

ICONSISMUS XI



VAKUUMIST

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



48 let
DVTS

LJUBLJANA, OKTOBER 2007

ISSN 0351-9716

LETNIK 27, ŠT. 3 2007

UDK 533.5.62:539.2:669-982



Vacuum Technology Seminar

FREE SEMINAR AND REFRESHMENTS

THE OBJECTIVES

- Review of vacuum theory and calculations for building a vacuum system, designed to perform at specified pressure levels.
- Introduce the recent Varian solution and product developments.

NOTES

- Informal, to allow for questions & answers.
- Lecture Hours: from 09.00 a.m. to 14.00.
- Varian Vacuum Products Exhibition/Demo and Refreshments will follow.

CONTENTS

- HV/UHV Introduction
- System Pressure
- Total Gas Load
- System Pumping Speed
- Varian new products demo:
 - Scroll Pumps
 - Turbo Pumps
 - Leak Detectors

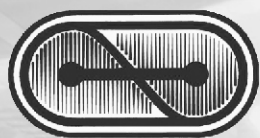
LOCATION:

M Hotel d.o.o.
Derčeva 4
1000 Ljubljana, Slovenia

DATE:

November 6th, 2007

In collaboration with:



MEREL

www.merel.si



VARIAN

For more information please contact: Ms. Tanja Mlakar - Tel. 02 229 73 92

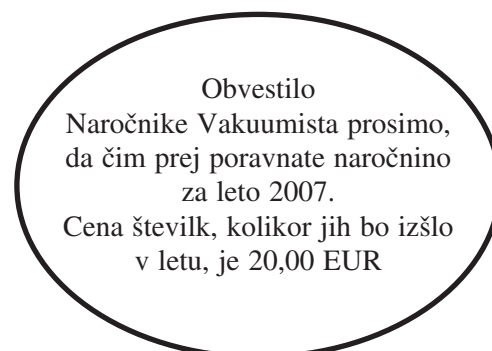
VSEBINA

ČLANKI

- * Inhibicija korozije bakra in njegovih zlitin s cinkom z benzotriazolom v kloridni raztopini (Tadeja Kosec, Ingrid Milošev) 4
- * Obrabna obstojnost keramike (Milan Ambrožič) 10
- * Ciklična voltometrija – elektrokemijska metoda za študij reakcijskih mehanizmov (Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev) 16
- * Valvasor o vakuumu in tankostenskih kipih (ob 320-letnici Valvasorjeve izvolitve v londonsko Kraljevo družbo) (Stanislav Južnič) 23

NASVETI

- * Opis metod za študij topografije površine podlag na mikronivoju (Peter Panjan, Miha Čekada, Matjaž Panjan, Srečko Paskvale, Jožko Fišer) 31



SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo**
- **PFEIFFER Vacuum Austria GmbH**

VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

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

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Miha Čekada

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

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

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

Vakuumist on-line: <http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/arhiv.htm>

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

INHIBICIJA KOROZIJE BAKRA IN NJEGOVIH ZLITIN S CINKOM Z BENZOTRIAZOLOM V KLORIDNI RAZTOPINI

Tadeja Kosec, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Z različnimi elektrokemijskimi in spektroskopskimi tehnikami smo raziskovali mehanizem tvorbe zaščitnih plasti na bakru, njegovih zlitinah s cinkom (zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn) v kloridni raztopini z benzotriazolom. Prisotnost benzotriazola v zračenih, rahlo kisli raztopini 0,5 M NaCl vpliva na raztapljanje bakra, njegovih zlitin s cinkom in cinka. Primerjali smo učinkovitost inhibicije na posamezen material in določili vrednosti proste Gibbsove adsorpcijske energije. Benzotriazol, ki je poznan kot korozijski inhibitor za baker, učinkovito inhibira tudi zlitini bakra in cinka ter cink. Rezultati impedančne spektroskopije pri potencialu odprtega kroga so pokazali, da je po dveh urah potopitve zlitina Cu-10Zn najbolj korozijsko zaščitena. Polimerna zaščitna plast Cu₂O/Cu(I)-BTA na bakru in ZnO/Zn(II)-BTA in Cu(I)-BTA na bakrovih zlitinah s cinkom ter ZnO/ Zn(II)-BTA na cinku služi kot dobra zaščita pred korozijo v kloridni raztopini.

Corrosion inhibition of copper and its alloys with benzotriazole in chloride solutions

ABSTRACT

The research is aimed to study the mechanism of formation of protective layers on copper, zinc and copper-zinc (Cu-10Zn and Cu-40Zn) alloys in chloride solution containing benzotriazole, by use of different electrochemical techniques and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The addition of benzotriazole to aerated, near neutral 0.5 M NaCl solution affects the dissolution of copper, zinc, Cu-10Zn and Cu-40Zn alloys. The inhibition efficiency and Gibbs adsorption energies of the investigated process are compared. Benzotriazole, generally known as an inhibitor of copper corrosion, is also shown to be an efficient inhibitor for copper-zinc alloys and zinc metal. Impedance measurements proved the Cu-10Zn alloy to be the most inhibition efficient at immersion time of two hours. The formation of Cu₂O/Cu(I)-BTA on copper, ZnO/Zn(II)-BTA and Cu(I)-BTA on copper-zinc alloys and ZnO/Zn(II)-BTA polymer surface film on zinc provides an effective barrier against corrosion on materials investigated in chloride solution.

1 UVOD

Benzotriazol kot najbolj poznan inhibitor korozije za baker se danes še marsikje uporablja kot dodatek v korozijskem sistemu⁽¹⁻³⁾. Raziskave iskanja različnih mehanizmov inhibicije korozije bakra so številne⁽⁴⁻⁸⁾. Benzotriazol naj bi se po eni teoriji na baker samo adsorbiral, po drugi pa naj bi nastala kemijska vez, pri kateri naj bi potekla kemisorpcija. Nastajanje kemijske vezi lahko opazujemo z uporabo adsorpcijskih izoterm, ki bi pri izbranih merilih pokazale, ali gre za fizikalno ali kemijsko adsorpcijo. V tem delu smo poskušali ugotoviti inhibicijski učinek benzotriazola ne samo na bakru, temveč tudi na njegovih zlitinah s cinkom ter na čistem cinku. Z uporabo različnih elektrokemijskih tehnik ter spektroskopskih metod za preučevanje površine smo opisali možno sestavo

zaščitne plasti, ki se tvori na preiskovanih materialih v 0,5 M NaCl.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Elektrokemijske potenciodinamske krivulje smo izmerili na potenciostatu Autolab PGStat 12 s programsko opremo GPES. Potenciodinamske meritve so bile izvedene v območju -250 mV od korozijskega potenciala do 1,1 V s hitrostjo preleta 1 mV/s.

Elektrokemijsko impedančno spektroskopijo smo izvajali prav tako na PGStat Autolab 12 s programsko opremo FRA2. Meritve smo izvedli v območju od 65 kHz do 0,05 Hz pri potencialu odprtega kroga z vzbujevalnim sinusnim signalom 5 mV. Impedančne odzive smo prilagodili nadomestnim shemam z uporabo programa Zview (Scribner). Meritve XPS smo opravili na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko (F4) na Institutu "Jožef Stefan" na spektrometru TFA Physical Electronics Inc. z monokromatizirano Al K_α (1486,6 eV) radiacijo in s hemisferičnim analizatorjem.

Iz bakrene (99,95 % čistost, Goodfellow, Velika Britanija) in cinkove (99,5 % čistost, Goodfellow, Velika Britanija) kovinske folije ter iz folije Cu-10Zn in Cu-40Zn smo izrezali diske s premerom 15 mm in jih vstavili v teflonsko ohišje. Tako smo pripravili delovno elektrodo. Za elektrokemijsko korozijsko celico smo uporabili trielektrodno celico volumna 300 mL proizvajalca Autolab. Za števno elektrodo smo izbrali dve palici iz nerjavečega jekla, za referenčno elektrodo pa sta nam rabili Ag/AgCl in nasičena kalomelova elektroda (NKE).

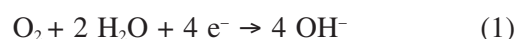
Delovanje benzotriazola smo študirali v raztopini 0,5 M NaCl, ki smo ji dodajali različne koncentracije benzotriazola. Tako pripravljena raztopina je imela pH 6,5. Raztopina je bila nasičena z zrakom.

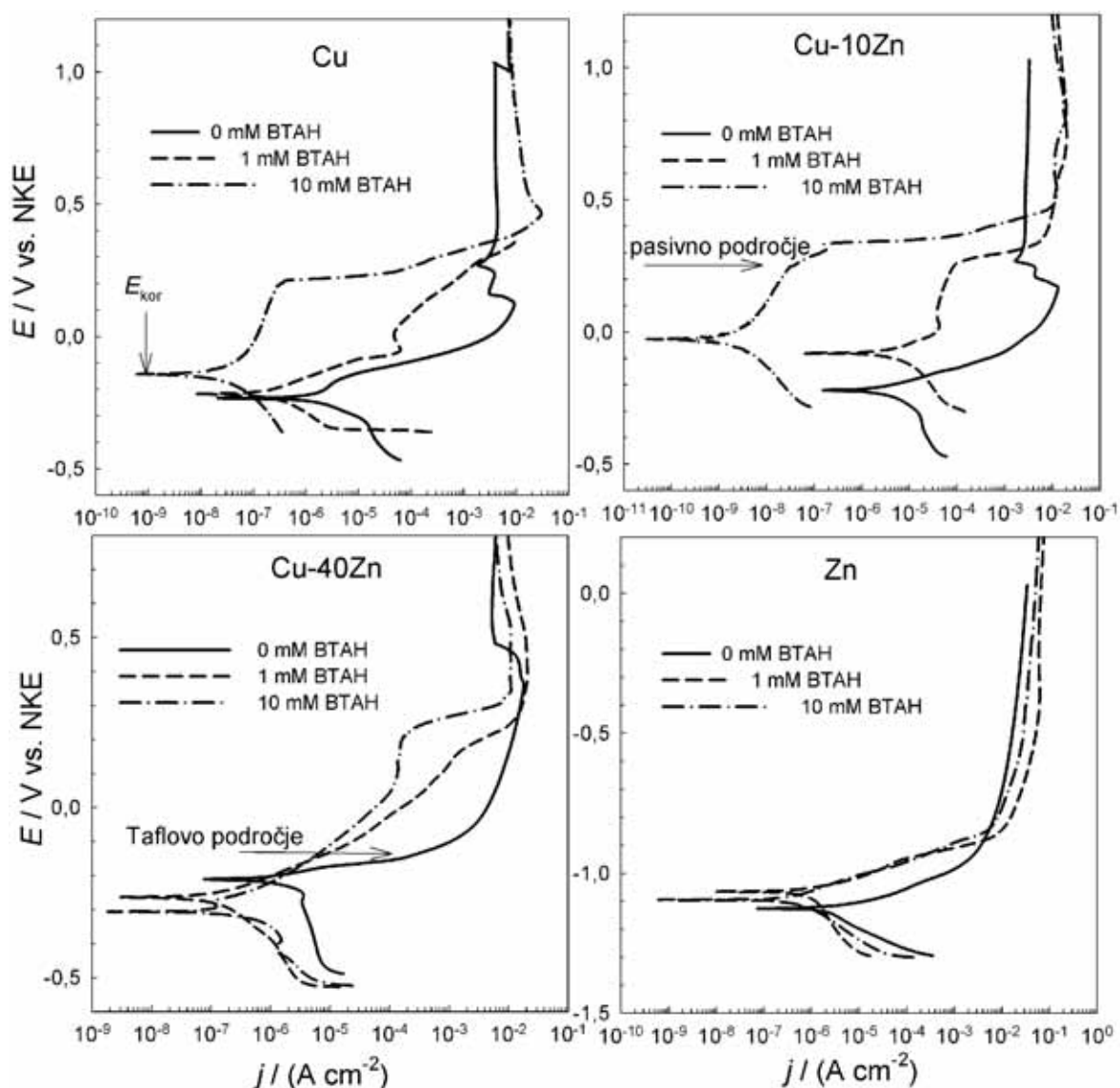
3. REZULTATI

3.1 Potenciodinamske meritve

Na sliki 1 so prikazane potenciodinamske krivulje bakra, njegovih zlitin s cinkom in cinka v 0,5 M NaCl.

