma, predvsem vzdolž kristalnih zrn <sup>(7)</sup>. Rezultat tega je povečana korozija in zmanjšana mehanska trdnost.

Napetostnokorozijsko pokanje spada med težje vrste korozijskih poškodb, saj težko zaznavamo fine razpoke, poškodbe pa ni možno vnaprej napovedati.

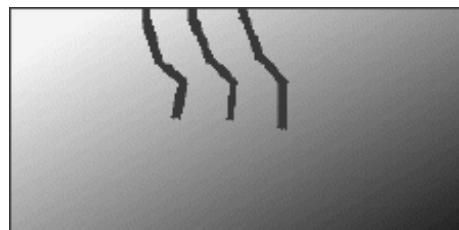


Slika 17: Napetostnokorozijsko pokanje <sup>(4)</sup>

#### Utrujenostna korozija (*angl. corrosion fatigue*)

Utrujenostna korozija je rezultat delovanja sile v korozivnem okolju. Tako utrujanje povzroči prelom pasivne plasti in s tem povečuje hitrost korozijskega procesa.

Nekateri materiali imajo slabše lastnosti v korozivnem mediju kot npr. na suhem zraku.



Slika 18: Utrujenostna korozija <sup>(4)</sup>

## 4 ZAŠČITA PRED KOROZIJO IN NJENA KONTROLA

Če hočemo preprečiti elektrokemijsko korozijo, moramo vplivati na enega od naslednjih faktorjev:

- na anodo, stik anoda-elektrolit ali anodno reakcijo
- na katodo, stik katoda-elektrolit ali katodno reakcijo
- na elektrolit
- na katodni reaktant, npr.  $H^+$ ,  $O_2$
- na električne kontakte.

Ni pa zmeraj preprosto definirati komponente korozijske celice.

Razvite so bile številne metode za kontrolo korozije. Te razdelimo po področjih: izbira materiala in oblike, sprememba elektrolita, sprememba elektrodnega potenciala in zaščita površine.

### 4.1 Izbira materiala in oblike

Marsikateri vrsti korozije se lahko izognemo ali pa jo vsaj omilimo s pravilno izbiro materiala in njegove oblike.

Poznanje lastnosti materiala bistveno vpliva na odločitev o namembnosti le-tega: aluminij v morskem okolju ima lastnost luščenja, medtem ko se zlitina 66 % Ni – 34 % Cu uporablja za tiste dele konstrukcij, kjer morska voda spreminja nivo.

### 4.2 Sprememba elektrolita

Ko je elektrolit šibka točka korozijskega procesa, se lahko odločamo med odstranitvijo korozivnih delcev ali pa z dodatkom inhibitorja.

### Odstranitev agresivnih ionov

1. Raztopljen kisik lahko odstranimo s preprihovanjem z dušikom, če pa imamo raztopino v posodi, dodamo hidrazin. Nekateri dodajajo tudi sulfid.
2. Kislo raztopino nevtraliziramo.
3. Soli odstranimo z ionsko izmenjavo ali reverzno osmozo.
4. Vlago odstranimo s silikagelom.
5. Lokalno vlažnost zmanjšamo s povišanjem temperature za 6-7 °C.
6. Odstranimo trdne delce za enakomerno prezračitev.

### Dodatek inhibitorjev

Inhibitorji so organski ali anorganski dodatki v majhnih koncentracijah, ki upočasnijo korozijski proces.

Inhibicija poteka na različne načine. Velika skupina inhibitorjev se adsorbira na površini kovine. Adsorpcija na kovini poteče v območju korozijskega potenciala, v katodni in anodni smeri pa upočasnijo reakcijo. Inhibitorji, kot so: aromatski ali alifatski amini, spojine z žveplom in karbonilnimi skupinami, mnoge fosforjeve, arzenove in antimonove skupine, vplivajo na reakcijo sproščanja vodika, npr. dodatek fosforja nekaterim jeklom zavre nastajanje vodika.

Druga skupina inhibitorjev spodbuja nastajanje pasivne plasti z izločanjem, najpogosteje karbonatne in fosfatne soli.

Inhibitorji redoks značaja pa imajo sposobnost pomakniti potencial površine v območje katodne ali anodne zaščite.

### 4.3 Sprememba elektrodnega potenciala

Potencial lahko zmanjšamo glede na korozijskega v območje imunosti – takrat govorimo o katodni zaščiti. Lahko pa ga dvignemo nad korozijski potencial v območje pasivnosti – govorimo o anodni zaščiti.

### Katodna zaščita

Osnovi princip tovrstne zaščite je preprost. S povečanjem katodnega toka se izognemo procesu raztapljanja kovine, pri čemer se mora korozijski potencial znižati. Katodna zaščita je široko uporabljena metoda za preventivno zaščito pred korozijo takih materialov, ki so v stiku z okoljem, ki je električno prevodno (zemlja, morska voda, površinske vode...)

Obstajata dve vrsti katodnih zaščit, in sicer metoda darujoče elektrode (sacrificial anode) in metoda vzbujenega toka (impressed current). Pri metodi darujoče anode vzpostavimo električno celico s pritrditvijo anod (Zn, Mg, Al) na izbrana mesta kovinske konstrukcije, materiala, ki ga želimo zaščititi.

Darujoča elektroda je tista, ki se raztaplja z določeno hitrostjo pri potencialu, ki je bolj negativen od potenciala kovine, ki jo hočemo zaščititi. S tem zagotavljamo stalen in zadosten tok za zaščito kovine. S tem načinom ščitijo trupe ladij, cevi vodovodnih napeljav, različne kable...

Pri metodi vzbujenega toka pa uporabljajo zunanji vir napetosti, tako da kovino, ki jo ščitimo, napajamo s tokom. Teoretično bi lahko dovajali toliko toka, da vzdržujemo potencial na termodinamskem potencialu kovine v določenem mediju. Pri tem je pomožna inertna elektroda, ki zagotavlja sklenjen krog elektronov, potopljena v isti korozivni medij.

### Anodna zaščita

Kovino anodno polariziramo tako, da formiramo pasivno plast, kjer je kovina zaščitena pred korozijskimi procesi. Če v območju pasivnega območja povečujemo potencial, ta ne vpliva na tok, dokler se pasivna plast ne poruši. Če torej potencial kovine lahko vzdržujemo v pasivnem območju, kjer je gostota toka zelo nizka, se izognemo korozijskim procesom.

Tako zaščitimo naslednje kovine: železo, nikelj, aluminij, titan, molibden, cirkonij, hafnij, niobij, v različnih elektrolitih, od kislih do bazičnih, kar je prednost anodne zaščite pred katodno.

Agresivni elektroliti zahtevajo specialne referenčne elektrode, trdne elektrode iz zlahtnejših kovin, kot npr. Ag/AgCl in Pt/Pt oksid.

Ena od prednosti anodne zaščite je, da jo lahko uporabimo na cenejšem materialu, namesto da uporabimo drago zlitino. V primeru napake pri dovajanju električnega toka pa je tovrstna zaščita slaba izbira. Material se lahko depasivira. Uporaba anodne zaščite v organskih medijih ni mogoča.

### 4.4 Zaščita površine

Z zaščito površine kovino ločimo od njenega okolja ali pa kontroliramo mikrookolje na njeni površini. Paleta možnih zaščit kovine je široka: od barv, organskih plasti, premazov, kovinskih zaščit do emajla.

Danes se tehnologija barvnih zaščit in uporabe naglo razvija. Z rastjo okoljske ozaveščenosti mnoge barvne osnove spreminjajo v tiste na osnovi vode, saj so ugotovili, da z uporabo barvnih zaščit vsako leto v okolje sprostimo 360000 ton hlapnih organskih komponent. Nevarne železove aditive je zamenjal titanov dioksid.

### Barvne prevleke

Barva je sestavljena iz barvne osnove, pigmenta in aditivov. Barvna osnova je tekoči del barve; ko se posuši in izhlapi, tvori trdno plast. Pigment je

suspendiran v barvni osnovi, to je tisti del barve, ki uravnava hitrost korozije, hitrost difuzije reaktantov skozi suho plast. Aditivi pospešujejo hitrost sušenja.

Barvno osnovo sušimo lahko na tri načine: z izhlapevanjem raztopine, s kemijsko spremembo – oksidacijo npr. firneža, ali s polimerizacijo z dodatnim reagentom, ki se doda barvi tik pred nanašanjem. Suha barva tako s pigmentom tvori zaščito pred vodo, kisikom in agresivnimi ioni, ki bi lahko prišli v stik s kovino.

Druga skupina pigmentov temelji na kromatnih ionih. Ti reagirajo z železovimi (III) ioni in tvorijo Cr/Fe oksid, ki je neprepustna prepreka.

Že 0,1 mm nanosa barve naj bi zagotavljal trajno zaščito kovine pred zrakom, vlago in agresivnim okoljem. Mnoge barve so neprepustne za kloridne, sulfatne in karbonatne ione, medtem ko je popolna zaščita pred kisikom in vodo skoraj nemogoča. Kisik in voda tako sčasoma uničita barvno zaščito, to pa omogoča katodno reakcijo.

### Plastične prevleke

Mnoge termoplastične in elastomerne prevleke danes uporabljamo v kombinaciji s cenejšim materialom, ki nam daje zahtevane lastnosti (trdnost, kovnost), plastika pa daje uspešno protikorozijsko zaščito. Zato so razvili široko paleto plastičnih mas, ki ponujajo različne zaščite v kislih, alkalnih in abrazivnih medijih.

Najpomembnejše pri nanosu plastičnih mas na kovinske materiale je enakomerno debela prevleka in trdna vez med kovino in plastiko. Plastično maso lahko nanašamo na površino na različne načine: z omakanjem, razprševanjem, nanašanjem s čopičem, raztezanjem...

Konkurenca med proizvajalci plastičnih prevlek ni nič manjša kot med tistimi, ki ponujajo barve. Plastične materiale, kot so najlon, polietilen, polivinilklorid, politetrafluoroetilen in poliuretan, prodajajo pod različnimi trgovskimi znamkami.

### Betonske prevleke

V gradbeni industriji potrebujejo velike količine jekla, ki držijo betonske konstrukcije. Beton je visokoalkalna okolica jekla, s čimer je inhibiran proces korozije s tvorbo pasivne plasti na jeklu. Če pa v beton penetrira voda, kisik in ogljikov dioksid, hidrokside zamenjajo karbonati, okolica postane bolj kislina in pasivna plast se poruši. Rjavenje povzroča nalom betona in tako se začne uničenje. Le-tega pospešujejo tudi kloridni ioni (betonske ceste...)

### Kovinske prevleke

Površinska zaščita s kovinskimi prevlekami pozna štiri osnovne principe: potapljanje predmeta v talino,

galvaniziranje, platiranje, difuzijo. Pred nanašanjem kovine moramo s površine kovine odstraniti umažanost in korozijske produkte in pri tem kontrolirati lastnosti kovine. Najpreprostejši način čiščenja je potapljanje v kopel acetona, trikloroetilena, tetraklorometana in benzena. Uporabljajo tudi alkalne kopeli ali kisle kopeli za odstranitev korozijskih produktov. Pri slednji lahko nastaja vodik, ki prehaja v pore nekaterih materialov, kot npr. visokotrdnega jekla, in spreminja lastnosti.

**Potapljanje predmeta v talino** iz raztaljene kovine uporabljajo le za kovine, ki so zelo odporne proti koroziji. Talino pripravljajo iz kovin, ki imajo nizko tališče: cink, kositer, aluminij. Kositrenje je v rabi za jekeno pločevino (bela prevleka na pločevinki), cinkanje za zaščito jekene pločevine pred atmosferskimi vplivi (pocinkana pločevina), svinčenje za predmete, ki morajo biti odporni proti žveplu.

**Galvaniziranje** je elektrokemijski postopek, pri katerem predmet obesimo kot katodo v galvansko kopel in skozi spustimo električni tok, ki povzroči nalaganje kovine na katodo. Prednosti galvaniziranja so: majhna poraba kovine, enakomerna debelina, trdnost prevleke, ekonomičnost in splošna uporabnost. Navadno uporabljajo več galvanskih prevlek hkrati.

Spodnje prevleke se dobro spojijo s predmetom, zgornje so protikorozijske ali dekorativne.

**Platiranje** je oblaganje kovine z drugo kovino z mehanskim postopkom. Na osnovno pločevino navaljajo zaščitno plast z močnimi pritiski, tako da se kovini med seboj zvarita in tvorita neločljivo celoto. Platirana pločevina zavzema v industriji vedno večji pomen. Osnovni material so legirana in nelegirana jekla, za oblogo pa uporabljajo različne kovine in zlitine (baker, nikelj, nerjavna jekla...).

**Difuzija** je nanos druge kovine ali zlitine v površinsko plast predmeta pri visoki temperaturi (v pečeh pri 1000 °C). Uporabljajo zaščito s kromom (termokromiranje), z aluminijem (alitiranje), s cinkom (šerardiranje).

**CVD- in PVD-postopki** (*angl.* chemical and physical vapour deposition) so kemijski in fizikalni postopki nanašanja iz parne faze.

Bistvo kemijskega postopka nanašanja je kemijska reakcija med izbranimi plini na vroči podlagi pri znižanem tlaku.

Za fizikalne postopke nanašanja pa je značilno, da vhodni material na različne načine uparimo in ga pri znižanem tlaku naneseemo na podlago. Nanos na podlago lahko izvajamo na dva načina: z naprševanjem ali naparevanjem.

## 5. SPREMLJANJE KOROZIJE IN MERJENJE

Korozijo lahko spremljamo na tri različne načine<sup>(2)</sup>. Čeprav je korozija elektrokemijski proces, se le ena od metod spremljanja korozije naslanja na elektrokemijski način.

### 5.1 Metoda izgubljanja mase (angl. Weight-Loss Method)

Pri tej metodi merimo hitrost korozije tako, da vzorec potopimo v medij, ki nas zanima, tj. raztopina z različnimi dodatki korozivnih ionov (klorid). Na določene intervale v dolgem časovnem obdobju (leto) merimo maso vzorca. Upoštevajoč, da razlika v masi pomeni izgubo kovine v raztopini, tj. korozija v najpreprostejšem smislu, to izgubo lahko pretvorimo v mol  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (hitrost) ali korozijski tok  $i / (\text{A cm}^{-2})$  iz enačbe  $i_{\text{KOR}}/nF = \text{hitrost} (\text{mol cm}^{-2})$ .

Ta metoda je med inženirji bolj sprejeta, saj jo smatrajo za bolj realno kot elektrokemijske metode, ker pomeni korozijo v dolgem časovnem obdobju.

Seveda pa se tovrstna metoda ne obnese, če želimo hitro dobiti informacijo o odpornosti nekega materiala proti korozijskim procesom. Res pa je tudi, da so nekatere vrste korozije tako zahrbtni, da bi je po tej metodi lahko niti zaznali ali pa bi jo označili za minimalno.

### 5.2 Elektrokemijske meritve

Vsi elektrokemijski preskusi za spremljanje korozijskih procesov upoštevajo osnovne modele elektrodne kinetike, ki opisuje korozijske procese. Elektrokemijske preskuse lahko razdelimo po naslednjih kategorijah:

- Potenciodinamske polarizacijske metode
- Linearna polarizacijska upornost (LPR)
- Elektrokemijska impendancijska spektroskopija (EIS)
- Elektrokemijski šum (EN)

### Osnove Taflovih meritev

S tovrstnimi meritvami lahko elektrokemik pridobi informacije, kot so hitrost korozije materiala in pasivacija. S to in podobnimi tehnikami pa ni mogoče razlikovati med različnimi vrstami korozije.

Taflove meritve spadajo med potenciodinamske, prikazane so kot odvisnost napetosti od logaritma toka ( $E - \lg I$ ). Tok, ki ga merimo, nastaja kot posledica kemijske reakcije materiala-elektrode v raztopini pri različnih napetostih. Hitrost spreminjanja napetosti pri tej tehniki je majhna, vnaprej postavljena vrednost programa SoftCorr je 0,1666 mV/s. Snemamo v območju  $\pm 250$  mV od potenciala odprtega kroga. Potencial odprtega kroga (angl. open circuit potential)

je tista vrednost potenciala, kjer doseže sistem ravnotežje brez zunanje napetosti. To je isti potencial kot korozijski potencial za neki material v dani raztopini.

Ko celica proizvaja električni tok, se potencial elektrode spremeni iz tiste vrednosti, ko tok ne teče ( $E_{\text{KOR}}$ ), na delovno vrednost  $E'$ , razliko pa imenujemo prenapetost  $\eta$ :

$$\eta = E' - E_{\text{KOR}} \quad (30)$$

Teoretične osnove Taflovih premic opisuje Butler-Volmerjeva enačba, ki se glasi:

$$I = I_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \} \quad (31)$$

kjer je  $I$  gostota toka,  $I_0$  izmenjalna gostota toka,  $f$  odgovarja  $zF/RT$ .

Ko je prenapetost zelo majhna, to je takrat, ko je  $f\eta < 1$ , lahko eksponente v enačbi 41 razvijemo v vrsto  $e^x = 1 + x + x^2 + \dots$ , iz česar dobimo:

$$I = I_0 \{ 1 + (1-\alpha)f\eta + \dots - (1-\alpha)f\eta + \dots \} \approx I_0 f\eta \quad (32)$$

Ta enačba nam pove, da je gostota toka proporcionalna prenapetosti, tako da se sistem pri majhnih vrednostih prenapetosti vede kot prevodnik po Ohmovem zakonu. Pri majhni pozitivni prenapetosti imamo anodni tok, pri majhnih negativni prenapetosti pa katodnega.

Če pa je prenapetost velika (v praksi večja od 0,12 V), pri čemer je elektroda anoda pri elektrolizi, je drugi eksponent v enačbi zelo majhen in ga lahko zanemarimo, potem je:

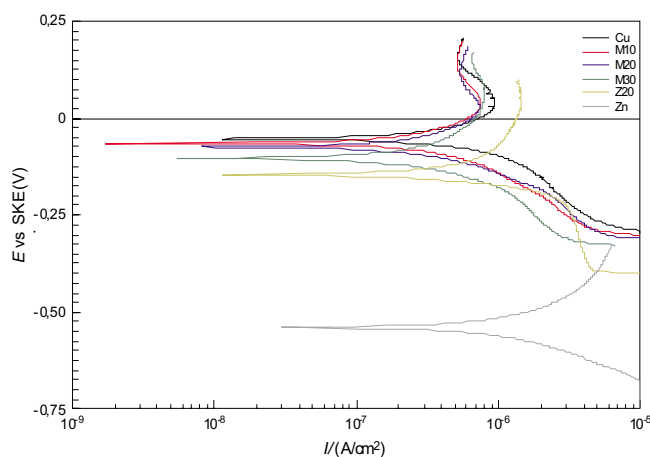
$$I = I_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad (33)$$

Enačbo lahko zapišemo v logaritemski obliki:

$$\ln I = \ln I_0 + (1-\alpha)f\eta \quad (34)$$

Ko pa je prenapetost velika in negativna, zanemarimo prvi eksponent v enačbi (31) ter dobimo:

$$I = -I_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (35)$$



**Slika 19:** Taflove krivulje za Cu, Cu-10Zn, Cu-20Zn, Cu-30Zn, Cu-40Zn ter Zn v tetraboratnem pufru pH 9,2

$$\ln(-I) = \ln I_0 - \alpha f \eta \quad (36)$$

Premica prenapetosti v odvisnosti od logaritma gostote toka se imenuje **Taflova premica**.

### Anodne potenciodinamske meritve

Pri potenciodinamskih meritvah študiramo širše potencialno področje. Vzorec počasi polariziramo v smeri bolj pozitivnih potencialov, začnemo pri potencialu nekaj 100 mV negativneje od korozijskega potenciala. Hitrosti spreminjanja potenciala s časom so pri teh meritvah manjše: 0,1–1 mV/s, meritve pa zaradi velikih sprememb v gostoti toka prikazujemo kot  $E(V) - \lg I$ .

Potenciodinamska krivulja je vir številnih informacij: z njo lahko določimo korozijski potencial, širino pasivnega območja, potencial preboja.

Pri potencialih, ki so bolj negativni od korozijskega, prevladuje katodna reakcija, pri pozitivnejših potencialih pa teče reakcija v smeri nastajanja oksidacijskih produktov. Tok se najprej do korozijskega potenciala zmanjšuje in na korozijskem potencialu pade na najnižjo vrednost. Tok se ponovno povečuje do kritičnega potenciala, kjer se hitro spreminjanje gostote toka ustavi. V delu, ki sledi, se gostota toka le malo spreminja z večanjem potenciala, zato to področje imenujemo pasivno območje. Pasivno območje je omejeno s potencialom preboja, kjer tok začne ponovno naraščati. Ob dodatku korozivnih ionov v raztopino bi se ožalo pasivno območje, pri čemer bi potencial preboja postajal bolj negativen.

### Linearna polarizacijska upornost

Enačba (32) v polni obliki je linearna aproksimacija Butler-Volmerjeve enačbe. Upoštevajoč Ohmov zakon, lahko enačbo preuredimo tako, da dobimo izraz za **polarizacijsko upornost,  $R_p$** :

$$R_p = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{zFI_0} \quad (37)$$

Polarizacijska upornost  $R_p$  je definirana kot upornost kovine proti oksidaciji pri neki napetosti. Od polarizacijske upornosti je odvisna tudi hitrost korozije. To lahko izračunamo s Taflovimi koeficienti.

Linearno aproksimacijo upoštevamo v območju  $\pm 20$  mV, pri čemer je polarizacijska upornost naklon krivulje  $\eta = f(I)$ .

Meritve linearne upornosti so hitre, zato to metodo uporabljamo za hitre eksperimente, kot je kvalitativna ocena inhibitorjev. Ker se potencial giblje okoli korozijskega, površine vzorca ne spremenimo, zato lahko na istem vzorcu opravimo tudi druge meritve. Ponavadi meritvam linearne upornosti sledijo meritve Taflovih krivulj, za njimi pa potenciodinamske meritve.

### Elektrokemijska impendancijska spektroskopija

Elektrokemijska impendancijska spektroskopija je dobra in natančna metoda za merjenje hitrosti korozije. Rezultati elektrokemijske impendancijske spektroskopije morajo biti interpretirani s stičnim modelom (*angl.* Model of the Interface), da z merjenjem upornosti prenosa elektronov in polarizacijske upornosti dobimo podatke o hitrosti korozije.

Pri tej tehniki lahko uporabimo majhne amplitudne signale, ne da bi pri tem spremenili lastnosti, ki jih merimo. Ponavadi uporabimo amplitudni signal, napetosti med 5 mV in 50 mV v področju frekvenc od 0,001 Hz do 100 000 Hz.

Meritev obsega realno (upornost) in imaginarno (kapacitance) komponento impendancijskega odziva nekega sistema. Uporabnik mora vnesti parametre za izračun spektra. Program potem prilagaja parametre tako, da krivulja čim bolj prekriva originalni spekter. Iz meritve lahko dobimo podatke o debelini prevleke in koroziji materiala pod njo.

### Elektrokemijski šum

Meritev elektrokemijskega šuma je privlačna tehnika, saj nima direktnega stika z vzorcem. Uporabljajo jo med drugim pri detekciji korozije v aeronavtiki. Spremljamo fluktuacije v potencialu ali toku korodirajočega materiala.

Razvoj tehnike je bil odvisen od razvoja dovolj občutljive opreme, tako da lahko najmanjše oscilacije prevedemo v kemijski šum. Prav zato je ta tehnika tako potrebna, zlasti pri odkrivanju zahrbtnejših vrst korozije, kot so točkovna korozija, napetostno-korozijsko utrujanje, erozijska korozija, luščenje. Nobena druga tehnika ni dovolj občutljiva tako kot elektrokemijski šum.

### 5.3 Druge metode

Potrebe po razvijanju novih metod za merjenje korozije na dolgi rok in notranje, nevarnejše vrste korozije ostajajo, čeprav merjenje hitrosti korozije poteka že celo stoletje, elektrokemijsko merjenje pa pol stoletja <sup>(2)</sup>.

Z omenjenimi metodami smo dobili podatke o hitrosti korozije na večji površini materiala. Korozija v realnem svetu pa je pogosto lokalna, omejena na veliko manjše površine. Zato je potreba po sondah, ki bi merile lokalno ne samo hitrost korozije, vendar tudi mehanske lastnosti, toliko večja.

## 6 SKLEP

Poznanje korozijskih procesov in njihove kontrole je velikega pomena, saj je področje uporabe kovin zelo široko. Kovine so v agresivnem okolju izpostav-

ljene korozijskem propadanju. Po naravi je korozija kovine elektrokemijski proces, ki je odvisen tako od termodinamike kemijske reakcije kot tudi njene kinetike. Kovina lahko propada na različne načine, prav tako pa je širok spekter možnih zaščit pred korozijo. Tej se lahko izognemo s primerno izbiro materiala, s spremembo korozivnega okolja, elektrodnega materiala ter z različnimi vrstami zaščite površine.

Korozijo spremljamo na več različnih načinov. Metoda izgubljanje mase je merjenje korozije v daljšem časovnem obdobju. Splošno razširjene pa so različne elektrokemijske tehnike, ki skupaj s površinsko analizo dajejo kvalitetno informacijo o vedenju kovin v določenem okolju.

## 7 Literatura

<sup>1</sup>Pletcher, D., Walsh, F. C.; Industrial electrochemistry, 2. izdaja, Chapman and Hall, New York, 1990

<sup>2</sup>Bockris, J. O'M, Reddy, A. K. N; Modern Electrochemistry, volume 2B, Electroics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, 2. izdaja, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000

<sup>3</sup>Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, 2. izdaja, NACE, Houston, 1974

<sup>4</sup>www.corrosion-doctors.org

<sup>5</sup>Marcus, P.; Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2. izdaja, Marcel Dekker, New York, 2002

<sup>6</sup>Morales, J., Fernandez, G. T., Esparza, P., Gonzalez, S., Salvarezza, R. C. and Arvia, A. J.; A comparative study on the passivation and localized corrosion of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\alpha+\beta$  brass in borate buffer solutions containing sodium chloride-I. Electrochemical data, *Corr. Sci.*, 37 (1995), 211-229

<sup>7</sup>Mansfeld, Bertocci; Electrochemical corrosion testing, ASTM, Philadelphia, 1981

<sup>8</sup>Trethewey, K. R., Chamberlain, J.; Corrosion, Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, New York, 1990

<sup>9</sup>Uhlig, H. h., Winston Revie, R.; Corrosion and Corrosion Control, 3. izdaja, John Wiley & Sons, New York, 1985

<sup>10</sup>Schwabe, K.; Problems of corrosion research with electrochemical methods, *J. of Electroanal. Chem.*, 100 (1979), 927-937

<sup>11</sup>Marcus, P.; Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2. izdaja, Marcel Dekker, New York, 2002

# RÖNTGEN V LJUBLJANI

Stanislav Južnič,<sup>1</sup> Tanja Žigon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, ZDA, <sup>2</sup>Univerza v Ljubljani, Filozofska fakulteta, Ljubljana

## POVZETEK

Kranjski prispevek k zgodnji moderni znanosti je temelj naših sodobnih dosežkov. Zgodnji uspehi kranjskih fizikov so ustvarili ozračje, v katerem so lahko Röntgenova odkritja sproti predstavljali ljubljanskim bralcem. Na videz presenetljivo so Ljubljancem X-žarke najprej predstavili v nemščini. Sodobno ljubljansko eksperimentalno raziskovanje rentgenskih žarkov je začel profesor Sirk, njegovi učenci in njihovi nasledniki pa to tradicijo gojijo še danes.