V zračenih, rahlo kislih kloridnih raztopinah, pH = 6,4, baker in njegove zlitine s cinkom pri potencialih odprtega kroga oksidirajo do bakra (I). Raztopljeni kisik je oksidant, ki se reducira po reakciji⁽⁹⁾:





Slika 1: Potenciodinamske krivulje za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink v 0,5 M NaCl v prisotnosti inhibitorja, $\nu = 1$ mV/s

Cu^+ je lahko prisoten kot adsorbiran hidroksid $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ ali kot Cu_2O ^(10,11). Kloridni ioni se nato adsorbirajo na plast $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ in tvorijo adsorbiran kompleks po reakciji:

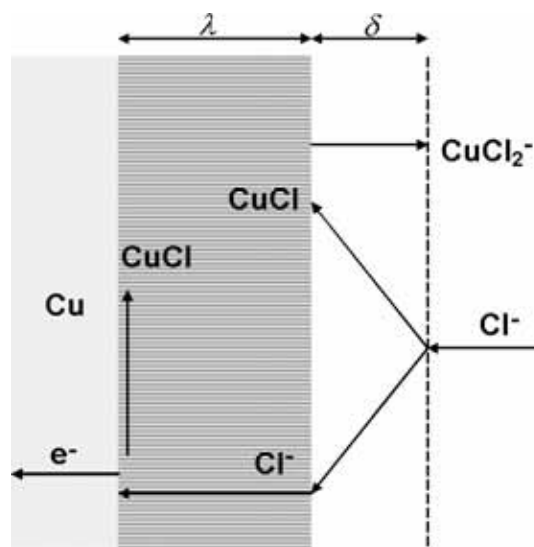


Taflovo področje za baker in obe zlitini je omejeno z vrhom pri najvišji gostoti toka, ki je povezana s tvorbo plasti CuCl :



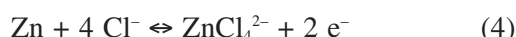
Proces je shematsko prikazan na sliki 2.

V Taflovem področju poteka raztapljanje bakra in zlitin (slika 1). Velika aktivnost kloridnih ionov ob elektrodi povzroči raztapljanje adsorbirane plasti CuCl po reakciji (3). Ko se CuCl ne more več raztapljati, ker ta proces omejuje ravnotežna konstanta za raztapljanje CuCl , se na elektrodi začne izločati trdna, porasta struktura CuCl .



Slika 2: Model raztapljanja bakra pri procesu rasti trdne plasti po zakonitosti Taflove kinetike na fazni meji kovina-plast in raztapljanje po kemijski kinetiki na fazni meji plast-raztopina

Med raztapljanjem bakra se istočasno raztaplja tudi cink po reakciji:



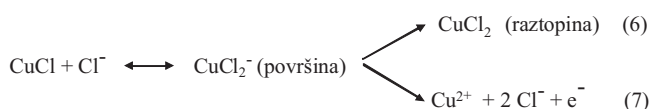
Del cinkovih atomov pa se lahko substituirata z bakrom (I) po reakciji ⁽¹²⁾:



Ta reakcija opisuje ponovno izločanje bakra na delih površine, pri čemer se plast obogati z bakrom oz. se razcinka in pri tem se raztopi več cinka. Reakciji (4) in (5) sta tako lahko vzrok za povečano gostoto toka pri zlitinah glede na baker. Vrednost gostote toka pri zlitini Cu-10Zn je manjša od gostote toka pri zlitini Cu-40Zn.

Medenina v primerjavi z bakrom nima izrazito drugačnega vedenja. Cink v medenini je manj žlahten, zato se površina medenine sčasoma obogati z bakrom oziroma se pri tem cink raztaplja. Govorimo o pojavu razcinkanja. Pri potencialu okoli 0,2 V lahko opazimo minimum gostote toka, ki nastopi, ko je tvorba CuCl končana.

Ker je topnostni produkt za CuCl nizek ($K_{\text{sp}}[\text{CuCl}] = 1,72 \cdot 10^{-7}$), se v kloridnem mediju CuCl raztaplja preko kompleksacije in tvori stabilne in topne komplekse po reakciji (3). Kloridni bakrov (I) kompleks lahko potem difundira v raztopino (reakcija (6)) ali pa se oksidira do bakrovega (II) iona (reakcija (7)). Opisani proces ponazarja naslednja shema ⁽¹¹⁾:



Obstajata dve razlagi za učinkovito inhibicijo benzotriazola. Prvi mehanizem ⁽⁴⁻⁶⁾ predpostavlja adsorpcijo benzotriazola na površino bakra po naslednji enačbi:

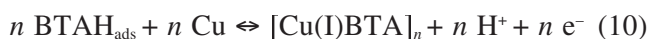


kjer je BTAH:Cu adsorbirana molekula benzotriazola na površini bakra.

Drugi mehanizem pa predvideva nastanek polimernega kompleksa Cu(I)BTA ^(7,8):



Tako naj bi spodnja plast bakrovega oksida s polimerom tvorila dvoplastno ali celo večplastno strukturo ⁽¹³⁾. Youda s sodelavci ⁽¹⁴⁾ pa je predlagal mehanizem, kjer sta adsorpcija ter tvorba kompleksa v ravnotežju, in sicer:



Enačba (3) kaže na to, da z večanjem vrednosti pH in koncentracije inhibitorja ter večanjem potenciala k bolj pozitivnim vrednostim spodbujamo nastanek

zaščitne polimerne plasti, medtem ko adsorpcija poteka v bolj kislih raztopinah, pri manjši koncentraciji inhibitorja ter pri bolj negativnih anodnih potencialih.

Potenciodinamske krivulje pod enakimi pogoji kot v raztopini 0,5 M NaCl smo izmerili za baker, obe zlitini ter cink v prisotnosti inhibitorja benzotriazola. Za študij procesov v prisotnosti inhibitorja smo uporabili osem različnih koncentracij BTAH: 0,01 mM, 0,05 mM, 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM, 5 mM, 10 in 30 mM (na sliki 1 sta prikazani le dve koncentraciji inhibitorja).

Dodajanje korozijskega inhibitorja v kloridno raztopino zmanjšuje korozijsko gostoto tokov in praviloma povečuje vrednost korozijskega potenciala E_{kor} pri vseh preiskovanih materialih. Korozijski tokovi se praviloma zmanjšujejo z večanjem koncentracije benzotriazola. Adsorpcijo benzotriazola na baker, cink ter obe bakrovi zlitini s cinkom lahko opišemo z Langmuirjevo adsorpcijsko izotermo ⁽¹⁵⁾:

$$\Theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (11)$$

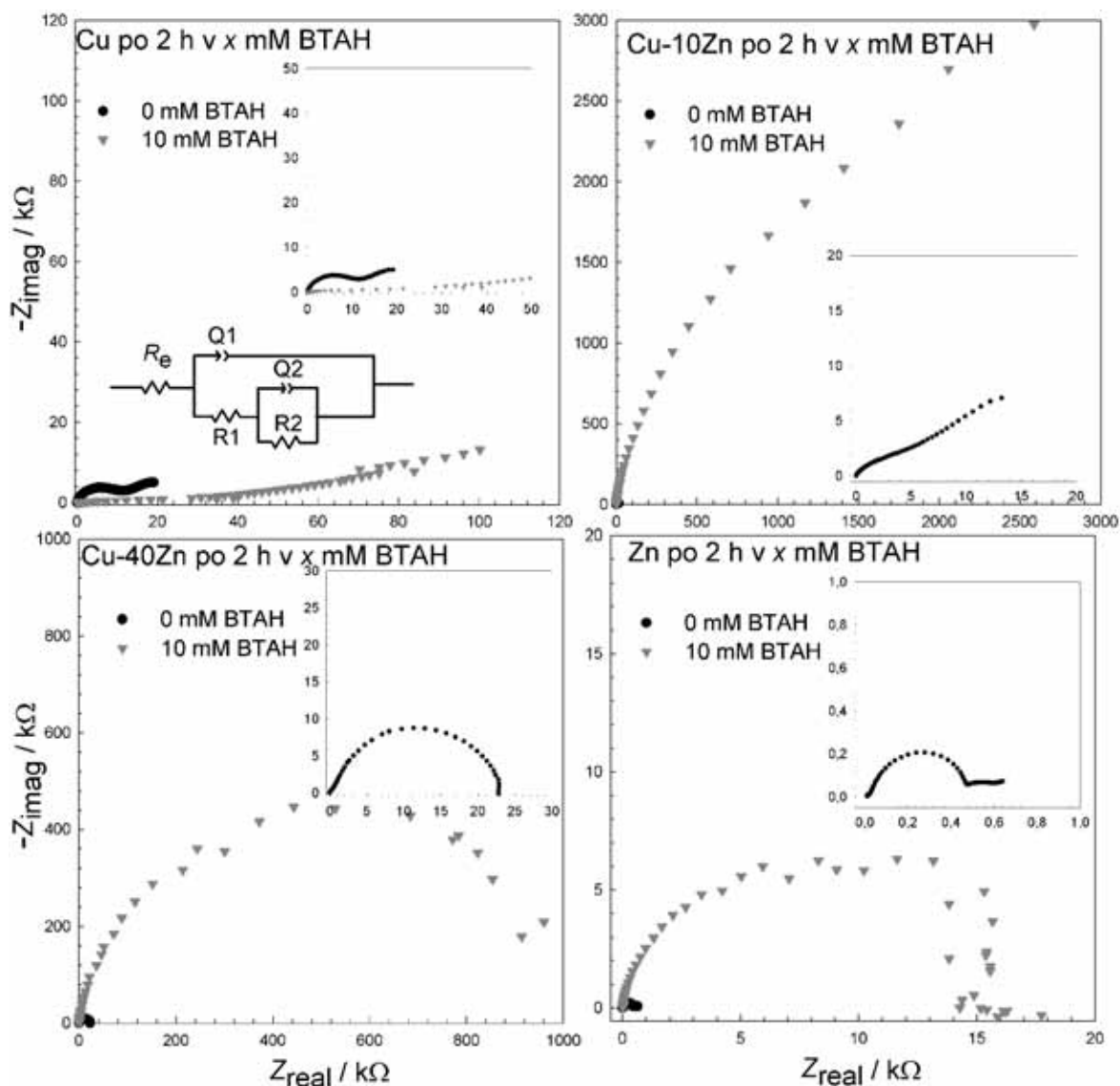
kjer je c koncentracija inhibitorja, K je konstanta in Θ je prekritost površine oziroma učinkovitost inhibicije (UI), ki se izraža v odstotkih.

Učinkovitost inhibicije lahko izračunamo iz korozijskih tokov, ki jih razberemo iz polarizacijskih krivulj, posnetih v kloridni raztopini z dodanega inhibitorjem za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink in brez njega.

Vrednosti za prosto adsorpcijsko energijo ΔG° okoli -40 kJ/mol kažejo na to, da je potekla tvorba kovalentnih vezi in lahko sklepamo na kemisorpcijo. Inhibicijska učinkovitost je najboljša za zlitino Cu-10Zn. Učinkovitost inhibicije pri zlitini Cu-40Zn je za koncentracije $c_{(\text{BTAH})} < 0,5$ mM manjša kot pri bakru, pri večjih koncentracijah pa je večja kot za baker. Benzotriazol povečuje učinkovitost inhibicije tudi pri cinku. Izračunana prosta adsorpcijska energija za zlitino Cu-10Zn je $-42,6$ kJ/mol, za Cu-40Zn $-38,2$ kJ/mol, cink $-37,6$ kJ/mol in baker $-36,3$ kJ/mol. Iz proste Gibbsove energije, izračunane iz rezultatov potenciodinamskih meritev, izhaja, da je prevladujoč inhibicijski mehanizem kemisorpcija.

3.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Iz rezultatov elektrokemijske impedančne spektroskopije pri potencialu odprtega kroga izhaja, da je polarizacijska upornost praviloma največja za zlitino Cu-10Zn, potem si sledita baker in zlitina Cu-40Zn ter cink. Izkazalo se je, da učinkovitost inhibicije narašča s časom potopitve za posamezen material ter da je le-ta večja za zlitino Cu-10Zn kot za baker in Cu-40Zn ter cink. S prilagajanjem impedančnih odzivov nado-



Slika 3: Nyquistov diagram za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink v 0,5 M NaCl ter v prisotnosti inhibitorja po 2 h potopitve elektrode pri potencialu odprtega kroga

mestnim vezjem, ki kažejo na fizikalno-kemijske procese na elektrodi, smo pridobili različne podatke. Iz kapacitivnosti C_{plast} (vrednost $Q1$ v nadomestnem vezju s slike 3), ki predstavlja rast polimernega zaščitne plasti na elektrodi, smo lahko določili debeline tvorjenih plasti po enačbi:

$$C_{\text{plast}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (12)$$

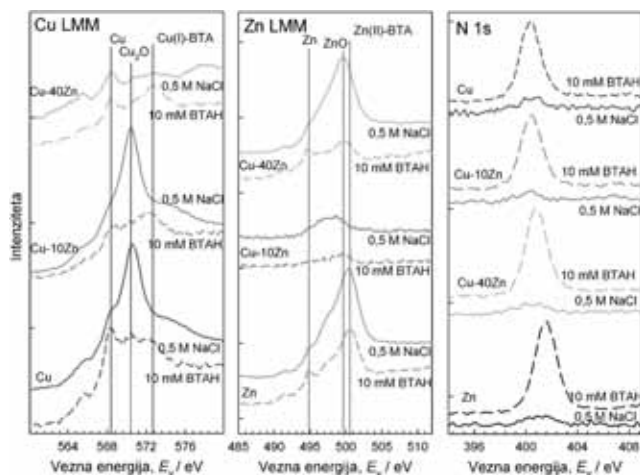
kjer je ε dielektrična konstanta prevleke, ε_0 je $8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, A je ploščina in d debelina plasti. Te debeline v kloridni raztopini z 10 mM BTAH po 2 h potopitve so, ob predpostavki, da je vrednost dielektrične konstante za polimerno plast 3, naslednje: 2,4 nm na bakru, 4,5 nm in 3,0 nm na zlitinah Cu-10Zn in Cu-40Zn ter 1,9 nm na cinku ⁽¹⁶⁾. Iz vrednosti skupne polarizacijske upornosti smo lahko izračunali učinkovitost inhibicije benzotriazola na posameznem mate-

rialu. Ta se tudi pri pogojih brez zunanje napetosti praviloma povečuje s časom potopitve elektrode v raztopini z inhibitorjem, večja pa se tudi s koncentracijo inhibitorja.

3.3 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

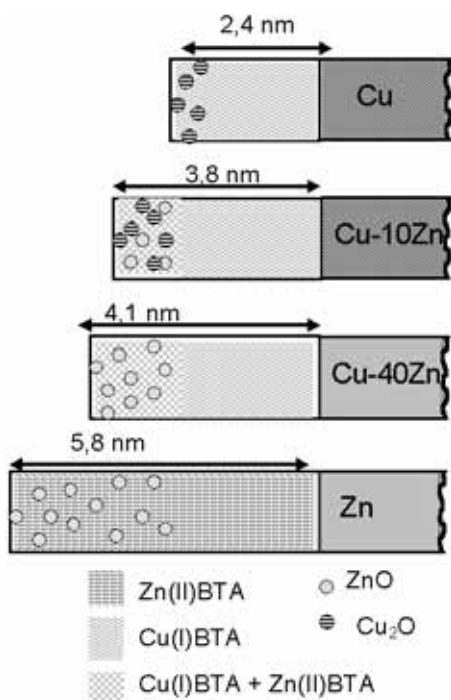
Prisotnost polimera [Cu(I)-BTA] smo dokazali z rentgensko fotoelektronsko analizo spektrov Cu LMM, Zn LMM ter N 1s (slika 4). Zaščitna plast na bakru in zlitinah, sestavljena in cinkovega in bakrovega (I) oksida ter zvrsti Zn(II)-BTA in Cu(I)-BTA, predstavlja dobro zaščito proti koroziji. Sestava plasti, ki se tvorijo v kloridni raztopini z dodanim inhibitorjem, je prikazana na sliki 5.

Na vzorcih, ki so bili vstavljeni v raztopino z 10 mM BTAH, najdemo pri vezni energiji 572,6 eV komponento v spektru Cu LMM (slika 4), ki je v lite-



Slika 4: Spektri Cu LMM in Zn LMM ter N1s za Cu, Cu-10Zn, Cu-40Zn in Zn v raztopinah 0,5 M NaCl ter v prisotnosti 10 mM BTAH

raturi na vzorcih bakra prepoznana kot [Cu(I)-BTA] ⁽¹⁷⁾. Iz spektrov Zn LMM prav tako lahko pri obeh zlitinah opazimo premik vrha ZnO v 0,5 M NaCl pri 499,1 eV na 500,2 eV v prisotnosti BTAH. Premik v raztopini z inhibitorjem je povezan z nastankom polimerne strukture med cinkom ali ZnO ter organskimi molekulami, tako da se tvori polimer [Zn(II)-BTA] ⁽¹⁸⁾. V primeru zlitin pa je jasno viden prispevek oksidnih zvrsti, Cu₂O in ZnO ter polimernih zvrsti [Cu(I)-BTA] in [Zn(II)-BTA].



Slika 5: Sestava plasti na površini bakra, zlitin Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cinka v 0,5 M NaCl v prisotnosti 10 mM BTAH po 2 urah izpostavitve

Prisotnost inhibitorja BTAH v vzorcih, ki so bili potopljeni v kloridno raztopino z inhibitorjem, lahko potrdimo z dušikovim vrhom N 1s pri vezni energiji 400,4 eV, ki se nahaja le v molekuli benzotriazola (slika 4). Ta vrh pripada triazolnemu dušiku in se sklada z rezultati iz literature ⁽¹⁷⁾. V kloridni raztopini vrha za dušik ni.

Iz rezultatov globinskega profiliranja, kjer smo ugotavljali sestavo po globini, smo lahko ocenili debeline nastalih plasti. Debelina polimerne plasti na bakru meri 2,4 nm, na zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn 3,8 nm oz. 4,1 nm ter na cinku 5,8 nm. S primerjavo debelin površinskih zaščitnih plasti, ki jih tvori benzotriazol, lahko ugotovimo, da tvori polimer Zn(II)-BTA debelo plast, medtem ko je zaščitna plast na bakru tanjša. Debeline plasti na zlitinah Cu-10Zn in Cu-40Zn, izračunane iz vrednosti kapacitivnosti iz impedančnih meritev, imajo podobne vrednosti kot debeline, pridobljene iz podatkov XPS.

S kombinacijo različnih tehnik, tako elektrokemijskih kot spektroskopskih, smo pridobili pomembne informacije o mehanizmu tvorbe zaščitne plasti na površinah preiskovanih materialov. Iz rezultatov impedančnih meritev in XPS lahko ugotovimo, zakaj je najboljšo zaščito proti koroziji pokazala površinska plast, ki se je tvorila na zlitini Cu-10Zn. Ta je namreč sestavljena iz mešanega polimera Cu(I)-BTA in Zn(II)-BTA ter ZnO in CuO ⁽¹⁸⁾. Površinska plast Zn(II)-BTA/ZnO prav tako daje določeno vrsto zaščite na površini cinka, pri čemer lahko ugotovimo, da je zaščitna plast v raztopini 0,5 M NaCl na bakru slabša od zlitin ⁽¹⁸⁾. To dokazuje, da je BTAH dober inhibitor za medenino in da je izraz benzotriazol kot "Yellow brass corrosion-inhibitor" upravičen.

4 SKLEP

Organski inhibitor benzotriazol učinkovito deluje tudi na zlitinah. Učinkovitost inhibicije se povečuje z večanjem koncentracije inhibitorja na bakru, zlitinah in cinku. Molekula benzotriazola se na površino bakra in zlitin veže s kemisorpcijo. Zaščitna plast na bakru je sestavljena iz Cu₂O in Cu(I)BTA, na zlitinah ZnO(Cu₂O)/Zn(II)BTA/ Cu(I)BTA in na cinku iz ZnO/Zn(II)BTA.

5 LITERATURA

- ¹<http://www.cda.org.uk/>
- ²R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, 2. izdaja, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York (2000)
- ³E. C. Ward, A. L. Foster, I.C. Weidner, D. E. Glaser, *Corrosion* (2004), 04079
- ⁴F. Mansfeld, T. Smith, E. P. Parry, *Corrosion*, **27** (1971), 289–294
- ⁵G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982), 579–584
- ⁶D. Thierry, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 1009–1014

- ⁷C. Tornkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 58–64
- ⁸V. Brusic, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F. P. Novak, F. B. Kaufman, B. M. Rush, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 2253–2259
- ⁹C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 373–383
- ¹⁰H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004), 5455–5550
- ¹¹H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), 2035–2043
- ¹²S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, A. Koc, *Mater. Chem. Phys.*, **93** (2005), 41–47
- ¹³A. D. Modestov, G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, **36** (1994), 1931–1936
- ¹⁴R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochim. Acta*, **35** (1990), 1011–1017
- ¹⁵T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007), 8863–8873
- ¹⁶B. Trachli, M. Keddad, H. Takenouti, A. Srhiri, *Corros. Sci.*, **44** (2002), 997–1008
- ¹⁷K. Mannsikkamäki, U. Haapanen, C. Johans, K. Kontturi, M. Valden, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006), B311–B318
- ¹⁸K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43** (2001), 1985–2000
- ¹⁹T. Kosec, Doktorska disertacija, junij 2007, Univerza v Ljubljani

OBRABNA OBSTOJNOST KERAMIKE

Milan Ambrožič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

POVZETEK

Obstojnost keramike proti obrabi med vsakdanjo uporabo je poleg drugih mehanskih lastnosti – trdote, togosti, tlačne in natezne trdnosti ter žilavosti – velikega pomena. Obstaja sicer povezava med obrabno obstojnostjo in nekaterimi drugimi mehanskimi lastnostmi, kot je trdota, vendar ta povezava ni vedno enolična in razvidna, saj so za obrabo keramike pomembni tudi mnogi drugi dejavniki, kot so koeficient trenja med stičnimi površinami, morebitne kemijske reakcije zaradi močno povišane temperature in nastanek "triboplasti". Zato je treba obrabno obstojnost kvantitativno opredeliti in jo izmeriti v ponovljivih razmerah.

Wear resistance of ceramic materials

ABSTRACT

Wear resistance of ceramics in the every-day use is of great importance, besides other mechanical properties, such as hardness, stiffness, compressive and tensile strength and toughness. There is some connection between wear resistance and other mechanical properties, such as hardness; this connection is however not always one-to-one correlated or obvious since several other factors are relevant, e.g. coefficient of friction between the contact surfaces, possible chemical reactions due to highly increased temperature, and the formation of tribofilm. Therefore, it is necessary to define the wear resistance quantitatively and measure it in the reproducible circumstances.

1 UVOD

Strukturna keramika se je zelo uveljavila in marsikje vsaj delno nadomestila kovine. Posebej pomembni področji njene uporabe sta inženirska keramika (keramika kot sestavni del naprav) in biokeramika (protetična keramika), kjer mora imeti material odlične mehanske lastnosti: veliko trdnost in trdoto ter čim boljše žilavost. Kjer pa je njena površina izpostavljena vsakodnevnemu trenju z drugimi stičnimi površinami, npr. v sklepnih keramičnih protezah (umetni kolk, kolena) in pri zobni protetiki, mora imeti tudi dobro obstojnost proti obrabi.