Gljučne besede: Ljubljana, Röntgen, kirurgija, X-žarki, PIXE

## Röntgen in Ljubljana

### ABSTRACT

The Carniolan contribution to the early modern science was presented as the foundation of modern Slovene scientific success. Carniolans actively participated in the very first vacuum experiments. Accumulated knowledge enabled the rise of a great Carniolan scientist. Hallerstein was involved in the very first introduction of the vacuum pump to the Emperor at Beijing, and his younger neighbor Vega developed the research of the gunpowder explosion in piece in analogy with the high pressure vessel of steam engine. Their publications stimulated other Carniolans to follow the new technologies all over the world. It's therefore no wonder that Ljubljane press reported so quickly about the Röntgen discovery of X-rays. That was the beginning of eighty years of success culminating after the introduction of the new PIXE methods at Jožef Stefan Institute almost immediately after its invention in 1970s.

The reception of Röntgen's discovery in Habsburg monarchy and especially in Carniola is discussed. The first public notices of the new rays in Vienna and Ljubljana are mentioned. The early popular Ljubljane writings in Slovene and German language are brought to attention. Röntgen's discovery was so amazingly popular, that we noticed just a short delay between publications in the metropolis Vienna and the provincial capital Ljubljana. This is the very first study of the German Ljubljane articles in scientific context.

The contributions to the early X-rays research in Vienna were presented, especially the opinions of the most eminent physicists of the day, Ludwig Boltzmann. In the next stage, the local professors of physics discussed the news, among them Boltzmann's former Graz University collaborator Dr. Simon Šubic (1830-1903), and Boltzmann's student Dr. Fran Čadež (1882-1945).

Finally, Ljubljane made some original X-rays research. Their leader was Hugo Sirk from Graz, the contractual ordinary professor of physics at the University of Ljubljana between 1928 and 1934. He was the very first university professor of physics in Carniola and one of the most important researchers of the radioactivity and X-rays in Habsburg monarchy. The connection among the early and the recent Ljubljane research of X-rays was claimed.

Key Words: Ljubljana, Röntgen, X-rays, Surgery, PIXE

## 1 UVOD

Od 4. do 8. 6. 2004 bomo v Portorožu gostili jubilejno deseto srečanje o Razvoju in uporabi metode

protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE – Particle (Proton) Induced X-ray Emission). Pomembna konferenca se zdi pravšnja priložnost za opis prvih razprav o rentgenskih žarkih v Ljubljani.

7. 5. 1895 je Lenard iz Bonna poslal Röntgenu naročeno cev, ki jo je izdelal steklopihač Müller-Unkel iz Braunschweiga. Stekljena cev je imela "antikatodo" iz 0,005 mm debelega aluminija, ki je prepuščala "katodne žarke". Pozneje se je izkazalo, da je bil lahki aluminij v resnici najslabša izbira za poskuse z rentgenskimi žarki. Röntgen je 28. 12. 1895 naštel kar tri različne izpraznjene cevi, s katerimi je bilo mogoče opazovati nove žarke. O aparatu, ki ga je dejansko uporabil ob odkritju 8. 11. 1895, imamo različna pričevanja, obarvana tudi z različnimi interesi glede Lenardove prioritete.<sup>1</sup>

Röntgen je uporabljal veliki Ruhmkorffov indukcijski aparat podjetja Ernecke iz Berlina. Cev je pokril s tankim počrtnjenim prilegajočim se kartonom. V zatemnjenem prostoru je opazil fluorescenco tudi z razdalje 2 m na papirnatem zaslonu, pobarvanem z barijevim platinocianidom, ki ga je postavil blizu cevi. Fotografski posnetki so mu sprva rabili le za potrditev opazovanih fluorescenc. Že leta 1895 je med drugim fotografiral tudi kosti ženine roke z lepo vidnim poročnim prstanom in nehomogenosti v kosu kovine, kar je že naslednje leto odprlo široka področja uporabe.

Röntgen je ob kopijah svoje prve razprave o odkritju 28. 12. 1895 pošiljal znanim raziskovalcem tudi rentgenske fotografije, saj je bil navdušen fotoamater. Uporaba fotografije je vzbujala občutek, da so novi žarki valovanje. Röntgen je ugotavljal, da novi žarki niso enaki katodnim, saj električni naboji nanje ne vplivajo. Prav tako niso UV-svetloba, saj se ne uklanjajo, se nepravilno odbijajo, jih ni mogoče polarizirati, njihova absorpcija pa je odvisna od gostote telesa.<sup>2</sup>

## 2 LJUBLJANČANI O RÖNTGENU V NEMŠKEM JEZIKU

Razvoj nove znanosti je v Hallersteinovem in Vegovem času omogočil poznejšim kranjskim raziskovalcem hitro sprejemanje novih odkritij. Zato ni presenetljivo, da so v Ljubljani pisali o X-žarkih nemudoma po Röntgenovem odkritju. Najprej so

<sup>1</sup> Glasser, 1959, 3.

<sup>2</sup> Wilhelm Conrad Röntgen (\* 1845; † 1923), 1898, 10.



Slika 1: Prvo ljubljansko poročilo o novih žarkih (*Laibacher Zeitung*, 15. 1. 1896. Tagesneuigkeiten. Professor Röntgen bei Kaiser Wilhelm. Št. 11: 84-85)

poročali v nemških časopisih, predvsem v *Laibacher Zeitung*, šele pozneje v slovenskih. Zato smo se za to priložnost prvič v zgodovini lotili študija o nemško pisanih ljubljanskih znanstvenih razpravah. Za marsikaterega bralca bo precejšnje presenečenje, ko se bo spomnil, da je bila naša prestolnica pred dobrim stoletjem še dvojezično mesto. Zgodnje poljudno pisanje o X-žarkih ima zato še dodaten čar.

Röntgenova iznajdba je zelo hitro našla uporabo zunaj fizike. Na prvi dan novega leta 1896 je dunajski profesor fizike Franz Serafin Exner (1849-1926) sprejel razpravo svojega nekdanjega sošolca Röntgena. Obvestil je sodelavca, praškega profesorja fizike Ernsta Lechera (1856-1926), sina urednika *Die Wiener Presse*, kjer so objavili novico že v nedeljski številki 5. 1. 1896. Franzov brat, fiziolog Sigmund Exner, je 16. 1. 1896 objavil odkritje v dunajskem medicinskem časopisu.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Wien. Klin. Wschr. (Glasser, 1959, 177, 185).

<sup>4</sup> Johann Puluj (\* 1845; † 1918).

Boltzmann je komentiral Röntgenovo odkritje 15. 1. 1896 in 22. 9. 1899; Kelvin je pristavil svoj lonček 12. 2. 1896 in skupaj z drugimi Britanci so sprva podprli Röntgenovo teorijo o longitudinalnem valovanju etra. Vendar se je že 25. 2. 1896 premislil, za njim pa je še J. J. Thomson na predavanju 10. 6. 1896 dal prednost transversalnemu valovanju in rentgenskim žarkom kot kratkovalovni UV-svetlobi.

Puluj<sup>4</sup> je v zlati Pragi prav tako zavračal Röntgenovo neutemeljeno hipotezo o longitudinalnih žarkih. Vendar jo je šele Anglež Charles Glover Barkla (1877-1944) ovrgel s polarizacijo rentgenskih žarkov leta 1904 in trinajst let pozneje pobral Nobelovo nagrado iz fizike. Puluj je imel svoj laboratorij, v katerem je januarja 1896 posnel mnogo rentgenskih fotografij za zdravnike in kirurge. K njemu so hodili na rentgensko slikanje celo pacienti iz razmeroma oddaljenega Kölna.

12. 1. 1896 je bil Röntgen povabljen v Berlin. Cesar Wilhelm II si je dal pokazati številne poskuse in je slavnemu obiskovalcu osebno pritrdil Prusko kronsko odlikovanje drugega reda na prsi. Seveda pa je bil Röntgen možakar, ki se mu svoje čase ni posrečilo niti maturirati in je zato moral študirati v Zürichu, saj so mu bila vrata vseh nemških in avstrijskih univerz



Slika 2: Prve uporabe rentgenskih žarkov v kirurgiji (*Laibacher Zeitung*, 23. 1. 1896. Tagesneuigkeiten. Die Röntgen'sche Erfindung. Št. 18: 136-137)



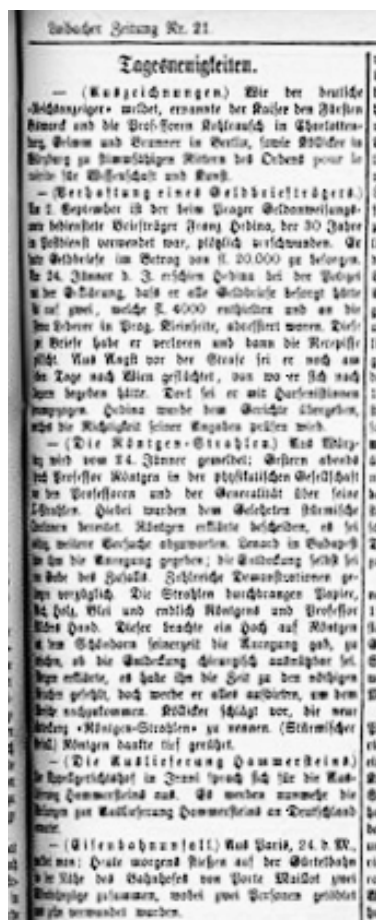
neprodušno zaprta. Vendar je bila huda kri že mimo in Röntgen je podaril cesarju petindvajset lastoročno razvitih fotografij, kot je natančno poročal Berliner Localanzeiger. Le nekaj dni pozneje, 15. 1. 1896, je bila novica objavljena v Laibacher Zeitung s podrobnimi opisi pogovorov Röntgena brez mature in njegovega berlinskega cesarja.

Ljubljanci so le teden dni za Dunajčani lahko brali o uporabi rentgenskih žarkov v medicini. 23. 1. 1896 je Laibacher Zeitung pisal o dveh operacijah profesorja našega rodu, Moseticha. Uporabljal je X-žarke za snemanje lege izstrelka v telesu in prelomljenega dela noge lepe mlade dame.

27. 1. 1896 so Ljubljanci objavili Lenardovo poročilo iz Budimpešte. Lenardova nacistična kariera je še čakala prihodnost, vendar je že tedaj omalovažujoče opisal Röntgenovo odkritje kot slučajen uspeh srečnega tekmeča na področju, ki ga sam sicer obvladuje do popolnosti. Preizkušal je prepustnost novih žarkov skozi papir, les in človeško roko. Konec meseca so Ljubljanci povzeli po dunajskem Neue Freie Presse poročilo Reusserja z dunajske klinike. Reussner je uspešno diagnosticiral ledvični kamen zaradi njegove neprepustnosti za rentgenske žarke. Naslednji dan je Laibacher Zeitung poročal o

snemanju z X-žarki za iskanje izstrelka, ki ga je imel možakar v roki polnih štirinajst let. 3. 2. 1896 so poročali o predavanju profesorja fizike Perneteta z dunajske politehnike. Pred štirimi dnevi je imel dvesto petdeset poslušalcev mednarodnih dni kliničnih zdravnikov. Zaslovel je s poskusnimi rentgenskimi posnetki deške roke. Röntgen je bil tisti čas na znanstvenem obisku v Zürichu in je Pernetu poslal telegam s prisrčnimi čestitkami.

Armada je prav tako hitro sprejela Röntgenovo odkritje kot zdravniki sami, na katere je odkritelj najbolj računal. 7. 2. 1896 so uporabili Röntgenove žarke za preverjanje kvalitete zlitin v cevah in kroglih. Mesec dni pozneje so Ljubljanci brali o vsebini bombe, ki so jo rentgenizirali v pariškem mestnem laboratoriju. Pri tem niso omenili zakoncev Curie, ki sta bila poročena komaj pol leta in sta gotovo sodelovala pri poskusih kot vodilna strokovnjaka v vlemestu. 27. 3. 1896 so v dveh minutah posneli iglo v desni roki soproge dunajskega vojnega ministra in nemudoma rešili bolečin znamenito damo. To je bila doba prvih šivalnih strojev in marsikatera nepredvidna gospodinja ni uporabila pravih varnostnih ukrepov. Ludwig Boltzmann je lastoročno izdelal šivalni stroj za svojo ženo, modrooko Jetti slovenskega rodu.



Slika 3: Lenard o Röntgenovem odkritju (*Laibacher Zeitung*, 27. 1. 1896. Tagesneuigkeiten. Die Röntgen Strahlen. Št. 21: 161)



Slika 4: Slikanje sečnega kamna z rentgenskimi žarki (*Laibacher Zeitung*, 31. 1. 1896. Tagesneuigkeiten. Diagnose mit Hilfe von Röntgen'schen Strahlen. Št. 25: 191)

**Tagesneuigkeiten.**

— (Trauerfeier.) Am 30. d. M., dem Todestage während des Kronprinzgen Geyzergags Kubel), man in Kaisergrat bei den PP. Kapuzinern in Wien schon im frühen Morgen hell erstrahlte; um den Sarg bei höchstschönen Händen hoch überhoben, zu führen in feiner verhängter Heiligkeit. In der Kapuziner-Kirche nach dem Vermittlung über hille Verlesungen gelesen, dann ein höchstreich anhängliches Gebet am Beisitzenden. Um 7 Uhr hoch sehr Sr. Majestät der Kaiser an der Kapuziner-Kirche und wurde vom Beisitzenden P. Titus Gombocz mit dem Beisitzenden P. Josef Wolf nach christlicher Weise Begräbnis in die Gruft geführt, wo höchstschöne helle Sonne am Morgen während des Kronprinzgen Geyzergags Kubel) in diesem Gebete verstarb. — In Teich bei am 30. d. M. vormittags in der Mariahilf-Kirche die für Trauerfeier hielt. — In Hofburg fand in der Hofkapelle der Kaiser Hofburg eine hille Messe statt, welcher die Hofbeamten unter Führung des Hofkapellmeisters Gombocz beiwohnten.