Zato je treba obrabno obstojnost kvantitativno opredeliti in jo meriti v čim bolj ponovljivih razmerah. Obraba materiala pri drgnjenju ob enak ali drugačen material je seveda tem večja, čim večja je sila trenja med površinama, ta sila pa narašča s pravokotno silo, ki tišči podlagi eno ob drugo. Obraba narašča tudi s časom drgnjenja oziroma relativnim premikom med stičnima površinama. Tako je smiselno opredeliti "faktor obrabe" k kot

$$k = \frac{\Delta V}{F_n s} \quad (1)$$

kjer je ΔV zmanjšanje volumna materiala oz. preskusnega vzorca (vzeto kot pozitivna količina) zaradi obrabe, F_n je pravokotna (normalna) sila med stičnima

površinama, s pa je razdalja, ki jo pri trenju naredi ena površina relativno glede na drugo. Fizikalna enota za faktor k je npr. mm^3/J in je skladna s pričakovanjem, da je zmanjšanje volumna materiala sorazmerno z delom sile (ali z vloženo energijo). Namreč, za trganje medatomskih vezi v materialu je potrebna energija, število potrganih vezi pa je sorazmerno tako z volumnom odnesenega materiala kot z energijo. Zavedati pa se moramo, da ta sorazmernost velja le do določene mere, saj so prisotni različni mehanizmi odnašanja materiala s površine.

Po drugi strani je sila trenja F_{tr} med stičnima površinama bolj merodajna od normalne sile F_n , saj je delo sile trenja, ki je vzporedna z relativnim gibanjem obeh površin, različno od nič, medtem ko je delo normalne sile nič. Sila trenja je sicer sorazmerna z normalno silo, vendar pa je odvisna tudi od koeficienta trenja k_{tr} : $F_{tr} = k_{tr} F_n$. Tako je lahko pri isti normalni sili F_n in pri sicer enaki keramiki hitrost obrabe zelo različna, če imamo različne koeficiente trenja med stičnima površinama, npr. zaradi oblivanja površin z vodo. Zato se morda zdi bolj smiselna zamenjava normalne sile s silo trenja v enačbi (1). Delo sile trenja $F_{tr} \cdot s$ lahko neposredno izmerimo, če je elektromotor, ki pri obrabnem preskusu vrtil vzorce glede na drsno podlago (ali nasprotno), opremljen s prikazovalnikom njegove moči, ki jo pomnožimo s časom trajanja preskusa. Vendar če je pri neki aplikaciji koeficient trenja vedno enak, je normalna sila vedno sorazmerna s silo trenja, tako da je enačba (1) povsem uporabna.

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) in drugimi mikroskopskimi tehnikami lahko pregledamo površine po obrabnem preskusu in sklepamo o mehanizmi obrabe. Na primer, ugotovimo lahko, ali pri določenih pogojih nastane intenzivno trganje celih kristalnih zrn iz materiala, s čimer se močno poveča obraba.

2 ZGLEDI MERITEV OBRABNE OBSTOJNOSTI IZ LITERATURE

Tu se omejim na opis obrabne obstojnosti dveh najpomembnejših inženirskih in biomedicinskih keramičnih materialov: aluminijevega in cirkonijevega oksida (Al_2O_3 in ZrO_2) in njunih kompozitov. Kar se tiče protetičnih materialov, se je Al_2O_3 uveljavil predvsem za kolčne proteze (v manjši meri v zobni protetiki), ZrO_2 pa za zobne nadomestke in le delno za umetne sklepe. V obeh primerih je zelo pomembna

obrabna obstojnost, zato je bilo narejenih veliko raziskav vedenja obeh keramičnih materialov pri obrabnih preskusih.⁽¹⁻¹¹⁾ Za vedenje teh materialov pri trenju in obrabi se je uveljavilo tudi ime "tribološke lastnosti materialov". Ime izhaja iz tega, ker pri stiku in relativnem gibanju razmeroma gladkih površin dveh trdih materialov nastane med njima še tretja plast, na kratko triboplast, in sicer iz aglomeriranih odkrušenih delčkov z ene ali obeh keramičnih površin.⁽⁶⁾ Nastanek triboplasti na eni ali na obeh stičnih površinah trdih keramik je zapletena kombinacija tlačnih napetosti, faznih transformacij, kemijskih reakcij zaradi povišanih temperatur ob trenju, kompaktifikacije odkruškov (ang. debris) in adhezije na prvotno keramično površino.

Triboplast spremeni hitrost obrabe ene ali obeh površin, med drugim zato, ker se zaradi nje spremeni koeficient trenja med površinama.^(3,7,9) Kemijsko in fazno sestavo triboplasti ter njeno hrapavost, ki seveda močno vpliva na koeficient trenja, lahko preučimo z vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom (SEM in TEM), rentgensko spektroskopijo, mikroskopom na atomsko silo (AFM), ramansko spektroskopijo, optičnim mikroskopom – profilometrom itd.⁽¹⁻¹⁰⁾ Koeficient trenja zaradi triboplasti je v osnovi lahko večji ali manjši kot pri začetnih keramičnih površinah, odvisno od pogojev preskusa. Poskusi kažejo, da se po začetnem spreminjanju (po določenem času preskusa oz. relativnem premiku med stičnima površinama) koeficient uravnoteži pri stalni vrednosti, kar kaže na to, da ga zares določa nastala triboplast.^(6,7,11)

Cirkonijev oksid za protetično uporabo je predvsem v polikristalni obliki z umetno stabilizacijo tetragonalne strukture, kar navadno dosežemo z molskim deležem nekaj odstotkov dodanega itrijevega oksida (Y_2O_3). V navadi je kratka oznaka Y-TZP (yttria – tetragonal zirconia polycrystals). Tetragonalna modifikacija ZrO_2 je pravzaprav metastabilna, saj ima pri sobni temperaturi globalni minimum proste energije monoklinska struktura. Zato je za metastabilni Y-TZP značilna lokalna transformacija v monoklinsko strukturo ($t \rightarrow m$) tam, kjer lokalna mehanska napetost v materialu doseže kritično vrednost.

To je po eni strani dobro za mehansko žilavost ZrO_2 , ki se zaradi možnosti transformacije $t \rightarrow m$ efektivno poveča.¹² Mehanizem tega tako imenovane transformacijskega ojačanja ZrO_2 je v tem, da ima monoklinska struktura večjo prostornino od tetragonalne, ker pa se v polikristalni obliki transformirana kristalna zrna ne morejo neovirano razširiti, povzroči transformacija lokalne tlačne napetosti v materialu. Tlačne napetosti lahko direktno zaustavijo širjenje kritične razpoke skozi snov ali vsaj absorbirajo del energije za njeno širjenje. Posledica tlačnih napetosti so tudi mikrorazpoke, ki tudi

absorbirajo del energije velike, kritične razpoke pri njeni lokalni interakciji z njimi.

Zaradi teh mehanizmov je značilna lomna žilavost K_C (merjena v nenavadnih enotah $MPa \cdot m^{1/2}$ = megapaskal krat koren iz metra) za ZrO_2 2-krat ali 3-krat večja kot za Al_2O_3 : $K_C \approx 6 MPa \cdot m^{1/2}$. Ravno lomna žilavost je inherentna lastnost materiala in ne trdnost (merjena v megapaskalih), ki je odvisna tudi od velikosti največjih defektov v materialu. Enota za lomno žilavost K_C izhaja iz tega, ker je trdnost materiala sorazmerna s K_C in obratno sorazmerna s korenomo velikosti največjih defektov. Po drugi strani pa se zaradi nastanka mikrorazpok na površini Y-TZP pri transformaciji $t \rightarrow m$ zaradi napetosti pri trenju površin lahko precej poslabša obrabna obstojnost materiala. Zato so začeli že takoj, ko se je pokazala možnost uporabe Y-TZP v protetiki, preučevati vpliv omenjene transformacije na njegove tribološke lastnosti.⁽¹⁻²⁾

Treba je najti kompromis med lomno žilavostjo in obrabno obstojnostjo ZrO_2 , razen tega pa rezultati raziskav kažejo na neenolično povezanost med tema veličinama, odvisno tudi od drugih pogojev obrabnih preskusov, ki med drugim določajo, kateri so poglobitvi mehanizmi obrabe. Medtem ko so Fischer in sodelavci ugotovili povečanje obrabne obstojnosti z večjo žilavostjo,⁽²⁾ je bila ugotovitev Basuja in sodelavcev ravno nasprotna.⁽⁷⁾

Aluminijev oksid ima sicer manjšo lomno žilavost kot cirkonijev oksid, ima pa večjo trdoto in navadno tudi večjo obrabno obstojnost, tj. manjši faktor obrabe pri enakih ali podobnih preskusnih pogojih. Danes marsikdo uporablja merilo, da je material dobro obrabno obstojen, če ima faktor obrabe po enačbi (1) manjši od vrednosti 10–15 m^3/J .^(8,10)

Krell in Klaffke sta primerjala obrabo Al_2O_3 , tetragonalnega ZrO_2 (z molskim deležem Y_2O_3 3 %) in kompozita Al_2O_3/TiC (TiC je titanov karbid).⁽³⁾ Pri tem je imela keramika Al_2O_3 različne povprečne velikosti zrn, od 0,4 μm do 3 μm , odvisno od majhne količine dodatkov, npr. MgO, ki imajo bistven vpliv na potek sintranja. Velikost zrn sta, kot je to v navadi, izmerila iz SEM-slik. Ob ravne površine vzorcev omenjenih materialov sta drgnila kroglice iz Al_2O_3 s premerom 10 mm. Obrabni preskusi so potekali v komori s kontrolirano temperaturo in vlažnostjo zraka. Drgnjenje kroglic Al_2O_3 ob vzorce je bilo oscilacijsko z amplitudo (polovičnim hodom) 0,2 mm in frekvenco 20 Hz; število ciklov je bilo 100 000 ob normalni sili 10 N. Poskus sta naredila pri sobni temperaturi, brez omakanja površin pri suhem zraku (relativna vlažnost 4 %) in vlažnem zraku (50-odstotna vlažnost), pa še tako, da sta kapnila malo destilirane vode med stični površini. Zmanjšanje volumna vzorcev zaradi obrabe sta izmerila z optičnim mikroskopom, z opazovanjem dimenzij sledi obrabe na vzorcih. Med preskusom sta

merila tudi koeficient sile trenja. Faktor obrabe sta izračunala po enačbi (1). Poleg obrabne obstojnosti materialov sta izmerila tudi njihov Youngov modul (meritev resonančne frekvence), trdoto in lomno žilavost (iz odtisov Vickersove piramide) in drugo.

Za Al_2O_3 sta ugotovila, da se z zmanjšanjem kristalnih zrn zmanjša faktor obrabe, torej poveča obrabna obstojnost. Nadalje, vlažen zrak ali tekoča voda med stičnima površinama zmanjšata koeficient trenja, kar v glavnem vodi do zmanjšanja faktorja obrabe. Faktorja obrabe Al_2O_3 in kompozita $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ sta podobna, obraba ZrO_2 pa je večja, ker pokažejo SEM-slike večjo površinsko razpokanost obrabne površine ZrO_2 v primerjavi s prvima dvema keramikama. Za boljšo obrabno obstojnost Al_2O_3 pri manjših zrnih so zelo pomembne mehanske lastnosti mej med kristalnimi zrnji, kar se kaže npr. v razmerju števila poti razpok po sredi zrn ali med njimi.

Z delčnimi homogenimi ali plastnatimi kompoziti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ lahko združimo prednosti obeh keramičnih komponent za doseganje večje zanesljivosti umetnih sklepov.^(5,9) Novak in sodelovci so razvili simetrične plastnate kompozite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZrO_2 stabiliziran z Y_2O_3) s tremi do sedmimi plastmi, tako da sta zunanji plasti iz Al_2O_3 , delež ZrO_2 pa se v notranjih plasteh povečuje. S tem so kombinirali veliko trdoto in obrabno obstojnost zunanjih plasti z veliko žilavostjo in upogibno trdnostjo notranjih plasti. Takšna sestava, kjer imajo notranje plasti večji prostorninski delež ZrO_2 kot zunanje, pa ima še eno posledico. Koeficient temperaturnega raztezanja ZrO_2 je večji kot pri Al_2O_3 , zato bi se notranje plasti pri ohlajanju od temperature sintranja do sobne temperature bolj skrčile kot zunanje, če bi bile proste. Ker pa so plasti povezane in se vse enako skrčijo, nastanejo v notranjih plasteh natezne preostale termične napetosti, v zunanjih plasteh pa tlačne. Le-te so za optimalne sestave plastnatih kompozitov v zunanjih dveh Al_2O_3 -plasteh enake več 100 MPa (negativne!). Zunanje tlačne napetosti še povečajo učinkovito upogibno trdnost kompozita,⁽¹³⁾ povečajo pa tudi obrabno obstojnost zunanjih površin.⁽⁹⁾

Obrabne preskuse kompozitov so Novakova in sodelavci izvedli na napravi TE77, Phoenix Tribology Ltd., Newbury, Anglija, in sicer z drsnim trenjem kompozitnih valjastih vzorcev (premer 36 mm, debelina 5 mm, ravne plasti razvrščene po debelini) ob 10-milimetrski kroglice iz Al_2O_3 , pri tem pa so bili vzorci potopljeni v destilirano vodo. Vzorci so bili pritrjeni v epoksi-smoli v nosilcu, gibanje kroglice Al_2O_3 pa je bilo enodimenzionalno drsno nihanje s hodom 7 mm in frekvenco 1 Hz. Normalna sila je bila $F_n = 50$ N, trajanje preskusov $t = 2$ h, kar je pomenilo relativno drsno razdaljo $s \approx 100$ m. Naprava je sproti merila silo trenja in z njo koeficient trenja. Sledi

obrade in obrabni volumen v vzorcih so izmerili z optičnim mikroskopom in profilometrom. Napetosti v posameznih plasteh so analizirali z rentgensko analizo (XRD) in nevtronsko difrakcijo. Tribo-pasti so preučili s SEM. Ugotovili so, da tlačne zunanje napetosti zmanjšajo število razpok v zunanjih plasteh, zmanjšajo količino odkruškov in s tem tudi debelino triboplasti, naredijo triboplast gladkejše, s tem pa zmanjšajo koeficient trenja in dodatno povečajo obrabno obstojnost.

Novakova in sodelavci so izdelali tudi prototipno glavico kolčne proteze na osnovi plastnatega kompozita $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Pri izdelavi takšnih kompozitov in njihovih izdelkov pa je treba biti previden: prevelik prostorninski delež ZrO_2 v notranjih plasteh sicer poveča velikost ugodnih tlačnih napetosti v zunanjih plasteh, a poveča tudi natezne napetosti v notranjih plasteh, ki lahko povzročijo tunelske razpoke, le-te pa seveda močno zmanjšajo upogibno trdnost kompozita.⁽¹⁴⁾ Eksperiment in račun sta pokazala, da je varna meja okrog 20 % prostorninskega deleža ZrO_2 v najbolj notranji plasti.

Ker se aluminijev oksid uporablja tudi v zobni protetiki, čeprav manj kot cirkonijev oksid, so Kalin in sodelavci raziskali obrabo sintetičnega hidroksiapatita (HA) pri drgnjenju ob aluminijev oksid.⁶ Hidroksiapatit je namreč glavni sestavni del zobne sklenine, izdelava in priprava vzorcev iz umetnega HA pa je enostavnejša. Uporabili so mešanico Ceratite (NGK, Spark Plug Co. Ltd., Nagoya, Japonska), ki je vseboval 70 % masnega deleža pravega hidroksiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in 30 % β -trikalcijskega fosfata (TCP). Za keramiko Al_2O_3 so vzeli vrsto In-Ceram (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Nemčija), ki se na splošno uporablja v zobni protetiki in vsebuje tudi infiltrirano lantan-aluminosilikatno steklo (le-to se nahaja na mejah med kristalnimi zrnji Al_2O_3). Pri obrabnih preskusih so drgnili HA-palčke dimenzij 5 mm \times 5 mm \times 15 mm z zaobljeno stično površino ob valje Al_2O_3 , in sicer v destilirani vodi. Parametri obrabe so bili: drsna hitrost $v = 2,5$ mm/s, sila $F_n = 10$ N, 20 N ali 30 N, drsna razdalja od $s = 3$ m do 20 m. Za merjenje obrabnega volumna so uporabili optični profilometer, za pregledovanje triboplasti in delčkov odkruškov (pobranih iz vode) pa mikroskopijo SEM, TEM in AFM.

Ugotovili so, da se površina Al_2O_3 skoraj nič ne obrablja in da k njeni obrabi prispeva le steklasta faza, na površini pa se ne tvori triboplast. Faktor obrabe HA je $1,1 \cdot 10^{-5}$ mm³/J = $1,1 \cdot 10^{-14}$ m³/J, in ta vrednost se uravnovesi nekako po 3 m drsne razdalje, podobno kot koeficient trenja, ki so ga sproti merili. Triboplast na obrabljenih površinah HA vsebuje različne strukture, njeni glavni elementi pa so kalcij, fosfor in kisik.

Liu in sodelavci so ugotovili, da dodatek 6 % (prostorninski delež) diopsida, $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$ precej izboljša tribološke lastnosti keramike Al_2O_3 . Obrabne preskuse so izvedli z rotacijskim drgnjenjem koluta iz ogljikovega jekla HRC 38–45 z notranjim radijem 35 mm in zunanjim radijem 50 mm ob kvadraste vzorce dimenzij 5 mm × 8 mm × 16 mm. Normalno silo so spreminjali od 50 N do 200 N, rotacijsko frekvenco jeklenega koluta pa od 40 r/min do 160 r/min. Silo in koeficient trenja so izmerili z meritvijo navora na kolut med vrtenjem, zmanjšanje prostornine vzorcev pa z optičnim profilometrom.

Med drugim so potrdili splošno znano dejstvo, da pri večjih silah F_n nastane bolj izrazito puljenje celih zrn, s čimer se močno poveča obraba. Zmanjšanje prostornine pa ni preprosto sorazmerno s silo F_n pri nespremenjenih drugih pogojih, saj je med drugim tudi koeficient trenja odvisen od F_n . Njihova najpomembnejša ugotovitev pa je verjetno ta, da se faktor obrabe $k = 10^{-15} \text{ m}^3/\text{J}$ za čisti Al_2O_3 pri danih pogojih preskusa zmanjša na desetino vrednosti pri 12-odstotnem deležu diopsida.



Slika 1: Fotografija nosilca s tremi belimi keramičnimi vzorci (a) in polirne naprave z nosilcem med prvo stopnjo obrabnih preskusov, s predhodnim poliranjem vzorcev na eni od treh polirnih plošč (b). Pri poliranju in obrabnem preskusu se vrtila spodnja plošča in nosilec z vzorci.

3 MERITEV OBRABNE OBSTOJNOSTI KORUNDNE KERAMIKE NA ODSEKU ZA INŽENIRSKO KERAMIKO

Ker na Odseku za inženirsko keramiko (K6) na Institutu "Jožef Stefan" nimamo komercialne naprave za merjenje obrabne obstojnosti keramike, smo se zatekli k improvizaciji. Zaradi sodelovanja z industrijo (AET, Tolmin) nas je zanimala obrabna obstojnost aluminijevega oksida Al_2O_3 . Obrabne preskuse lahko naredimo kar na napravi za poliranje keramičnih vzorcev, če poskrbimo za ponovljive pogoje preskušanja. Značilni postopek izdelave keramičnih valjastih vzorcev (tablet) je naslednji: vhodne prahove najprej meljemo z artritorskimi mlinom 1 h v izopropanolu. Nato jih enoosno stisnemo v valjastem kalupu s silo 4900 N, nato pa izostatsko stisnemo pri sobni temperaturi (CIP = cold isostatic pressing) pri tlaku 740 MPa. Vzorce sintramo 3 h pri temperaturi 1640 °C v zraku pri normalnem tlaku. Pripravili smo vzorce premera okrog 16,5 mm in višine okrog 4,5 mm, jih prilepili z lepilom Wax (tališče pri okrog 95 °C) po tri na nosilec, jih spolirali na več polirnih ploščah, nazadnje pa še z diamantno pasto z delci velikosti 3 μm. Potem smo vzorce odlepili, jih očistili z ultrazvokom v acetonu, jih stehali in ponovno prilepili na nosilec.

Naredili smo 5-minutni obrabni preskus pri stalni normalni sili in frekvenci vrtenja spodnje polirne plošče in nastavka za nosilec z vzorci (slika 1). Vzorce smo drgnili ob smirkov papir, na katerega smo zlivali suspenzijo deonizirane vode in diamantne paste s povprečno velikostjo zrn 45 μm. Nazadnje smo vzorce odlepili, očistili in spet stehali. Masa vsakega vzorca pred poliranjem in obrabnimi preskusi je bila okrog 3,5 g, zmanjšanje njegove mase pa nekaj stotink grama, kar smo lahko brez težav izmerili na laboratorijski tehtnici. Nismo uporabili enačbe (1) za faktor obrabe, ker nismo poznali sile F_n , razen tega, da je bila zaradi posebnega mehanizma vpetja nosilca vzorcev stalna. Ker so bili vsi pogoji za vse vzorce enaki, nam je zadostovala primerjava zmanjšanja njihove prostornine. Izračunali smo prostorninsko obrabo na enoto časa:

$$w = \left| \frac{dV}{dt} \right| = \frac{\Delta m}{\rho t} \quad (2)$$

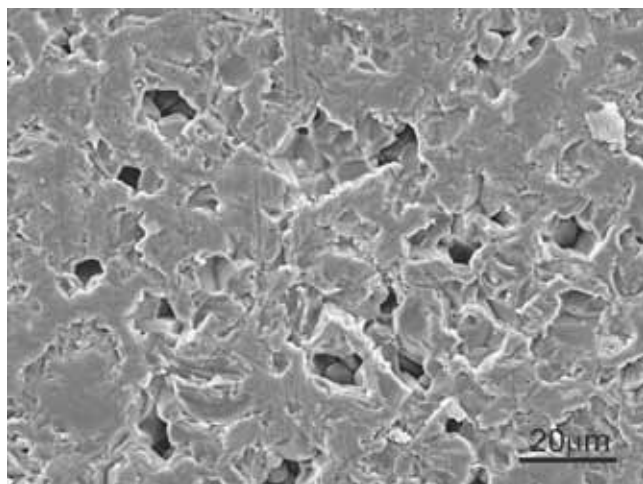
kjer je Δm zmanjšanje mase med preskusom, ρ gostota, izmerjena po Arhimedovi metodi, $t = 5$ min pa čas preskusa.

Izmerili smo obrabno obstojnost osem vrst keramike Al_2O_3 z različnimi dodatki, katerih sestavo – masne deleže prikazuje tabela 1. Keramiko z oznakami od 1 do 7 smo izdelali sami ali pa v podjetju AET iz Tolmina, s katerim sodelujemo pri optimizaciji Al_2O_3 -keramike, medtem ko je keramika z oznako 8 iz

nemškega podjetja Martinswerk in smo jo vključili v študij obrabne obstojnosti zaradi primerjave. Keramike 5–7 imajo enako sestavo, vendar je bilo nekaj razlik v postopku njihove izdelave. Za preverjanje ponovljivosti rezultatov smo za vsako vrsto keramike naredili po dva preskusa s po tremi vzorci. V zadnjem stolpcu tabele 1 je podana teoretična gostota keramike, izračunana na osnovi znanih gostot njenih sestavin. Dejanska gostota, izmerjena po Arhimedovi metodi, je manjša od teoretične, ker ima keramika poroznost med 3 % in 5 % (tabela 2).