— (Vorbereitungen zur Kaiserkrönung.) In Kaiser Hofburg befindet sich Hofkapelle über die jetzigen Vorbereitungen, welche befehlt für die im Mai stattfindende Krönungsfeier getroffen werden. So wird auf dem Hofkapellhof ein prächtiger Kaiserpalast im Geiste des fünfzehnten Jahrhunderts gebaut. Nicht werden auch vier Hofkapellen, ein Hofkapell, ein Hofkapell und hundert Hofkapellen, sowie 22 Hofkapellen und Hofkapellen unter Führung des Hofkapellmeisters Gombocz beiwohnten werden.

— (Röntgen und die Chirurgie.) Im Hofkapellhof befindet sich Hofkapelle, welche befehlt für die im Mai stattfindende Krönungsfeier getroffen werden. So wird auf dem Hofkapellhof ein prächtiger Kaiserpalast im Geiste des fünfzehnten Jahrhunderts gebaut. Nicht werden auch vier Hofkapellen, ein Hofkapell, ein Hofkapell und hundert Hofkapellen, sowie 22 Hofkapellen und Hofkapellen unter Führung des Hofkapellmeisters Gombocz beiwohnten werden.

Slika 5: Kirurgija roke po slikanju z rentgenom (Laibacher Zeitung. 1. 2. 1896. Tagesneuigkeiten. Röntgen und die Chirurgie. Št. 26: 196).

3. Februar 1896

**Tagesneuigkeiten.**

— (Gefahren der Kaiserkrönung.) In Hofburg befindet sich Hofkapelle über die jetzigen Vorbereitungen, welche befehlt für die im Mai stattfindende Krönungsfeier getroffen werden. So wird auf dem Hofkapellhof ein prächtiger Kaiserpalast im Geiste des fünfzehnten Jahrhunderts gebaut. Nicht werden auch vier Hofkapellen, ein Hofkapell, ein Hofkapell und hundert Hofkapellen, sowie 22 Hofkapellen und Hofkapellen unter Führung des Hofkapellmeisters Gombocz beiwohnten werden.

— (Röntgen und die Chirurgie.) Im Hofkapellhof befindet sich Hofkapelle, welche befehlt für die im Mai stattfindende Krönungsfeier getroffen werden. So wird auf dem Hofkapellhof ein prächtiger Kaiserpalast im Geiste des fünfzehnten Jahrhunderts gebaut. Nicht werden auch vier Hofkapellen, ein Hofkapell, ein Hofkapell und hundert Hofkapellen, sowie 22 Hofkapellen und Hofkapellen unter Führung des Hofkapellmeisters Gombocz beiwohnten werden.

Slika 6: Pernetovi poskusi z X-žarki (Laibacher Zeitung. 3. 2. 1896. Tagesneuigkeiten. Die Röntgen-Strahlen. Št. 27: 206-207)

**Tagesneuigkeiten.**

— (Die Röntgen'schen Strahlen.) Bei einer Mittheilung des «Armeblatt» werden demnach eingehende Versuche behufs Constatirung der Verwerthbarkeit der Röntgen'schen Strahlen zur Untersuchung der Homogenität von Geschütz- und Geschossgüssen unter der Leitung von Fachmännern begonnen werden.

— (Defakomben von Dachsen) sind, wie es Rom gemeldet wird, diesertage für die afrikanische Truppen in Bologna geopfert worden. Die dortige französische Conservenfabrik hat nämlich den Auftrag erhalten, 16.000 Dachsen zu schlachten, damit bis zum 1. April 10 Millionen Dachsen mit Fleischconserven für die Soldaten in Cythraa fertiggestellt werden.

— (Für Blinde.) Der «Russkaja Wjedomost» folgt hiet, wie der «Telegraph» meldet, auf dem Kaiserlichen «Congress zur Förderung der technischen Bildung» Dr. Boishevski einen Vortrag über die Verboilerung seiner vor einigen Jahren erfundenen Ophthalmoskop. Mit dessen Hilfe sollen Blinde Vorstellungen empfinden können, welche ihnen das Sehen gewährt würde. Die Erfindung bedarf jedoch noch sehr weiten Entwicklung.

— (Sturm.) Während eines Sturmes auf der Schwarzen Meere riß das Schiff «Petersburg» der russischen Flotte vom Anker los. Zwei auf dem Schiff befindliche Frauen ertranken.

Slika 7: Rentgenski posnetki topovskih cevi in krogel (Laibacher Zeitung. 7. 2. 1896. Tagesneuigkeiten. Die Röntgen'schen Strahlen. Št. 31: 238)

311

— (Die Röntgen'schen Strahlen.) Bei einer Mittheilung des «Armeblatt» werden demnach eingehende Versuche behufs Constatirung der Verwerthbarkeit der Röntgen'schen Strahlen zur Untersuchung der Homogenität von Geschütz- und Geschossgüssen unter der Leitung von Fachmännern begonnen werden.

— (Defakomben von Dachsen) sind, wie es Rom gemeldet wird, diesertage für die afrikanische Truppen in Bologna geopfert worden. Die dortige französische Conservenfabrik hat nämlich den Auftrag erhalten, 16.000 Dachsen zu schlachten, damit bis zum 1. April 10 Millionen Dachsen mit Fleischconserven für die Soldaten in Cythraa fertiggestellt werden.

— (Für Blinde.) Der «Russkaja Wjedomost» folgt hiet, wie der «Telegraph» meldet, auf dem Kaiserlichen «Congress zur Förderung der technischen Bildung» Dr. Boishevski einen Vortrag über die Verboilerung seiner vor einigen Jahren erfundenen Ophthalmoskop. Mit dessen Hilfe sollen Blinde Vorstellungen empfinden können, welche ihnen das Sehen gewährt würde. Die Erfindung bedarf jedoch noch sehr weiten Entwicklung.

— (Sturm.) Während eines Sturmes auf der Schwarzen Meere riß das Schiff «Petersburg» der russischen Flotte vom Anker los. Zwei auf dem Schiff befindliche Frauen ertranken.

Slika 8: Britanski rentgen za kirurške posege (Laibacher Zeitung. 18. 2. 1896. Local Tagesneuigkeiten. Röntgen-Strahlen. Št. 40: 311)



**Slika 9:** Uničevanje bacilov z rentgenskimi žarki (*Laibacher Zeitung*. 2. 3. 1896. Local- und provincial-Nachrichten. Die Verwendung der Röntgen-Strahlen bei Infections Krankheiten. Št. 51: 397)

Seveda je bila Jeti pametnejša od gospe ministrice in se je poškodbam blagohotno izognila.

18. 2. 1896 je *Laibacher Zeitung* poročal o operacijskih odstranitvah igel, zapičenih v nogo in roko neprevidnih Britancev. 2. 3. 1896 so Ljubljanci povzeli poročilo münchenskega *Medicinische Wochenschrift* o Buchnerjevih poskusih z uničevanjem bakterij z rentgenskimi žarki. Posebno vneto se je lotil bakterij tifusa, ki so ga tedaj že uspešno zatirali. Tako je ljubljanski bralec nemškega dnevnika izjemno hitro izvedel za vse okoliščine novih odkritij, ki so postala temelj poznejšega raziskovanja X-žarkov v Ljubljani.

Röntgenovo odkritje so Dunajčanom predstavili malodane takoj, Ljubljancem pa komaj kaj pozneje. X-žarki so bili tako izjemno priljubljeni, da ni bilo prave zakasnitve pred njihovimi opisi v cesarskem mestu in v beli provincialni Ljubljani. Marca 1896 so Ljubljanci začeli objavljati novice o rentgenskih žarkih v slovenskih revijah.

<sup>5</sup> Šubic, 1896, 186-187.



**Slika 10:** Pariški rentgenski posnetek notranjosti bombe (*Laibacher Zeitung*. 7. 3. 1896. Tagesneuigkeiten. Die Röntgen'schen Strahlen. Št. 56: 433).

Mnenje najpomembnejšega fizika dobe Ludwiga Boltzmann je usmerjalo objave o X-žarkih v monarhiji in seveda med ljubljanskimi srajcami. Boltzmann je bil namreč najboljši učenec Slovenca Stefana, za nameček pa še slabša polovica zakonske družice našega rodu. Kranjski profesorji fizike so pravočasno obravnavali vse novice, povezane z Röntgenovim odkritjem. Med pisci sta se posebno odlikovala Boltzmannov nekdanji sodelavec z graške univerze Simon Šubic (1830-1903) in Boltzmannov študent Čadež s kranjske gimnazije. Kranjska družina Čadež je ostala zvesta rentgenskim žarkom do dandanes.

### 3. SLOVENSKA POROČILA O RENTGENSKIH ŽARKIH

Poltretji mesec po prvi objavi smo o rentgenskih žarkih lahko brali tudi v slovenskem jeziku. 1. in 15. marca 1896 je ljubljanski *Dom in Svet* objavil prvi razpravi Šubica o novem odkritju z dvema fotografijama J. M. Edlerja, profesorja in vodje fotografske šole na Dunaju. Tudi Šubic je poslal lepe rentgenske fotografije, ki jih je izdelal njegov sodelavec na graški univerzi Paul Cermak (1857-1912), vendar jih niso objavili.<sup>5</sup>

Naši predniki so pred sto leti takole brali o novem odkritju: "Ta lastnost je Röntgena navdala z mislijo, da žarki te svetlobe nimajo tistega valovanja, kakor navadna svetloba, tj. transverzalno tresenje ali nihanje



**Slika 11:** Rentgensko snemanje igle v roki gospe ministrice (*Laibacher Zeitung*, 27. 3. 1896. Tagesneuigkeiten. Röntgen-Strahlen. Št. 71: 561)

sem in tje, navpik na svoj tir, ampak da se razširja migljaje poleg svojega tiru, ali z longitudinalnim pomikanjem, tj. naprej in nazaj, kakoršno opazuje fizik pri donenju".<sup>6</sup> Škofjeloški župnik je svojega poljanskega soseda takole dopolnil: "Profesor Röntgen se je bavil z jednacimi poskusi. Omenjeno Hittorfovo ali Crookesovo cev je zavil v debel, počrtnjen, za najmočnejšo svetlobo popolnoma neprozoren papir. Blizu cevi je imel prislonjen drugi papirnati zastor, ki je bil pa s svetločutno tvarino prevlečen. Ko je skozi Hittorfovo cev napeljal krepko inducirani električni tok, tedaj je omenjeni zastor svetlo zažarel, akoravno je bila steklena cev skrbno ovita z neprozornim papirjem..."<sup>7</sup>

Röntgena in njegovo odkritje so občudovali na slovenskih srednjih šolah. Tako je leta 1906/1907 kustos Inwinkl zbirko učil v fizikalnem kabinetu gimnazije Koper krepko dopolnil tudi z dvema rentgenskima elektronkami, ki so ju naslednje leto dopolnili še s tretjo, ob kateri so nabavili še zaslon iz ZnS in priprave za fotografiranje.<sup>8</sup> Röntgenovo odkritje novih žarkov je bilo tako tudi v slovenskih

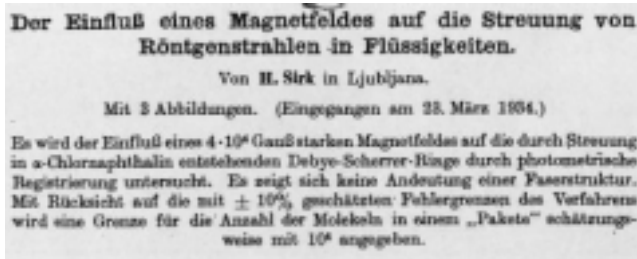
<sup>6</sup> Šubic, 1896, 188.

<sup>7</sup> Sušnik, 1896.

<sup>8</sup> Mestni Arhiv Koper, Inventario del gabinetto di Fisica disposto nell'ordine cronologico degli acquisti, št.265, 268; Izvestja gimnazije Koper, 1897; 1907, 61; 1908, 56.

<sup>9</sup> Šubic, 1897, LXIV, 344.

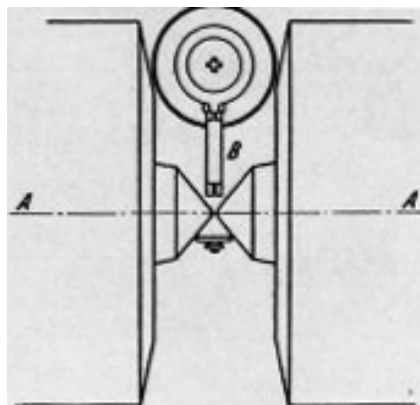
<sup>10</sup> Fran Čadež (\* 1882 Kranj; † 1945), 1908, 20.



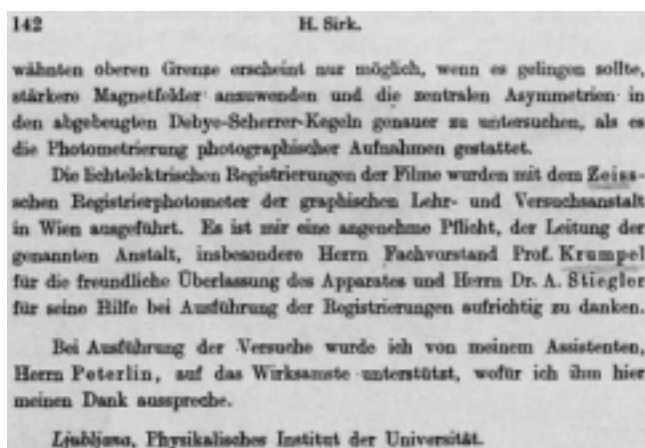
**Slika 12:** Naslovnica Sirkove ljubljanske razprave o magnetnosti rentgenskih žarkov (Sirk, Hugo. 1934. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik*. 89/3: 129)

deželah mogoče hitro ponoviti, kar je še povečalo zanimanje javnosti.