Tabela 1: Sestava keramičnih vzorcev Al_2O_3 (v masnih deležih (%)) in njihova teoretična gostota

Oznaka	Al_2O_3 (%)	Steatit (%)	Drugo (%)	ρ_{teo} (g/cm^3)
1	97	3	-	3,93
2	94,08	3,92	ZrSiO ₄ : 2	3,92
3	94,08	5,92	-	3,875
4	94,08	3,92	AlTiO ₃ : 2	3,98
5	96	4	-	3,91
6	96	4	-	3,91
7	96	4	-	3,91
8	96	-	SiO ₂ : 1.9 CaO : 1.3 MgO : 0.8	3,93



Slika 2: Površina Al_2O_3 -keramike z oznako 1 po 5-minutnem obrabnem preskusu. SEM-mikroskop Jeol JSM-5800, povečava 1000-kratna, pospeševalna napetost elektronov 15 kV

Tabela 2: Rezultati meritev relativne gostote, velikosti kristalnih zrn, trdote in hitrosti obrabe po enačbi (2). Poleg povprečnih vrednosti so podane tudi standardne deviacije teh veličin.

Oznaka	Posebnost	ρ/ρ_{th} (%)	d (μm)	H_v (GPa)	w (mm^3/min)
1	manj steatita	$96,65 \pm 0,58$	$5,65 \pm 3,31$	$12,2 \pm 0,5$	$1,58 \pm 0,26$
2	ZrSiO ₄	$95,03 \pm 0,57$	$7,28 \pm 3,74$	$10,05 \pm 0,35$	$2,44 \pm 0,26$
3	več steatita	$94,77 \pm 0,67$	$4,65 \pm 2,45$	$9,9 \pm 0,65$	$2,72 \pm 0,14$
4	AlTiO ₃	$95,72 \pm 0,36$	$11,13 \pm 6,07$	$10,25 \pm 0,4$	$1,91 \pm 0,20$
5	ni mletja	$95,80 \pm 0,38$	$3,67 \pm 1,93$	$12,35 \pm 0,45$	$3,30 \pm 0,31$
6	-	$95,14 \pm 0,45$	$6,35 \pm 3,11$	$11,6 \pm 0,6$	$1,79 \pm 0,17$
7	ni mletja, CIP	$95,64 \pm 0,40$	$3,83 \pm 2,30$	$12,9 \pm 0,5$	$2,45 \pm 0,07$
8	Martinswerke	$97,24 \pm 0,40$	-	$12,9 \pm 0,4$	$2,15 \pm 0,15$

Razen obrabne obstojnosti in relativne gostote različnih vrst keramike smo izmerili tudi njeno trdoto H_v z Vickersovim odtisom pri normalni sili 49 N in povprečno velikost zrn d iz SEM-slik poliranih in termično jedkanih vzorcev. Rezultati so prikazani v tabeli 2.

Keramiko z oznako 6, ki ima 4 % steatita, navadno pripravljajo v podjetju AET.

SEM-posnetek na sliki 2 prikazuje značilno površino keramike Al_2O_3 po obrabnem preskusu. Vidimo lahko raze na posameznih zrnih in velike votline, ki so znak puljenja celih zrn s površine.

4 SKLEP

Iz tabele 2 so tudi z upoštevanjem standardne deviacije razvidne razlike v hitrosti obrabe w različnih keramik. Očiten je vpliv deleža steatita (primerjava keramik 1, 3 in 6): z zmanjšanjem deleža steatita se poveča obrabna obstojnost (manjši w). Steatit se namreč nahaja med kristalnimi zrni čistega Al_2O_3 in verjetno oslabi meje kristalnih zrn. Ni pa videti za te tri keramike korelacije med obrabno obstojnostjo in drugimi veličinami v tabeli 2, kot je trdota. Če pa primerjamo keramike 5–7 z enako sestavo, a nekoliko različno pripravo, ugotovimo, da ima keramika 6 največja kristalna zrna in najmanjšo obrabo. To je v nasprotju z rezultati Roya, Krella in sodelavcev, ki so ugotovili manjšo obrabo za keramiko s submikrometrskimi kristalnimi zrni v primerjavi s keramiko z večjimi zrni. Vendar so že Roy in sodelavci glede na svoje vire opozorili, da so si rezultati odvisnosti obrabne obstojnosti keramike od povprečne velikosti njihovih kristalnih zrn za nadmikrometrska zrna v literaturi nasprotujoči.⁽¹¹⁾ Rezultati so res močno odvisni tudi od pogojev in izvedbe obrabnih preskusov.

5 LITERATURA

¹Birkby I., Harrison P., Stevens R., *J. Eur. Ceram. Soc.* **5**, (1989) 37–45

²Fischer T., Anderson M. P., Jahanmir S., *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (2), (1989) 252–257

³Krell, D. Klaffke, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (5), (1996) 1139–1146

- ⁴Gee M. G., Jennett N. M., *Wear* **193** (2), (1996) 133–145
- ⁵Morita Y., Nakata K., Ikeuchi K., *Wear* **254** (1–2), (2003) 147–153
- ⁶Kalin M., Hockey B., Jahanmir S., *J. Mater. Res.* **18** (1), (2003) 27–36
- ⁷Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (7), (2004) 2031–2040
- ⁸Kerkwijk B., Garcia M., van Zyl W. E., Winnubst L., Mulder E. J., Schipper D. J., Verweij H., *Wear* **256**, (2004) 182–189
- ⁹Novak S., Kalin M., Lukas P., Anne G., Vleugels J., Van der Biest O., *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (1), (2007) 151–156
- ¹⁰Liu C., Zhang J., Sun J., Zhang X., *J. Eur. Ceram. Soc.*, v tisku (2007)
- ¹¹Singha Roy R., Guchhait H., Chanda A., Basu D., *J. Eur. Ceram. Soc.*, v tisku (2007)
- ¹²Lange F. F., *J. Mater. Sci.* **17** (1), (1982) 225–262
- ¹³Ambrožič M., Kosmač T., *J. Amer. Ceram. Soc.* **90** (5), (2007) 1545–1550
- ¹⁴Beranič Klopčič S., Ambrožič M., Kosmač T., Novak S., *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, (2007) 1333–1337

CIKLIČNA VOLTAMETRIJA – ELEKTROKEMIJSKA METODA ZA ŠTUDIJ REAKCIJSKIH MEHANIZMOV

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Ciklična voltometrija (*angl.* cyclic voltammetry, CV) je po navadi prva tehnika, ki jo uporabimo pri elektroanalitskih študijah. Tako dobimo hitro informacijo o redoks potencialih elektroaktivnih vrst in vplivu medija na redoks procese. Snemamo enojne ali večkratne tokovno-napetostne cikle, odvisno od informacij, ki jih želimo dobiti. Moč ciklične voltametrije je v pridobivanju informacij o termodinamiki redoks procesa, kinetiki prenosa elektrona in študiju sklopitve kemijskih reakcij ter adsorpcijskih procesov z redoks procesom.

Cyclic Voltammetry

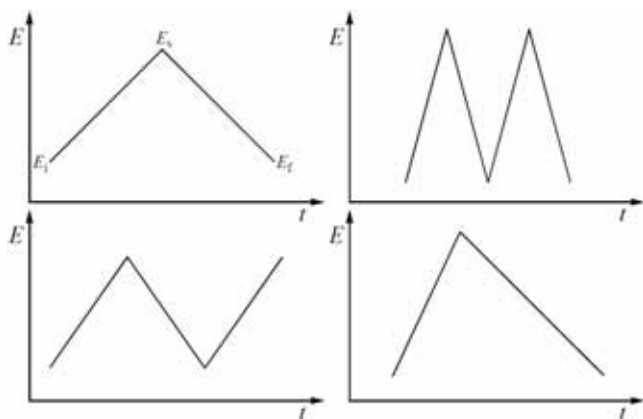
ABSTRACT

Cyclic voltammetry (CV) is commonly the first employed technique in electroanalytical study. It provides quick information about the redox potential of the electroactive species and the influence of media upon the redox process. Depending on the desired information we perform single or multiple cycles. Cyclic voltammetry is a very powerful technique for obtaining information about thermodynamics of the redox process, for studying kinetic properties of the charge transfer and coupling the chemical reaction and adsorption processes with the redox process.

1 UVOD

Ciklična voltometrija je elektrokemijska metoda za preiskovanje elektroaktivnih vrst, ki izvirajo iz kovinske elektrode ali iz preiskovane raztopine. Pri ciklični voltametriji kontroliramo eksperimentalne parametre s potenciostatom. Naloga potenciostata je spreminjanje potenciala na delovni elektrodi v ciklih. Sprememba potenciala s časom v (enota $V s^{-1}$, imenovana tudi hitrost preleta) je v anodni in katodni smeri linearna (slika 1).

Začetni potencial označujemo s simbolom E_i (*angl.* initial potential), potencial obrata z E_s (*angl.* switching



Slika 1: Primeri različnih oblik vzbujevalnih signalov

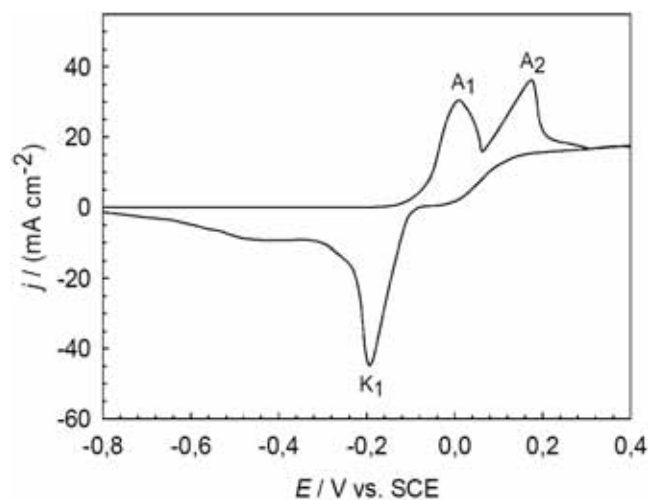
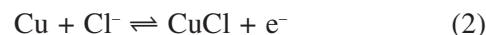
potential) in končni potencial z E_f (*angl.* final potential). Potencial je funkcija časa t po enačbi (1):

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

Predznak je odvisen od smeri spreminjanja potenciala (ali gre za anodni ali katodni proces). Pri spreminjanju potenciala merimo tok, ki se pri tem ustvari. Kot rezultat dobimo tokovno-napetostno krivuljo, ki jo imenujemo ciklični voltamogram. Treba je poudariti, da je po konvenciji anodni tok pozitiven in katodni tok negativen (v večini ameriške literature se to ne upošteva in se katodni tok označuje za pozitivnega).

Tokovni vrh pri ciklični voltametriji je posledica nastanka difuzne plasti v bližini elektrode površine. Na sliki 2 je prikazan tipičen ciklični voltamogram bakra v 3-odstotni raztopini natrijevega klorida. Pri tem gre za redoks proces, pri katerem elektroaktivna vrsta izvira iz kovinske elektrode. Razlaga tega procesa je naslednja.