Leta 1897, v letu "odkritja" elektrona, je Stefanov študent Ivan Šubic objavil prvo slovensko knjigo o elektriki s poudarkom na elektrotehniki. Opisal je poskuse z Geisslerjevimi elektronkami in bežno omenil rentgenske žarke.<sup>9</sup> Več prostora je rentgenskim žarkom posvetil suplent, poznejši profesor fizike Čadež: "Kako se javlja ta svetloba na zunaj, je preiskoval kot prvi sloveči zdravnik (sic!) Röntgen leta 1895. V popolnoma temni sobi je imel tekom poizkusa svojo cev pogrnjeno s čisto neprozornim suknom. Kar nenadoma zapazi, da so se začele svetiti vse steklene in porcelanaste posode v njegovi sobi. Od kot je prihajala svetloba? Kmalu se je prepričal, da so izhajali ti žarki od onega dela njegove s suknom pogrnjene cevi, ki se je zelenkasto svetil vsled vpliva katodnih žarkov..."<sup>10</sup> Slovenski bralec je bil tako sproti seznanjen z Röntgenovimi dosežki.



**Slika 13:** Skica Sirkove in Peterlinove rentgenske cevi C. H. F. Müllerja iz Hamburga (Sirk, Hugo. 1934. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik*. 89/3: 133)



**Slika 14:** Sirk se zahvali svojemu asistentu Peterlinu (Sirk, Hugo, 1934. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik*. 89/3: 142)

#### 4 SIRKOVI RENTGENSKI POSKUSI V LJUBLJANI

Tesno sodelovanje med Dunajem in Manchestrom je slovenskim raziskovalcem omogočilo dopolnjevanje Rutherfordovih odkritij. Sirk,<sup>11</sup> pogodbeni redni profesor fizike na ljubljanski univerzi med letoma 1928 in 1934, je bil eden pomembnejših raziskovalcev rentgenskih žarkov in radioaktivnosti v habsburški monarhiji. Bil je našega rodu, vendar mu slovenščina nikoli ni stekla posebno gladko. Fiziko je študiral pri Leopoldu von Pflaundlerju (1839-1920) v Gradcu, saj je bil Czermak izredni profesor eksperimentalne fizike na Univerzi v Gradcu le do 30. 3. 1898 in je odšel pred začetkom Sirkovega študija. Teoretično fiziko je Sirk predaval Anton Wassmuth (1844-1927), ki je leta 1893 po dvakratni neuspešni kandidaturi le prešel v Gradec iz Prage in je od tam bržkone prinesel tudi Pulujevo in Gintlovo zanimanje za katodne žarke. Wassmuthu je pomagal tudi Franz Streinz (1855-1922), ki je bil obenem tudi profesor na Visoki tehniški šoli v Gradcu od leta 1892. Na katedri za teoretično fiziko univerze v Gradcu sta bila tudi docent Victor Hausmaninger (1855-1907) ter izredni profesor Šubic, ki je bil upokojen septembra 1902, sredi Sirkovih študijev.

Graški fizikalni institut, kjer je Sirk leta 1904 doktoriral in delal v naslednjih letih, je bil dobro opremljen za raziskovanje razelektritev v plinih, saj sta tako Pflaundler kot Czermak tam kmalu po odkritju snemala rentgenske fotografije.<sup>12</sup> Pflaundler je

že osem dni za prvim Boltzmannovim poročilom 21. 1. 1896 na seji dunajske akademije objavil lastno rentgensko fotografijo igle v dlani za potrebe kirurgije z osvetlitvijo od 15 do 20 minut.<sup>13</sup>

Leta 1913 je začel delati na Institutu za preučevanje radija na Dunaju pod vodstvom Stefana Meyerja. Obenem z raziskovalnim delom se je Sirk uveljavljal tudi na univerzi, tako da ga je pot zanesla celo v Ljubljano. Ljubljanska predavanja iz eksperimentalne fizike so bila na realni gimnaziji do spomladi 1925, ko je tehniška fakulteta dobila za svoj fizikalni in matematični institut visoko pritličje v vzhodnem traktu glavnega univerzitetnega poslopja. Tam je delovala nadaljnjih dvajset let. Dunajski privatni docent Sirk je prevzel predavanja med aprilom 1928 in letom 1934 kot pogodbeni redni profesor eksperimentalne fizike na tehniški fakulteti. Proti njegovi izvolitvi sta bila profesorja Plemelj in Zupančič, vendar sta bila preglasovana. Kljub slovenskemu poreklu je slovenščino obvladal le na pol; zato so mu očitali, da je Nemec. Poučeval je Antona Peterlina (1908-1993) in leto dni starejšega Miroslava Adlešiča. Adlešič je diplomiral leta 1930 iz fizike, kar se je poleg njega posrečilo le še enemu kandidatu do druge svetovne vojne. Peterlin, Anton Moljk, Ivan Kuščer in drugi so diplomirali iz matematike. Leta 1930 sta postala Peterlin in Kuhelj pomožna asistenta na Tehniški fakulteti, kjer je Peterlin predaval eksperimentalno fiziko od leta 1933 dalje kot Sirkov asistent. Peterlin je mesto obdržal tudi po Sirkovem imenovanju za docenta na dunajski univerzi leta 1934, ko je predavanja fizike na Tehniški fakulteti prevzel Anton Kuhelj (1902-1980) kot docent za mehaniko.

Sirk je leta 1940 napredoval v izrednega profesorja na Dunaju. Naslednje leto je objavil učbenik matematike za prirodoslovce s številnimi primeri, povezanimi z van der Waalsovo, Maxwelllovo in drugimi fizikalnimi enačbami.<sup>14</sup> Ni bil v posebnih sporih s fašističnim režimom, ki je prisilil Erwina Schrödingerja (1887-1961) k odhodu z univerze v Gradcu po priključitvi Avstrije k Hitlerjevi Nemčiji leta 1938. Sirk je objavljaval prvorazredne raziskave še v pozni starosti.<sup>15</sup> Leta 1952 je bil upokojen in je sedem let pozneje umrl na Dunaju.

Sirk je v Ljubljani dopolnil svoj sloves enega najpomembnejših raziskovalcev rentgenskih žarkov v monarhiji. 23. 3. 1934 je objavil raziskovanje magnetnih vplivov na sipanje rentgenskih žarkov v kapljevinah, ki je ime ljubljanske univerze poneslo v sam vrh znanosti. Nadaljeval je delo Parižana Mauriceja de

<sup>11</sup> Dr. Hugo Victor Karl Sirk (\* 11. 3. 1881 Gradec; † 15. 12. 1959 Dunaj).

<sup>12</sup> Šubic, 1896, 187.

<sup>13</sup> Glasser, 1959, 186.

<sup>14</sup> Sirk, 1941.

<sup>15</sup> Wien.Ber. 159 (1959) 60-62.

Broglieja (1875-1960), starejšega brata Nobelovca Louisa, ki je do konca druge svetovne vojne predaval na Collège de France. De Broglie je leta 1913 prvi raziskoval vpliv jekla in magnetita na rentgenske žarke. Takoj po vojni je uklon rentgenskih žarkov po Barklajevi poti nadaljeval Arthur Holly Compton (1892-1962) na univerzi Washington v Saint Louisu v državi Missouri in na angleškem Cambridgeu. Compton je odkril po njem imenovan pojav pri sipanju rentgenskih žarkov, ki mu je leta 1927 prinesel pol Nobelove nagrade za fiziko.

Sirku je na ljubljanskem inštitutu pomagal asistent Peterlin z meritvami večatomskih velikih molekulah, ki so kmalu postale njegova specialnost.<sup>16</sup> Od leta 1930 so v Ljubljanskem fizikalnem inštitutu uporabljali rentgensko cev znanega hamburškega proizvajalca C. H. F. Müllerja.<sup>17</sup> Sirk se je na koncu razprave toplo zahvalil Peterlinu,<sup>18</sup> ki je kmalu še sam začel na veliko objavljati v isti vodilni berlinski reviji. Peterlin je od Sirka pozneje prevzel fizikalni inštitut, ki je po vojni deloval pri Akademiji in prerasel v fizikalni inštitut, današnji Inštitut "Jožef Stefan".<sup>19</sup> Peterlinovo zgodnje zanimanje za rentgenske žarke je poldrugo desetletje pozneje botrovalo njegovim pobudam za uvedbo pospeševalnikov v novi ljubljanski fizikalni inštitut.<sup>20</sup>

## 5 SKLEP

Ljubljančani so objavljali novosti o X-žarkih brez večjih zamud. To ne preseneča in le dokazuje zmožnost Kranjske in njenih raznolikih prebivalcev, ki so lovili veter znanja z italijanske, nemške, ogrske in slovanske stani ter prebivali najboljše med njimi. Raziskovalci so seveda morali počakati na razvoj univerzitetnih laboratorijev po prvi svetovni vojni. Sirkovo delo je bilo začetek dolge vrste uspehov, danes povezanih z Inštitutom "Jožef Stefan".

Uspeh raziskovanja rentgenskih žarkov je kronal začetek raziskovanj PIXE na Inštitutu "Jožef Stefan"

skoraj takoj po švedskem odkritju v 1970-ih letih.<sup>21</sup> Raziskovalci iz IJS so se v raziskave z metodo PIXE vključili praktično od vsega začetka, pobudnika tega pa sta bila prof. dr. Bogdan Povh in dr. Peter Kump. Razmah PIXE je omogočil razvoj polprevodniških detektorjev za rentgenske žarke. Ti so v letih že dosegali dovoljšnjo energijsko ločljivost, da je bilo možno razlikovati med karakterističnimi rentgenskimi žarki, ki pripadajo posameznim elementom. Po drugi strani so ravno takrat začeli opuščati pospeševalnike, ki so bili razviti za raziskave v jedrski fiziki, saj se je težišče premaknilo k višjim energijam. Pospešeni ioni z energijami nekaj MeV so bili ravno pravšnje orodje za ionizacijo notranjih atomskih lupin, zato so jih raziskovalci PIXE lahko prevzeli od jedrskih fizikov na IJS.<sup>22</sup>

## 6 LITERATURA

- Budnar, Miloš. 2000. Pospeševalniki na IJS. *Pripovedi o IJS*. 134-135 Čadež, Fran. 1908. *Skrivnost radioaktivnosti*. Ljubljana: Slovenska Šolska Matica.
- Glasser, Otto. 1959. Wilhelm Conrad Röntgen. Springer-Verlag.
- de Guericke, Otto. 1672. *Experimenta Nova (in vacantur) Magdeburgica De Vacuo Spatio*. Amsterdam.
- Johansson, Swen A.E. (1923-1994). 1976. *Nucl.Instr.Meth.* 137: 473.
- Osredkar, Milan, Polenec, Natalija. 2000. *Pripovedi o IJS*. Ljubljana: Inštitut "Jožef Stefan".
- Osredkar, Milan. 2000. Nastanek in prva desetletja IJS. *Pripovedi o IJS*. 19-67.
- Röntgen, Wilhelm Conrad. 1898. Ueber eine neue Art von Strahlen. *Ann.Phys.* 64: 1-37.
- Sirk, Hugo. 1934. *Einfluss eines magnetisches Feldes...*, Wien 1934. Tudi: 27. 3. 1934. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik.* 89/3: 129-142.
- Sirk, Hugo. 1941. *Mathematik für Naturwissenschaftlern und Chemiker. Eine einföhrung in die Anwendungen der höheren Mathematik von Dr. Hugo Sirk*. Dresden und Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff.
- Sušnik, Ivan. 6. 3. 1896. Novi svetlobni trakovi. *Slovenec*.
- Šubic, Ivan. 1897. *Elektrika, nje proizvodnja in uporaba*. Ljubljana: Matica Slovenska.
- Šubic, Simon. 1896. Fotografovanje nevidnih stvari. *Dom in svet.* 9: 155-159, 186-189.
- Šubic, Simon. 1896. Človeško telo – prozorno. *Dom in svet.* 9: 412-414.
- Šubic, Simon. 1898. Žive fotografije. *Dom in Svet.* 18-20.
- Šubic, Simon. 1898. Röntgenova luč in človeško telo. *Dom in svet.* 11: 218-221.

<sup>16</sup> Sirk, 1934, 130, 139.

<sup>17</sup> Sirk, 1934, 132.

<sup>18</sup> Sirk, 1934, 142.

<sup>19</sup> Osredkar, 2000, 22.

<sup>20</sup> Budnar, 2000, 134.

<sup>21</sup> Johansson, 1976, 473.

<sup>22</sup> Za informacije se zahvaljujem prof. dr. Milošu Budnarju.

# VAKUUM V VEGOVI BALISTIKI (ob 250-letnici Vegovega rojstva)

Stanislav Južnič

University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, ZDA

## POVZETEK

Ogledali smo si Vegovo raziskovanje topov v povezavi s tedanjo tehnologijo vakuumskih črpalk in parnih strojev. Prvi smo opisali Vegovo sodelovanje z grofom Rumfordom pri balističnih raziskavah. Vegovo teorijo nadtlaka med eksplozijo in vakuumu za letečim izstrelkom smo pojasnili z Vegovim razvojem Boškovičevega opisa sile in vakuumu.

Ključne besede: vakuum, Vega, Rumford, Bošković, balistika

## Vacuum in Vega's Ballistic (On 250<sup>th</sup> anniversary of Vega's birth)

### ABSTRACT

Vega's research of canons was described in connection with the technologies of vacuum pumps and steam engines of that time. For first time ever, we described Vega's collaboration with count Rumford on ballistics. Vega's model of the high pressure after the explosion and the vacuum behind the flying projectile was described in terms of Bošković's theory of force and vacuum.

Key words: vacuum, Vega, Rumford, Bošković, ballistic

## 1 UVOD

Vega se je povzpел kot topniški oficir cesarske armade. Kdo so bili njegovi sodelavci, kako je meril in računal? Kako so se Vegovi balistični poskusi prepletali z razvojem vakuumskih tehnologij pred dvema stoletjema?

## 2 ZUNANJA BALISTIKA

Galileo je dobro stoletje pred Vegovim rojstvom v Dveh novih znanostih dokazal, da bi telo letelo po paraboli v vakuumu. Ta načelna ugotovitev ni bila v veliko pomoč na bojišču, saj je veliki Toskanec ustrelil mimo praktičnih izkušenj topničarjev. Na bojiščih namreč ni bilo vakuumu; po navadi prav nasprotno, prava gneča.

Newton je poskušal leta 1684 upoštevati upor zrak, vendar je predvsem nakazal pot svojim naslednikom. Sledil mu je rojak, kveker Robins,<sup>1</sup> in dokazoval, da izstrelk iz možnarja usmerjen visoko navzgor, ne leti po paraboli. Daniel Bernoulli je izračunal, da bi domet 2524,5 m narastel na 9792 m v vakuumu, smodniku pa je pripisal deset tisočkrat večjo prožnost od zraka.<sup>2</sup>

Robins se je pri svojih meritvah dotaknil poznejšega principa nadzvočne hitrosti, ko urni izstrelk pušča vakuum za seboj. Približal se je sodobnemu opisu zvočnega zidu, ki ga je Ernst Mach objavil šele leta 1887. Tudi tu imamo Kranjci neprecenljive zasluge, saj je praški profesor Mach pogosto obiskoval svoje starše v Velikem Slatniku na Dolenjskem.

Euler je Robinsovo mnenje sprejel pri opisu hitrega gibanja, ko zrak ne more sproti napolniti prostora za hitrim telesom, tako da za izstrelkom nastaja vakuum.<sup>3</sup> Seveda ni nihče zares znal izmeriti tlaka tega vakuumu; še danes bi to komajda zmogli. Euler je z višjo matematiko prvič izboljšal topniške tabele svojih predhodnikov<sup>4</sup>, tako da se tudi praktičnim topničarjem njegov trud ni zdel za lase privlečen.

Problem je bil dovolj pomemben, da je akademija znanosti v Kopenhagnu razpisala nagrado za iskanje pravih tirnic izstrelka. Upor je približno naraščal s kvadratom hitrosti izstrelka; vendar še danes ne poznamo analitične enačbe gibanja in uporabljamo predvsem tabele. Eno prvih balističnih tabel je objavil Belidor<sup>5</sup> v knjigi, ki jo je med študijem v Ljubljani prebiral tudi Vega.

Vega je izmeril, da je le pri majhnih nabojih smodnika domet sorazmeren kvadratu smodniškega naboja. Pri srednjem polnjenju je sorazmeren s poldrugo potenco naboja, pri velikih polnjenjih pa pride do preme sorazmernosti. Odvisnost se je Vegi zdela prezapletena; rešitev so obetali le poskusi.<sup>6</sup> Streljal je pod kotom 60°. Uporabljal je granate z masami (67, 34 in 6) kg. Naboj smodnika je spreminjal od 350 g do 2,1 kg pri granati z maso 34 kg, do 1 kg pri pol lažjem izstrelku, od 175 g do 350 g pa pri minah z masami 5,6 kg. Povprečni domet po petih streljih je bil od 399 m do 1489 m pri največjem naboju 2,1 kg pod 34-kilogramsko kroglo.

Polkrožni gorilni prostor smodnika je obsegal enaindvajsetino celotne cevi<sup>7</sup> oziroma nekaj nad poldrugi premer izstrelka. Gorilna cev v obliki valja je segala do smodniškega prostora. Premer valja gorilne cevi je bil 35/61 premera granate, njena višina pa 29/64 premera granate. Z 28 kg zelo močnega smodnika je skozi lijak napolnil 32 L gorilnega prostora. Pri

<sup>1</sup> Benjamin Robins (\* 1707 Bath v Somersetshire; † 29. 7. 1751 Madras v Indiji (Steele, 1994, 358)).

<sup>2</sup> Dollezek, 1887, 320.

<sup>3</sup> Robins, Euler, 1777, 198; Vega, 1819, 4: 243.

<sup>4</sup> Robins, Euler, 1777, dodatek: i-xlvi.

<sup>5</sup> Bernard Forest de Belidor (Bélicor, \* 1693 Katalonija; † 8. 9. 1761 Pariz).

<sup>6</sup> Vega, 1788, 3: 117.

<sup>7</sup> Vega (1788, 118) je pomotoma napisal: premera bombe.

naklonu  $75^\circ$  je eksplozija več kot kilograma smodniškega naboja odnesla izstrelek (355, 402 in 378) m daleč.<sup>8</sup> Pri naklonu  $45^\circ$  je dosegal večje daljave (721, 722 in 694) m.<sup>9</sup>

Vega je streljal štirikrat pod enakim zračnim tlakom pri treh različnih naklonih. Vsakič je nalival po 840 g smodnika v prostor za smodnik, širok nad 83 mm. Ni opravil vseh poskusov na isti dan in ni omenil morebitnega vetra.<sup>10</sup>

Začetne hitrosti so bile zelo blizu hitrosti zvoka, vendar Vegovi izstrelki niso prebijali zvočnega zidu. Rezultate je tabeliral in raziskal razmerja med dometi pri različnih nabojih. Še pred ognjenim krstom je kot novopečeni stotnik objavil knjigo s praktičnim poukom za streljanje s topovi. Več kot pol stoletja po Belidorju je objavil svoje prve balistične tabele, odvisnost balistične krivulje od upora zraka pa je v naslednjih letih obravnaval v matematičnih predavanjih o gibanju.

Vega je let izstrelka opisal v tretjem delu svojih predavanj in ga tesno povezal z Boškovićevo silo in vakuumom. Vegova mehanika je temeljila na Boškovičevem nauku po Schöttlovih predavanjih na liceju v Ljubljani. Na prvi izmed trinajstih tabel je na osmi sliki upodobil Boškovićevo krivuljo. Zagovarjal je obstoj por in praznega prostora v vsakem telesu. Pri telesih, kot je goba, je prazen prostor viden. Pri drugih pa ga lahko dokažemo s poskusi.<sup>11</sup>

Vega je znal uporabiti znameniti Boškovičev sistem elementarnih delcev materije pri trkih teles in pri balističnem nihalu.<sup>12</sup> Skliceval se je na razprave v Böhmovem topničarskem Magazin. Pri fizikalnih razmišljanjih je pogosto iskal primere v topništvu. Boškovičev opis neskončno majhnega je uporabil za kritiko Eulerjevega problema gibanja telesa proti središču Zemlje. Vega je kritiziral Eulerjevo delo o teoriji gibanja iz leta 1765, ki mu je pomotoma pripisal dve leti starejšo letnico izida. Ugotavljal je, da je Euler pomotoma enačil teorijo trenja in teorijo lepenja, čeprav je lepenje trikrat večje.<sup>13</sup>

Vega je navajal raziskave svojih predhodnikov, vendar je Robinsa vseskozi napak imenoval "Robin".<sup>14</sup> Poznal je Eulerjevo dopolnitev Robinsovega dela. Zanimal se je tudi za Mullerja, ki je postal namesto tekmeča Robinsa profesor topništva in utrdil na novi vojaški akademiji v Woolwichu blizu tovarne topov. Mullerjevo razpravo je za Böhmovo revijo prevedel eden njenih najmarljivejših piscev, Geuss.<sup>15</sup> Geuss je



**Slika 1:** Naslovnica Böhmove topničarske revije, ki jo je s pridom študiral Vega (vir: Böhm, Andreas. 1781. *Magazin für Ingenieur und Artilleristen*. (Giessen: Johann Christian Krieger) 7: naslovnica)

bil od leta 1777 redni profesor matematike na univerzi v Kopenhagnu, matematiko pa je predaval tudi danskim kraljevim inženirskim enotam. Prav med prevajanjem angleškega profesorja Johna Mullerja iz Hannovera je leta 1779 postal član danske kraljeve družbe za znanost. Objavljal je predvsem o matematiki, leta 1784 pa je, podobno kot Vega leto poprej, izdal Briggsove logaritme do deset tisoč.

Po Mullerju končna hitrost krogle ni bila odvisna le od premera krogle, temveč tudi od razmerja med specifičnima masama krogle in zraka. Muller in pred

<sup>8</sup> 355, 402 in 378 m

<sup>9</sup> 721, 723 in 694 m

<sup>10</sup> Vega, 1788, 3: 139; Güssmann, 1805, 70-71, 73.

<sup>11</sup> Vega, Vorlesungen 1788, 3: 2 (pogl. 3).

<sup>12</sup> Vega, Vorlesungen 1788, 3: 81--83, (pogl. 59), 298 (pogl. 216), fig. 8

<sup>13</sup> Vega, 1988, 3: 194.

<sup>14</sup> Vega, 1788, 3: 84.

<sup>15</sup> Joachim Michael Geuss (\* 23. 8. 1745 Krummendiell v Holsteinu; † 29. 11. 1786 Kopenhagen).



njim Robins sta se oprijela zgrešenega prepričanja, da nobeno nadaljnje izboljševanje orožja ne more povečati začetne hitrosti izstrelka. Menila sta, da ne pomaga podaljševanje cevi, zmanjševanje smodniškega prostora, povečevanje naboja, izboljševanje smodnika in podobno.<sup>16</sup> Takšno stališče je bilo seveda pretirano in napačno. Robins je kljub temu menil, da mora biti cev vsaj trikrat daljša od premera svoje izstopne odprtine,<sup>17</sup> seveda za topove in ne za možnarje.

Vegi se to ni zdelo prav. Izkušnje in mehanski zakoni so nasprotovale Mullerjevimi trditvam.<sup>18</sup> Vega je uporabil Mullerjevo starejše delo iz leta 1768, v katerem je prebral napačne vrednosti za trajanje in hitrost gibanja v praznem prostoru. Muller je menil, da je upor fluida proti gibanju krogle enak teži stolpa fluida, Vegovi poskusi pa so kazali veliko večji upor. Muller in Robins sta mislila, da je začetna hitrost vedno manjša od tiste, ki jo lahko izstreljek pozneje doseže v zraku. Vega je seveda vedel, da ta domneva ne drži.

Vega je kritiziral Mullerja na petih straneh;<sup>19</sup> njegovo delo je citiral v opombi v angleškem jeziku, ki ga je dobro poznal.<sup>20</sup> S tem je svojo zadnjo knjigo matematičnih predavanj končal in ji dodal še topničarske tabele na osnovi svoje enačbe. Vegove balistične tabele so bile drugačne in veliko manj obsežne od Eulerjevih, ki je upošteval posebej krivuljo dvigovanja in padanja krogle pri različnih kotih streljanja.<sup>21</sup>

### 3 CORIOLISOVA SILA

Prosto padanje z visokih cerkva je pokazalo, da vrteča se Zemlja pod ozračjem odplava nekoliko proti vzhodu. Pojav je bil pomemben tako za topničarje, kot za preučevanje vetrov in morskih tokov zaradi hitrejšega vrtenja točk na ekvatorju. Vsi so pričakovali premik, niso pa soglašali glede njegove velikosti. Zato so se lotili natančnih poskusov, ki so vplivali tudi na razvoj vakuumske tehnike. Bolonjski profesor matematike Guglielmini<sup>22</sup> je sprva načrtoval poskuse na kupoli cerkve Sv. Petra v Rimu. Žal bi rezultate pretesno povezovali z Galileijevim procesom; zato se

je moral zadovoljiti s sto metrov visokim stolpom Asinelli v Bologni. Lalande je podprl meritve Guglielmirija in Luigija Zanottija, dokler ni zvedel, da Laplaceovi računi predvidevajo manjši vzhodni odklon in zanemarljiv južni odklon. Laplace je bil zakon; zato se je Lalande nemudoma nehal strinjati z lastnim prepričanjem. Guglielmini ni smel zaostajati in je svoje poskuse karseda urno uskladal z Laplaceovimi računi: upošteval je pač motnjo ognja ob gorenju svilene vrvice nad utežjo, tlačne razlike zaradi vetra in promet v mestu. Seveda se Parižanom ni smel zameriti tako kot njegov kolega na univerzi Luigi Galvani; Napoleonovi bajoneti so namreč preplavili njuno Bologno in kmalu tudi Ljubljano.

Podobne poskuse je postavil učitelj Benzenberg<sup>23</sup> v Hamburgu pod budnimi matematičnimi očesi Olbersa<sup>24</sup> in samega Gaussa. Oktobra 1804, že po Vegovi smrti, je Benzenberg obiskal Coulomba, Vegovega prijatelja Lalandeja in Laplacea v Parizu. Ostareli Coulomb je neprestano hitro blebetal, Lalande pa je imel na Collège de France včasih le po šest slušateljev; odkar je Napoleon zavrgel Lalandev ateizem, se mu je marsikdo raje previdno izognil v širokem loku. Benzenberg je nadaljeval poskuse v rudarskem jašku blizu Schlebuscha, da bi se izognil neenakomernemu segrevanju zidov stolpa. Problem je leta 1835 na sodoben način rešil šele profesor z École Polytechnique, Coriolis;<sup>25</sup> po njem še danes imenujemo silo, ki deluje na ozračje zaradi vrtenja Zemlje pod njim. Guglielminijeve in Benzenbergove meritve so pojasnile topničarjem, zakaj njihove krogle zanaša na vzhod. Napovedale so tudi znameniti Foucaultov<sup>26</sup> poskus z nihalom v pariškem Pantheonu leta 1851.