V tem primeru izberemo začetni potencial bolj negativno od takega, pri katerem bi potekla oksidacija bakra, in ga povečujemo z določeno hitrostjo proti bolj pozitivnim vrednostim. Ugotavljamo, da sta v anodnem delu cikličnega voltamograma dva anodna vrhova, označena z A_1 in A_2 . Vrh A_1 se pojavi pri potencialu 8 mV in ustreza nastanku oborine Cu(I) klorida na površini elektrode po reakciji (2):



Slika 2: Ciklični voltamogram bakra v 3-odstotni raztopini natrijevega klorida, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Ker je ta plast porozna, so možne nadaljnje elektrokemijske reakcije skozi njo. Tako pri bolj pozitivnih potencialih opazimo vrh A_2 , ki se pojavi pri potencialu 0,174 V in ustreza nastanku CuCl_2^- (reakcija (3)) in kasnejši oksidaciji po reakciji (4):



Pri bolj pozitivnih potencialih se za anodnim vrhom A_2 nadaljuje precej intenzivni anodni plato (gostota toka približno 20 mA cm^{-2}), kar kaže na to, da je površina elektrode slabo zaščitena in je izpostavljena koroziji. Pri tej zaščitni plasti pa gre najverjetneje za ravnotežje med raztapljanjem CuCl_2^- in nastajanjem plasti CuCl . V katodnem ciklu pri potencialu $-0,192 \text{ V}$ opazimo le en vrh, označen s K1, ki najverjetneje ustreza redukciji CuCl_2^- .⁽¹⁾

V prejšnjem primeru dobimo tokovna vrhova zaradi oksidacije kovine, pri čemer začne tok eksponentno naraščati zaradi nastajanja bakrovih (I) ionov in kasneje doseže svoj maksimum. Oksidacija bakra pa ne more potekati neskončno dolgo, saj pride do tvorbe zaščitne plasti bakrovih kloridov (lahko tudi oksidov) in posledično do zmanjšanja raztapljanja bakra.

Ciklično voltometrijo pa lahko uporabljamo tudi pri študiju elektroaktivnih vrst, ki so v raztopini (torej niso del delovne elektrode). Delovna elektroda je v tem primeru iz inertnega materiala (zlata, platine, grafita). Pri tem načinu pa je interpretacija cikličnih voltamogramov nekoliko drugačna. Predpostavimo, da je v raztopini samo oksidirana oblika elektroaktivne snovi O. V tem primeru izberemo začetni potencial bolj pozitiven od takega, pri katerem bi potekla redukcija, in ga spreminjamo z določeno hitrostjo proti bolj negativnim potencialom. Ko pridemo s potencialom do stopnje, kjer se začne redoks reakcija (5), pride do eksponentne rasti katodnega toka, ki je difuzijsko kontroliran.



Hitro naraščanje toka pa vodi do zmanjšanja koncentracije O ob elektrodi in doseže svoj maksimum pri potencialu, ko se difuzijska plast izčrpa s komponento O. Posledica izčrpanosti difuzijske plasti je tokovni vrh, in ne sigmoidna krivulja, kot to opazimo pri polarografiji (če pa kljub temu na cikličnem voltamogramu opazimo sigmoidno krivuljo, lahko sklepamo na katalitsko regeneracijo analita). Kasneje sledi masno kontroliran prenos O do elektrode iz raztopine, kar vodi do zmanjšanja toka (podobno kot bi bila na cikličnem voltamogramu po tokovnem vrhu superponirana Cottrellova relacija). V drugem (anodnem) ciklu se sistem vede podoben, vendar v nasprotni smeri redoks procesa.⁽²⁾

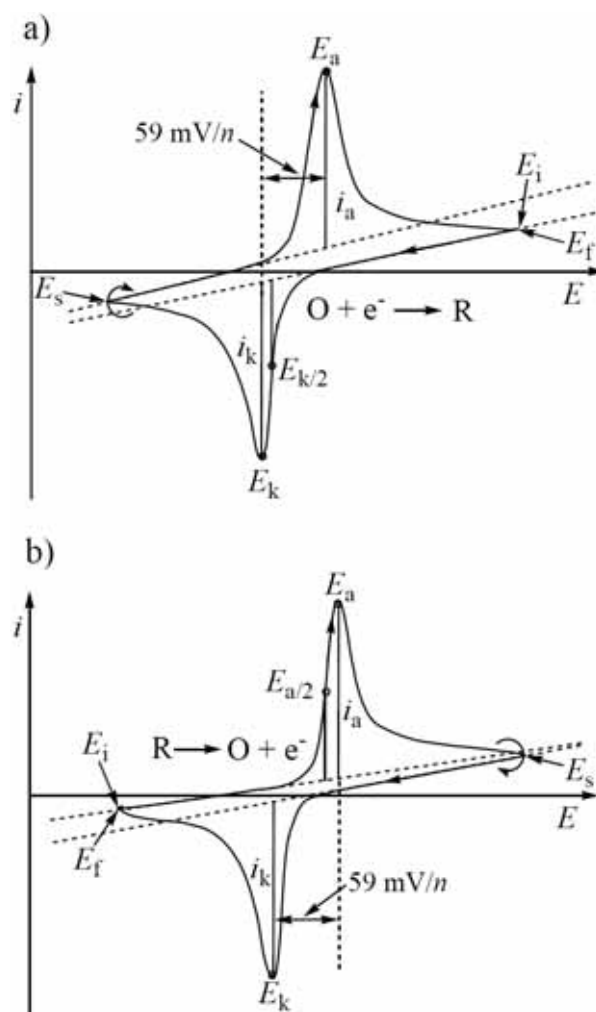
2 RAZLAGA REZULTATOV

2.1 Reverzibilni sistem

Tokovni vrh za reverzibilni sistem pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ podaja Randles-Ševčikova enačba (6):

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{\frac{3}{2}} AD^{\frac{1}{2}} cv^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Število elektronov je n , A je ploščina elektrode v kvadratnih centimetrih, D je difuzijski koeficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), c je koncentracija (mol cm^{-3}) in v je hitrost spreminjanja potenciala s časom (V s^{-1}). Reverzibilni sistem je difuzijsko kontroliran proces, kar pomeni, da je prenos elektrona kontroliran s hitrostjo transporta elektroaktivne vrste do elektrode, ki pa ga določa difuzija. Iz enačbe (6) je razvidno, da je tok sorazmeren koncentraciji analita in kvadratnemu korenu hitrosti preleta. Kadar imamo opravka z oksidirano obliko elektroaktivne vrste v raztopini, je razmerje i_r/i_f (*angl.* ratio of the reverse-to-forward peak currents) za reverzibilni sistem enako ena, pri čemer je v tem primeru i_r tok v anodni smeri (*angl.* r – reverse) in i_f tok v katodni smeri (*angl.* f – forward)



Slika 3: Ciklični voltamogram za reverzibilni enoelektronski sistem: a) začetna stopnja $\text{O} + e^- \rightarrow \text{R}$ in b) $\text{R} \rightarrow \text{O} + e^-$

cikličnega voltamograma (slika 3a). Na to razmerje lahko zelo vpliva sklopitev kemijskih reakcij z redoks procesom. Tipična ciklična voltamograma za reverzibilni enoelektronski sistem sta prikazana na sliki 3 ((a) elektroaktivna vrsta je v raztopini in b) elektroaktivna vrsta izvira iz kovinske elektrode).

Predpostavimo, da imamo v raztopini samo oksidirano obliko O. Tokovni vrh i_k bi moral biti za difuzijsko kontroliran proces sorazmeren s korenem hitrosti preleta. Kadar pa te odvisnosti ne najdemo, lahko sumimo na adsorpcijski proces elektroaktivne vrste, kjer je i_k sorazmeren hitrosti preleta (poglavje o študiju adsorpcijskih procesov, enačba (19)). Merilo za razlikovanje difuzijsko-adsorpcijskih mehanizmov podaja krivulja $\lg i_p$ (i_p pomeni i_a ali i_k) v odvisnosti od $\lg v$, pri čemer dobimo vrednost naklona 0,5 za difuzijsko kontroliran proces in 1 za adsorpcijsko kontroliran proces.

Potencial, pri katerem se pojavi vrh na cikličnem voltamogramu, je odvisen od formalnega potenciala (E^0) redoks procesa. Potencial tokovnega vrha E_k , ki ustreza redukciji, je podan z enačbo (7) (pri tem predpostavimo, da sta difuzijska koeficienta oksidirane in reducirane oblike enaka):

$$E_k = E^0 - 1,109 \left[\frac{RT}{nF} \right] \quad (7)$$

Formalni potencial za reverzibilni par pa je ravno med E_a in E_k .

$$E^0 = \frac{E_a + E_k}{2} \quad (8)$$

E_a je potencial anodnega vrha, E_k pa potencial katodnega vrha.

Enačba (9) podaja razliko med potencialoma obeh vrhov pri reverzibilnem sistemu.

$$\Delta E_p = E_a - E_k = \frac{0,059}{n} V \quad (9)$$

Iz razlike potencialov lahko iz enačbe (9) pri reverzibilni reakciji določimo število elektronov redoks procesa. Potencial anodnega in katodnega vrha je neodvisen od hitrosti preleta. Razlika potencialov katodnega in anodnega vrha za enoelektronski prehod je v idealnem primeru med 57 mV in 60 mV. To merilo pogosto ni izpolnjeno zaradi majhnega omskega padca, ki je posledica upornosti raztopine, in elektronskega ali matematičnega glajenja krivulje. V praksi je razmik vrhov 60–70 mV.

Če pri eksperimentu dobimo $\Delta E_p = 60$ mV in vemo, da je redukcija difuzijsko kontrolirana, lahko z gotovostjo trdimo, da v redoks reakciji sodeluje en elektron. Geometrijsko ploščino elektrode A lahko potem določimo z enačbo (6), če poznamo difuzijski

koeficient elektroaktivne vrste (uporabimo standard, npr. ferocen).

Ciklični voltamogram nam omogoča spremljati povezavo med potencialom na polovični višini maksimalnega toka $E_{p/2}$ in polarografskim polvalnim potencialom $E_{1/2}$ po enačbi (10) (pri redukcijskem procesu je predznak pozitiven).

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0,028}{n} V \quad (10)$$

Pri počasnih redoks reakcijah ali sklopitvah redoks procesov s kemijskimi reakcijami, kar je za kemika še posebej zanimivo, je situacija lahko povsem drugačna. Pri teh študijah postane ciklična voltometrija zelo močno orodje za diagnostiko procesov. Te informacije po navadi dobimo s primerjanjem eksperimentalno dobljenih voltamogramov s teoretičnimi (dobljenimi s simulacijo).

2.2 Ireverzibilni in kvazireverzibilni sistem

Pri ireverzibilnem sistemu nastane počasna izmenjava elektrona. Posamezni tokovni vrhovi se zmanjšajo in pomaknejo za določeno potencialno področje (slika 4).

Premik tokovnih vrhov v odvisnosti od hitrosti preleta za popolni ireverzibilni sistem lahko zapišemo:

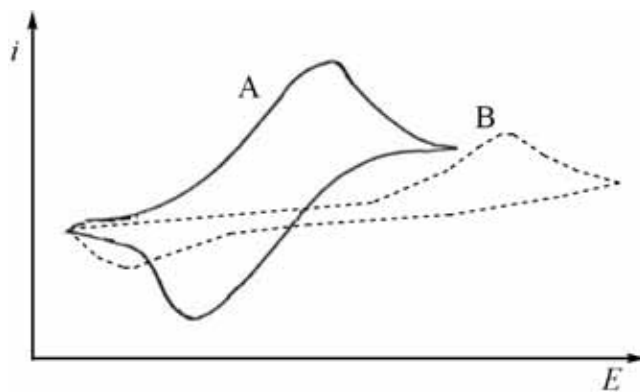
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left(0,78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right) \quad (11)$$

Koeficient prenosa je α , n_a je število elektronov, ki sodelujejo pri prenosu naboja, k^0 je standardni koeficient hitrosti heterogene reakcije (pomeni reakcijo med reaktantom in elektrodo).

Za tok pri določenem vrhu na cikličnem voltamogramu lahko zapišemo:

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (12)$$

Tok je še vedno sorazmeren koncentraciji, vendar bo manjši v primerjavi z reverzibilnim sistemom



Slika 4: Ciklični voltamogram za kvazireverzibilni (krivulja A) in ireverzibilni (krivulja B) redoks proces

(odvisno od vrednosti α). Pri $\alpha = 0,5$ je razmerje tokovnih vrhov reveribilni-ireverzibilni sistem 1,27 (za ireverzibilni sistem je tokovni vrh na višini približno 80 odstotkov toka za reverzibilni sistem).