### 4 NOTRANJA BALISTIKA IN VEGOVI DALEKOMETNI MOŽNARJI

Hire<sup>27</sup> je leta 1702 v aktih pariške Akademije prvi pripisal eksplozivno silo smodnika prožnim plinom v delcih smodnika in med njimi. Tlak zelo naraste zaradi ognja in toplote ob eksploziji.<sup>28</sup> S podobnimi poskusi v vakuumu je Hauksbee leta 1720 meril količino plinov, ki jih smodnik sprosti med eksplozijo.<sup>29</sup> Tako je eksperimentalna tehnika pnevmatske kemije razvijala

<sup>16</sup> Vega, 1819, 4: 301.

<sup>17</sup> Robins, 1771, 409.

<sup>18</sup> Vega, 1819, 4: 302.

<sup>19</sup> Vega, 1819, 4: 301-306.

<sup>20</sup> Vega, 1819, 4: 303.

<sup>21</sup> Robins, Euler, 1777, i-xlvi.

<sup>22</sup> Giovanni Battista Guglielmini (\* 1760/63; † 1817 Bologna).

<sup>23</sup> Johan Friedrich Benzenberg (\* 1777 Schöller pri Düsseldorfu; † 1846 Bilk pri Düsseldorfu).

<sup>24</sup> Heinrich Wilhelm Matthäus Olbers (\* 11. 10. 1758 Arbergen; † 2. 3. 1840 Bremen).

<sup>25</sup> Gaspard de Coriolis (\* 21. 5. 1792 Pariz; † 19. 9. 1843 Pariz).

<sup>26</sup> Jean Bernard Léon Foucault (\* 18. 9. 1819 Pariz; † 11. 2. 1868 Pariz).

<sup>27</sup> Philippe de la Hire (\* 1640 Pariz; † 1718 Pariz).

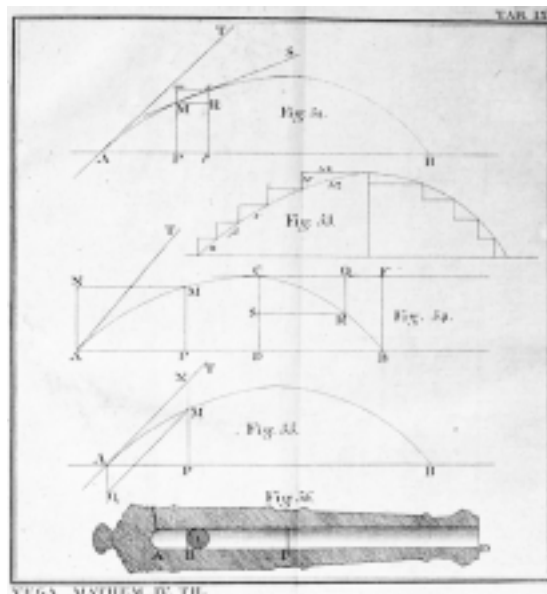
<sup>28</sup> Robins, 1771, 121.



Slika 2: Vegova zahvala polkovniku Thompsonu, poznejšemu grofu Rumfordu, za angleške tabele logaritmov (vir: Vega, Jurij. 1783. *Logarithmische, trigonometrische, und andere zum Gebrauche der Mathematik eingerichtete Tafeln und Formeln*. Wien: Johann Thomas Edlen von Trattner. Stran 419)

notranjo balistiko. Podobno tehniko merjenja plinov je na Dunaju uporabljal cesarski zdravnik Ingenhousz pri določanju produktov fotosinteze v petsto poskusih med junijem in septembrom 1779.

Robins iz londonske kraljeve družbe je prvi postavil balistiko na znanstvene matematične osnove. Eulerjeve ideje o gibanju telesa proti središču sile je leta 1739 kritiziral na podoben način kot Vega štiri desetletja pozneje. Seveda je bil Euler tedaj še dovolj neznan, da si je Robins lahko privoščil marsikatero pikro na njegov račun. Zdelo se mu je, da Euler ne nasprotuje le Evklidu, temveč celo zdravemu razumu.<sup>30</sup> Robins Eulerja ni osebno poznal,<sup>31</sup> nekoliko pa mu je seveda zavidal donosno službo v Sankt Peterburgu.<sup>32</sup> Ni slutil, da bo Euler postal največji



Slika 3: Vegove skice balistične parabole za teorijo zunanje balistike in model topa za teorijo notranje balistike (vir: Vega, Jurij. 1819. *Vorlesungen über die Mathematik*. Vierter Band. Wien: Trattner. Tabla IX, fig. 56)

matematik vseh časov; sicer bi bil pri svojih kritikah gotovo bolj previden.

Thompson, poznejši grof Rumford,<sup>33</sup> je leta 1797 poročal o svoji mušketi, ki izstrelila dve enako hitri krogli v istem času, kot navadna mušketa z enako cevjo. Mušketo je izboljšal zgolj tako, da je z izstrelkom natančno zatesnil cev, ki se je ožila v smodniški prostor. Tesnjenje je pospešilo izstrelak, saj se v netesnih delih ni več izgubljala energija zaradi razlike med premerom krogle in premerom orožja.<sup>34</sup> Stožčasto notranjost cevi, zoženo proti smodniškemu prostoru, je dve leti pred tem izkoristil Vega. Moža sta torej uporabljala enake ideje, saj od Vegovega Dunaja do Rumfordovega Münchna ni bilo daleč. Prijatelja znanstvenika sta izpostavljala pomembnost tesnjenja na temelju izkušenj tedanje zgodnje vakuumske tehnike, ki sta jo poznala predvsem pri parnih strojih in manj pri črpalkah.

Pomladi 1795 so Prusi izstopili iz zveze proti Francozom; ob Renu je zavladovalo zatišje. Renski armadi 92000 mož je poveljeval vojvoda Albert,<sup>35</sup> ki je ukazal Vegi, naj izdelava možnarje daljšega dosega. Končno priložnost, da Vega svoje poznanje problemov tesnjenja v vakuumski tehniki izkoristi za konstruiranje možnarskih cevi največjega dometa!

<sup>29</sup> Robins, 1771, 141.

<sup>30</sup> Robins, 1739, IV.

<sup>31</sup> Robins, 1739, VI.

<sup>32</sup> Robins, 1739, 1.

<sup>33</sup> Benjamin Thompson grof Rumford (\* 26. 3. 1753 Rumford; † 21. 8. 1814 Auteuil pri Parizu (Steele, 1994, 359)).

<sup>34</sup> Rumford, 1970, 460-461.

<sup>35</sup> Vojvoda Albert (Albrecht) Saško-Tešenski (\* 1738; † 1822 (Kaučič, 1904, 26)).

Sestavil je dva možnarja za krogle z maso 16,8 kg in za dvakrat težje izstrelke.<sup>36</sup> Zgorevalni prostor je izvrtal v obliki prisekanega stožca<sup>37</sup> s koničnim dnom. Okroglo dno možnarja je že Belidor zamenjal s konusom, o tej možnosti pa je premišljal tudi Rumford. Cev v obliki stožca je bila namenjena predvsem boljšemu tesnjenju smodnika med eksplozijo, saj je Vega kroglo porinil tako globoko, da je popolnoma zaprla del smodniškega prostora v obliki konusa. Starejši avstrijski možnarji v obliki valja niso omogočali tako dobrega tesnjenja. Ob eksploziji je stožčasta posoda omogočala izredno visoke tlake na svojo osnovno ploskev, s katere so plini odprivali bombo nad sovražnika.

Vega je osebno nadzoroval ulivanje, vrtanje in končno obdelavo novega orožja. Za vajo so pri Mannheimu streljali 16,8-kilogramske krogle pod koti 45° vse do 3110 m. Komisijo so sestavljali generali in drugi visoki častniki topništva in inženircev.<sup>38</sup> Merili so tudi globino, do katere se je izstrelak zaril v tla po strelu s starim in novim Vegovim možnarjem. Bombe iz Vegovega možnarja so se zabile od 63 cm do 126 cm globoko, trzaj po strelu pa je potegnil od 5,3 mm do 7,9 mm pri naboju 0,84 kg, pri dvakrat večjem naboju pa meter ali celo pol drug meter. Vega je povečal domet predvsem zato, ker je lahko nalil do 2,25 kg smodnika, medtem ko so se starejši možnarji napolnili že pri 1,4 kg.<sup>39</sup> Poleg tega je z upoštevanjem dosežkov vakuumske tehnike znal smodnik bolje zatesniti in tako povečati izkoristek eksplozije.

Vega je izbral kaliber 22 cm in 16,8 kg bombe s premeri 234,6 mm, ki so jih uporabljali za starejše bronaste možnarje iz leta 1753. Drugega primernege streliva pač ni imel na razpolago v tistih vojnih dneh. Premer cevi je bil za 10,4 mm večji od starega možnarja. Skupaj s smodniškim prostorom je bila cev dolga 808,5 mm. Premer cevi starega možnarja je zmanjšal za 11,4 mm, cev je podaljšal za 132,5 mm, kaliber pa povečal za 33/64. Zaradi boljšega materiala je maso cevi zmanjšal za 16 kg; z možnarjem, lažjim od pol tone,<sup>40</sup> je bilo veliko lažje manevrirati.

Vega ni opisal svojega možnarja v četrtem delu predavanj leta 1800 in tudi ne v njihovem ponatisu leta 1819. Pri razlagi eksplozije smodnika je narisal valjasti smodniški prostor z dnom v obliki polkrogle

in ne morda prisekanega stožca, čeprav je mimogrede omenil drugačne možne oblike.<sup>41</sup> Vegova razlaga je veljala za topove, možnarje in havbice;<sup>42</sup> zato bi svoje štiriindvajset let staro odkritje gotovo lahko vključil tudi v učbenik, če bi bilo seveda splošno sprejeto. Vegov izum je bil dovolj pomemben, da ga povzemajo tudi uradne zgodovine avstrijskega topništva.<sup>43</sup>

Pred ponatisom četrtega dela Vegovih predavanj so leta 1816 njegova možnarja preizkušali na Dunaju, pozneje še leta 1827 v Budimpešti.<sup>44</sup> Pri obeh mestih so z dragimi poskusi iskali točne oblike krivulj pri različnih nabojih in naklonih od leta 1819 do 1829. Danes težko presodimo, zakaj je Vega spremenil obliko smodniškega prostora. Prvi je primerjalno streljal z možnarji, ki so se razlikovali predvsem po obliki smodniškega prostora in z njim boljšem tesnjenju, izposojenem iz tedanje vakuumske tehnike.

Novembra 1795 je Vega uspešno uporabil možnarja pri obleganju Mannheima, ki so ga medtem zavzeli Francozi. Uspešna uporaba novih metod tesnjenja, sposojenih iz vakuumske tehnike, mu je odprla pot do medalje Marije Terezije.<sup>45</sup> Na bojiščih ob Renu je kapitan Coutelle pri Fleursu že uporabljal nedavno izumljene balone, Vegove enote pa so skušale njihovo poizvedovalno dejavnost prestreliti. Vegov prijatelj Ingenhousz je 6. 6. 1784 nad Dunaj spustil prvi toplozračni balon brez posadke, ki ga je opazoval tudi Vega.

Vegove nove možnarje so uvedli za redno obožitev obalne artilerije šele leta 1839. Težki možnarji so bili tedaj že v zatonu, saj so moderna industrijska mesta opuščala nekdanje utrjene obrambne zidove. Med svetovnjima vojnama so velikanske možnarje Vegove vrste nadomestili z manjšimi, ki niso več spadali k topništvu, temveč k pehoti. Od 13. 10. 1998 Američani uporabljajo 60-milimetrske možnarje FM 101-60-31, 17. 11. 1988 spremenjene 81-milimetrske FM 101-60-1 in 17. 5. 1979 spremenjene 107-milimetrske FM 101-60-70.

Vega je tik pred smrtjo napredoval v enega najvišjih častnikov v prestolnici. Čez deset let bi gotovo postal prvi general slovenskega rodu. Vegove balistične raziskave je nadaljeval nekdanji jezuit Güssmann.<sup>46</sup> Uporabljal je Boškovićevo teorijo kometov, vendar v balistiki ni posebej uporabil Boško-

<sup>36</sup> Dollecsek, 1887, 298.

<sup>37</sup> Kaučič, 1904, 25.

<sup>38</sup> Kaučič, 1904, 25.

<sup>39</sup> Kaučič, 1904, 26.

<sup>40</sup> Dollecsek, 1887, 297.

<sup>41</sup> Vega, 1819, 4: 295, fig. 56.

<sup>42</sup> Vega, 1819, 4: 298.

<sup>43</sup> Dollecsek, 1887, 298, 700.

<sup>44</sup> Kaučič, 1904, 26.

<sup>45</sup> Kaučič, 1904, 27.

<sup>46</sup> Franz Güssmann (Güsmann, \* 30. 9. 1741 Wolkersdorf v Avstriji; SJ; † 28. 1. 1806 Seitenstetten).

vičevega opisa snovi in vakuuma. Malo pred smrtjo je Vega razpravljal z Güssmannom o začetni hitrosti izstrelka. Güssmann je upošteval tudi pritisk teže krogle na dobro tesnjene pline v smodniškem prostoru.<sup>47</sup>

## 5 SKLEP

Vegovo in Rumfordovo tesnjenje smodniškega prostora je omogočilo napredek balistike. Tehnologije tesnjenja so zanju razvili pri vakuumskih črpalkah in predvsem pri parnih strojih. Vega je uporabil stožčasti smodniški prostor, da bi preprečil uhajanje smodniških plinov iz gorilnega prostora na podoben način, kot so v vakuumski tehniki s tesnjenjem preprečevali puščanje vakuumске posode. Tako je Vega, čeprav je umrl že pred srečanjem z Abrahamom, bistveno pripomogel k razvoju sodobnih tehnologij tesnjenja, saj se je v balistiki že v njegovem času vrtelo največ denarja.

## 6 LITERATURA

- Dolleczek, Anton. 1887. Geschichte der österreichischen Artillerie von den frühesten Zeiten bis zur Gegenwart. Nach authentischen und grösstentheils officiellen Quellen verfasst. Wien: Selbstverlag.
- Güssmann, Franz. 1805. Über die bisherigen Versuche und derselben Berechnung in Hinsicht auf die Theorie des Stosses und Widerstandes flüssiger Körper. Wien (Leipzig): Mathias Andreas Schmidt.

- Kaučič, Fridolin. 1886. *Georg Freiherr von Vega*. Organ der Militärwissenschaftlichen Vereine (Wien) 33: 43-94. Ponatis: 1904. Wien: Selbstverlage.
- Robins, Benjamin. 1742. *New Principles of Gunnery: Containing the Determination of the Force of Gun-Powder, and an Investigation of the Difference in the Resisting Power of the Air to Swift and Slow Motions*. London: J. Nourse. Eulerjev prevod z dodatki. 1745. *Neue Grundsätze der Artillerie*. Berlin. Hugh Brownov prevod Eulerja. 1777. *The True Principles of Gunnery Investigated and Explained. Comprehending Translations of Professor Euler's Observations upon the new Principles of Gunnery, published by the late Mr. Benjamin Robins, and that celebrated Author's Discourse upon the Track described by a Body in a resisting Medium, inserted in the Memoirs of the Royal Academy of Berlin, for the Year 1753*. London: J. Nourse.
- Robins, Benjamin (ur. James Wilson). 1761. *Mathematical tracts of the late Benjamin Robins. Vol. 1. New principles of Gunnery*. London: J. Nourse. Francoski prevod Du Foy fils, pomočnik profesorja na kraljevi topniški šoli v Grenoblu. 1771. *Traite de mathématiques de Monsieur Benjamin Robins... Nouveaux Principes d'Artillerie...* Grenoble: Joseph-Sulpice Grabit.
- Rumford, grof Benjamin Thompson (ur. Sanborn C. Brown). 1970. *The Collected Works of Count Rumford. Volume IV Light and Armament*. Cambridge: Belkap Press.
- Vega, Jurij. 1788. *Vorlesungen über die Mathematik. Dritter Band, welcher die Mechanik der festen Punkte enthält*. Wien: Trattner.
- Vega, Jurij. 1800. *Vorlesungen über die Mathematik. Sowohl überhaupt zu mehrerer Verbreitung mathematischer Kenntnisse in der k. k. Staaten, als auch insbesondere zum Gebrauche des kais. königl. Artillerie=Corps. Vierter Band die Grundlehren der Hydrostatik, Aerostatik, Hydraulik, und der Bewegung fester Körper in einem widerstehenden flüssigen Mittel enthaltend. Anleitung zur Hydrodynamik. Das mathemat. Lehrb. zum Gebrauch des k. k. Artillerie=Corps. IV Theil*. Wien: Trattner. 2: 1819. *Vorlesungen über die Mathematik. Vierter Band, die Grundlehren der Hydrostatik, Aerostatik, Hydraulik, und der Bewegung fester Körper in einem widerstehenden flüssigen Mittel enthaltend*.

<sup>47</sup> Güssmann, 1805, 62, 67.

## MERJENJE POROZNOSTI TANKIH PLASTI S HELIJEM

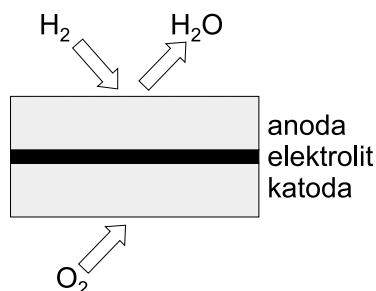
Miha Čekada, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Trdna snov je porozna, kadar njen volumen ni v celoti zapolnjen z materialom, temveč so vmes tudi prazni prostori. V tankih plasteh lahko poroznost razdelimo na tri skupine: (1) zaprta poroznost: praznine so izolirane in niso povezane med sabo; (2) odprta poroznost: praznine so povezane med sabo; (3) t. i. "pinholes": praznine se raztezajo čez celo plast. Najbolj preprosto se poroznost izraža v manjši gostoti glede na neporozen material <sup>(1)</sup>.

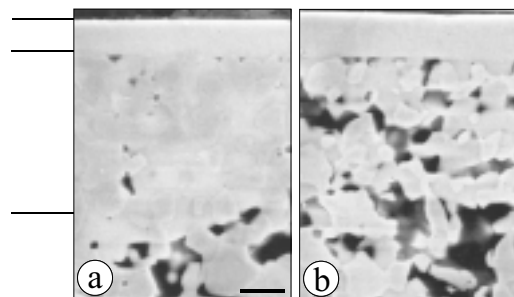
V tankih plasteh ima poroznost večinoma nezaželene učinke. Zaradi večje efektivne površine je korozija hitrejša, še posebej pa jo pospeši olajšan transport reaktantov in produktov skozi pore. Porozen material se lažje kontaminira z nečistočami, ki jih je nato težje odstraniti kot iz neporoznega materiala. Še posebej nezaželena je poroznost na fazni meji podlaga/plast, ki večinoma močno poslabša adhezijo, poveča kontaktno upornost in zmanjša toplotno prevodnost. V določenih primerih uporabe pa je poroznost nujna, npr. pri senzorjih plinov, kjer potrebujemo veliko površino, na kateri poteka reakcija, in kanale, po katerih potujejo molekule plinov.

Poroznost lahko direktno opazujemo pod presevnim elektronskim mikroskopom. Navadno pa nas bolj kot pore same zanima poroznost materiala kot celote. Procentualno jo lahko določimo iz gostote, vendar nam ta podatek ne pove, ali je poroznost odprta ali zaprta. Velika poroznost zaprtega tipa v splošnem povzroči boljšo odpornost proti koroziji kot majhna poroznost odprtega tipa. Več metod merjenja poroznosti zato temelji na primerjalnih preskusih odpornosti proti kemijskim vplivom: merjenje korozijskega potenciala, selektivno raztapljanje, kolorimetrija itd.

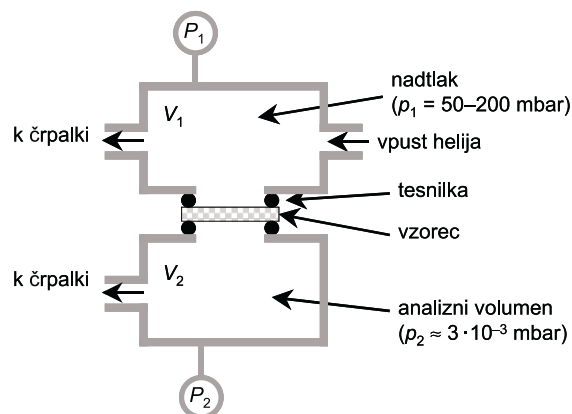


Slika 1: Shema tankoplastne gorivne celice s trdnim elektrolitom. Katoda in anoda sta porozni.

Enostaven in zanesljiv način merjenja poroznosti pa je, da merimo prepustnost tanke plasti za pline. Meritev je omejena na take sisteme, kjer je tudi podlaga porozna. Kot zgled si oglejmo merjenje poroznosti tankoplastnega elektrolita za trdne gorivne celice. Sestavljene so iz porozne katode in anode, ki morata biti električno prevodni in prepustni za pline, ter iz vmesnega elektrolita (slika 1). Le-ta mora biti ionski prevodnik, električni izolator in neprepusten za pline. Za elektrolit se največkrat uporablja  $ZrO_2$ , stabiliziran z  $Y_2O_3$  (t. i. YSZ – yttria stabilized zirconia). Izkaže se, da je ena največjih težav zagotovitev primerne tesnosti elektrolita, katerega značilna debelina je le nekaj mikrometrov. Slika 2 prikazuje SEM-posnetek prereza sistema tanka neporozna plast elektrolita na porozni anodi. Vmesna, t. i. funkcionalna plast je pripravljena iz neporoznega anodnega materiala in je namenjena temu, da zagoto-



Slika 2: SEM-posnetek tankoplastne gorivne celice s trdnim elektrolitom, pred (a) in po redukciji z vodikom (b). Porozni material je anoda, neporozna plast je elektrolit. Katoda še ni nanesena.



Slika 3: Shema helijevega merilnika poroznosti tankih plasti

vimo primerno gladko podlago pred nanosom tanke plasti<sup>(2,3)</sup>. Po redukciji v vodiku postane tudi funkcionalna plast porozna.

Merilni sistem je prikazan na sliki 3. Vzorec postavimo med dve evakuirani posodi. V eno spustimo helij in vzdržujemo stalen tlak velikostnega reda 100 mbar. Helij je izbran zaradi inertnosti in majhnega atomskega radija. Drugo posodo izčrpamo na začetni tlak ( $p_{2,0}$ ) velikostnega reda  $10^{-3}$  mbar. Meritev začnemo tako, da najprej prenehamo črpati spodnjo posodo oz. zapremo ventil pred črpalko. Tlak začne linerano naraščati s časom in je sorazmeren ploščini vzorca  $A$  in analiznega volumna  $V_2$ . Prepustnost izračunamo po enačbi:

$$L = \frac{(p_2(t) - p_{2,0})V_2}{At}$$

Rezultat je kvantitativna vrednost, ki nam pove intenzivnost prehajanja plina skozi merjeno tanko

plast. Za uporabnost dane tanke plasti, v tem primeru elektrolita, je treba le preveriti, ali vrednost  $L$  leži pod zahtevano mejo. Za tankoplastne elektrolite trdnih gorivnih celic je zgornja meja  $L = 10^{-4}$  mbar L/(cm<sup>2</sup> s).

Metoda je podobna helijevi detekciji netesnosti, ki se v vakuumistiki pogosto uporablja. Čeprav so takšni merilni sistemi v prodaji v izdelani obliki, pa jo lahko brez večjih težav tudi sami sestavimo.

## LITERATURA

<sup>1</sup>D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processes, Noyes Publications, Westwood, 1998, 558–560

<sup>2</sup>B. Hobein, Herstellung von dünnen Elektrolytschichten mittels Laserablation und Kathodenzerstäubung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, doktorska disertacija, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen

<sup>3</sup>B. Hobein, F. Tietz, D. Stöver, M. Čekada, P. Panjan, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1843–1846

**Vacutech**

**MEDICINSKA OPREMA**

Smo relativno mlado podjetje, vendar imajo naši strokovnjaki dolgoletne izkušnje v razvoju in izdelavi vakuumskih sistemov in komponent za uporabo v medicini. Naše znanje nam omogoča stalno izboljševanje zasnove in tehnologije izdelave naših proizvodov. Vacutech, d.o.o. je član Tehnološkega parka Ljubljana, kar nam omogoča večjo prilagodljivost zahtevam tržišča in še povečuje razvojno-raziskovalne možnosti podjetja. Naš proizvodni program obsega izdelavo:

- vakuumskih aspiratorjev,
- inhalatorjev,
- odzemnikov materinega mleka.

Naše naprave so namenjene uporabi v bolnišnicah in zdravstvenih domovih, kot tudi pri domači negi. Njihova zasnova zagotavlja preprosto uporabo in upošteva mednarodne standarde ter zahteve medicinske in vakuumske tehnike.

**VAKUUMSKA TEHNIKA**

Vacutech je eno izmed redkih, če ne celo edino slovensko podjetje, ki se ukvarja z razvojem in serijsko proizvodnjo visokovakuumskih sistemov in komponent. Zaradi malega števila podjetij v Sloveniji, ki uporabljajo vakuumsko tehniko, je naša orientacija predvsem tuje tržišče. Ker smo relativno mlado podjetje, naš program trenutno obsega razvoj in proizvodnjo:

- oljnodifuzijskih črpalk,
- vakuumskih veznih elementov,
- vakuumskih komor,
- kotnih ventilov in stikal.

Pripravljamo pa že proizvodnjo vakuumskih ploščnih ventilov. Naši proizvodi so narejeni v skladu z ultra- in visokovakuumskimi zahtevami ter mednarodnimi vakuumskimi standardi in predpisi. Konstantno izboljševanje zasnove in tehnologije izdelave naše izdelke uvršča ob bok izdelkom ostalih svetovnih proizvajalcev vakuumskih komponent.

**KJE SMO**

Vacutech d.o.o.,  
Teslova 30,  
1000 Ljubljana

tel.: 01/477 66 55  
fax: 01/477 66 70  
url: [www.vacutech.si](http://www.vacutech.si)  
e-pošta: [info@vacutech.si](mailto:info@vacutech.si)

**SMO ČLANI**

Vacutech je član Tehnološkega parka Ljubljana



**-196°C**



**Želite shranjevati  
v tekočem dušiku ?**

SCAN, d.o.o., Preddvor, Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor  
☎ 04 27 50 200 ☎ 04 27 50 240 ✉ scan@siol.net www.scan.si

## DigiLine

### Advanced digital total pressure gauges for the entire vacuum range

- ▶ Total digital solution offering a complete line of:
  - Gauges covering the entire vacuum range from 2 bar to  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar
  - Controllers
  - Power supplies
- ▶ Data is read directly into a PLC or PC
- ▶ Easily integrated in your system control with the Profibus converter
- ▶ Choice of 2 serial interfaces (RS 232/RS 485)



## QualyTest™

### The new standard in helium leak detection!

- ▶ Simple, user-friendly operation
  - Only Start/Stop and Zero are required for standard operation
  - Menu driven
  - Operating unit and remote control in one unit
- ▶ ISO 9001 compatible
- ▶ Automatic background suppression
- ▶ Finds leaks to  $10^{-12}$  mbar l/sec



## Prisma™

### Quadrupole mass spectrometer for gas analysis and RGA

- ▶ Simple operation with Quadstar™ software – one click is enough
- ▶ Fast, trouble-free data transfer via fibre-optic cables, even over long distances
- ▶ Increased operating up-time with twin filaments
- ▶ Proven reliable software



**Vacuum is nothing, but everything to us**

**PFEIFFER**  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

SCAN d.o.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7, SI-4205 Preddvor, Phone +386(0)42750200, Fax +386(0)42450240, scan@siol.net