Pri kvazireverzibilnem sistemu ($10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm s⁻¹) tok določa prenos naboja in masni transport. Oblika cikličnega voltamograma je funkcija $k^0/\sqrt{\pi aD}$ ($a = nFv/RT$). Pri večjih vrednostih $k^0/\sqrt{\pi aD}$ se proces približa reverzibilnemu, za majhne vrednosti pa se sistem vede kot ireverzibilen. Če povzamemo: kvazireverzibilni sistem ima v primerjavi z reverzibilnim sistemom vrh bolj razpotegnjen in večji razmik med anodno-katodnimi tokovnimi vrhovi.

3 ŠTUDIJE REAKCIJSKIH MEHANIZMOV

Ciklična voltametrika je zelo uporabna pri študiju kemijskih reakcij, ki presežejo ali sledijo redoks procesom. Redoks reakcije pri ciklični voltametriji označujemo z E, kemijske reakcije pa s C. Kemijske reakcije, ki direktno vplivajo na razpoložljivo koncentracijo elektroaktivne vrste, so pogoste za redoks procese mnogih organskih in anorganskih snovi. Sprememba v obliki cikličnega voltamograma, ki je posledica vpliva kemijskih reakcij na elektroaktivne reaktante ali produkte, nam pomaga pri študiju reakcijskih mehanizmov in pri ugotavljanju zanesljivih kemijskih informacij o reakcijskih intermediatih.

Ko redoks reakciji sledi kemijska reakcija, imenujemo tak sistem EC-mehanizem (enačba (13)).



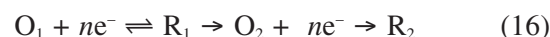
Na cikličnem voltamogramu bomo opazili manjši vrh i_r (po potencialnem obratu), kar je posledica kemijske reakcije in odstranitve reducirane oblike s površja elektrode. Razmerje i_r/i_f bo sedaj manjše od ena. Iz tega razmerja lahko določimo hitrost kemijske reakcije $R \rightarrow P$. V skrajnem primeru je lahko kemijska reakcija tako hitra, da je ves R pretvorjen v P in v anodnem ciklu ne opazimo nobenega vrha za i_r . Primer EC-mehanizma, vendar v nasprotni smeri kot v prejšnjem primeru, je oksidacija bakra do bakrovega (I) oksida v acetatnem pufri in prisotnosti benzotriazola (BTAH), pri čemer pride do tvorbe kompleksa Cu(I)-BTAH in posledično do zmanjšanja tokovnega vrha v povratnem delu cikličnega voltamograma.⁽³⁾ Informacije o hitrosti kemijske reakcije pri EC-mehanizmu lahko pridobimo tudi s spreminjanjem hitrosti preleta. Pri majhnih hitrostih je čas za kemijsko reakcijo $R \rightarrow P$ dovolj dolg, da vrha v drugem ciklu sploh ne opazimo. Nasprotno pa je pri višjih hitrostih, ko je čas, ki je na voljo za kemijsko reakcijo, majhen (poteče samo redoks reakcija) in na cikličnem voltamogramu opazimo tako anodni kot katodni vrh.⁽⁴⁾

Poseben primer EC-mehanizma je katalitska regeneracija O, ki je posledica kemijske reakcije (15).



Ta primer najdemo pri oksidaciji dopamina v prisotnosti askorbinske kisline.⁽⁵⁾ V prvi stopnji redoks procesa pride do tvorbe dopamin kinona, ki pa se v prisotnosti askorbinske kisline reducira nazaj v dopamin. V tem primeru lahko na cikličnem voltamogramu dobimo namesto tokovnega vrha sigmoidno krivuljo.

Enačba (16) prikazuje primer ECE mehanizma, kjer je kemijska reakcija $R_1 \rightarrow O_2$, vrinjena med dva procesa prenosa elektrona.



Ta primer mehanizma je s ciklično voltametrijjo možno opazovati, saj lahko oba redoks procesa spremljamo ločeno. Zelo veliko anodnih oksidacij sledi ECE-mehanizmu. Primer takšnega mehanizma je elektrokemijska oksidacija anilina do ustreznega kation radikala. Sledi dimerizacija do p-amino-dife-

Tabela 1: Elektrokemijski mehanizmi, sklopljeni s kemijskimi reakcijami

Mehanizem E _r , reverzibilni prenos elektrona, brez sklopitve s kemijskimi reakcijami:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
Mehanizem E _r C _r , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi reverzibilna kemijska reakcija:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
$R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$
Mehanizem E _r C _i , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna kemijska reakcija:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
$R \xrightarrow{k} P$
Mehanizem C _r E _r , reverzibilni kemijski reakciji sledi reverzibilni prenos elektrona:
$Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
Mehanizem C _r E _i , reverzibilni kemijski reakciji sledi ireverzibilni prenos elektrona:
$Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$
$O + ne^- \rightarrow R$
Katalitski mehanizem E _r C _i , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna regeneracija začetne snovi:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
$R + Z \xrightarrow{k} O$
Mehanizem, E _i C _i , ireverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna regeneracija začetne snovi:
$O + ne^- \rightarrow R$
$R + Z \xrightarrow{k} O$
ECE-mehanizem, večielektronski reverzibilni proces, med katerim je vrinjena reverzibilna kemijska reakcija:
$O + n_1e^- \rightleftharpoons R \rightleftharpoons O_2$
$O_2 + n_2e^- \rightleftharpoons R_2$

nilamina, ki pa zlahka oksidira.⁽⁶⁾ Če je kemijska reakcija zelo hitra, lahko govorimo o EE-mehanizmu. V tabeli 1 so zbrani tipični elektrokemijski mehanizmi, sklopljeni s kemijskimi reakcijami. Velika moč ciklične voltametrije je tako študij reakcijskih mehanizmov v kombinaciji z računskimi simulacijami.

MOTNJE FARADAYSKEGA ODZIVA

Obstaja veliko eksperimentalnih parametrov, ki motijo želen odziv cikličnega voltograma. Po drugi strani pa obstaja tudi veliko število različnih eksperimentalnih in teoretičnih metod, s katerimi lahko te motnje ugotovimo.

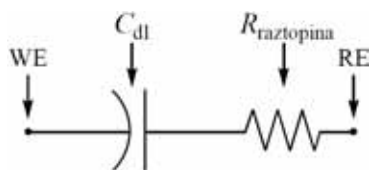
Na sliki 5 je prikazan model električnega vezja elektrokemijske celice, s katerim si lahko pomagamo pri razlagi težav, ki jih imamo pri ciklični voltametriji. Potenciostat kontrolira in meri vzpostavljen potencial delovne elektrode proti referenčni elektrodi. Fazna meja elektroda-raztopina je predstavljena kot kondenzator, ki je vezan zaporedno z nekim uporom. Nastanek dvoplasti (*angl.* double layer, dl) pri spremembi potenciala je analogen električnemu kondenzatorju. Upor v vezju pomeni upornost med delovno elektrodo (*angl.* working electrode – WE) in referenčno elektrodo (*angl.* reference electrode – RE). Kadar pride do znatnega padca napetosti (*IR*), nas to lahko privede do velike napake pri določanju potenciala delovne elektrode.

4.1 *IR*-padec napetosti

Teoretično pričakujemo pri ciklični voltametriji linearno ciklično spreminjanje potenciala s časom na delovni elektrodi. Padec napetosti, ki je posledica upornosti raztopine, nam ta idealni primer preprečuje. Tako moramo vzpostavljenemu potencialu na delovni elektrodi E_{VZ} prišteti še potencial, ki je posledica *IR*-padca. Dejanski potencial delovne elektrode E_{WE} je torej:

$$E_{WE} = E_{VZ} + IR_{RAZ} \quad (17)$$

Vzemimo primer tipičnega cikličnega voltograma. Katodni tokovni vrh se zaradi padca napetosti pojavi pri bolj negativnem potencialu, anodni pa pri bolj pozitivnem. Tako pri reverzibilnem prenosu elektrona opazimo namesto teoretičnega ($\Delta E_p = 59$ mV) večji razmik ($\Delta E_p > 59$ mV) že pri relativno



Slika 5: Nadomestno vezje elektrokemijske celice

majhnem *IR*-padcu. Tipični razmiki vrhov so pri reverzibilnem enoelektronskem procesu zaradi tega efekta okrog 70 mV. Efekt *IR*-padca je možno vključiti v simulacijske študije.

Ta efekt lahko zmanjšamo z uporabo elektrolitov z večjo koncentracijo, s postavitvijo delovne in referenčne elektrode na čim manjšo razdaljo in z uporabo majhnih elektrod. Prav tako lahko uporabljamo kompenzacijsko metodo, ki je na razpolago pri nekaterih komercialnih instrumentih.

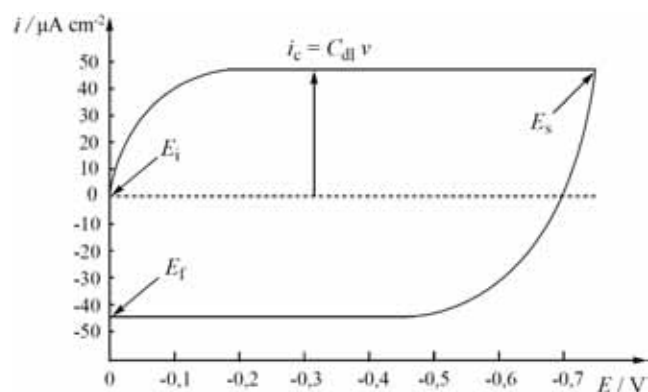
4.2 Kapacitivni tok

Zaradi fazne meje elektroda-raztopina, ki se vede kot kondenzator, naletimo še na eno oviro. Posledica nabijanja dvoplasti je kapacitivni tok. Do kapacitivnega toka pride pri potencialnih korakih, ki se jim pri generiranju linearnega signala ne moremo izogniti. Ta tok je v odsotnosti od faradayskega definiran kot:

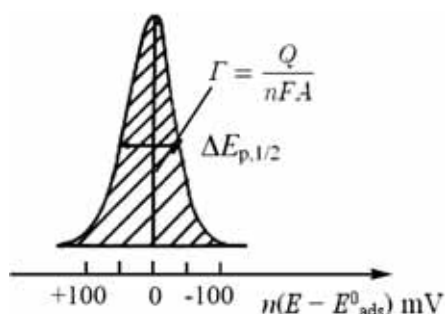
$$i_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-t/RC_{dl}} \quad (18)$$

Kapacitivni tok je i_c , C_{dl} (enota $F\ cm^{-2}$) je skupna kapacitivnost, ΔE je velikost potencialnega koraka, t je čas in R upornost. Krivulja $\ln i$ v odvisnosti od časa t nam da naklon $-(RC_{dl})^{-1}$ in presečišče $\ln(\Delta E/R)$. Tako je možno meriti kapacitivnost in upornost. Kapacitivnost je za večino elektrod v območju $10\text{--}20\ \mu F\ cm^{-2}$.

Pri tehniki ciklične voltametrije, ko priključimo začetno napetost E_i in se pomikamo s potencialom v katodno smer, kapacitivni tok raste določen čas in se kasneje ustali (slika 6). V anodni smeri (po potencialu obrata E_s) so razmere podobne, vendar v nasprotni smeri (i_c zamenja predznak). Tokovni plato je sorazmeren s hitrostjo preleta ($i_c = C_{dl} \cdot v$), medtem ko je faradayski tok sorazmeren s korenem hitrosti preleta. Tako dobimo večjo motnjo kapacitivnega toka pri višjih hitrosti preleta.



Slika 6: Odziv kapacitivnega toka za ciklični voltagram (predpostavljamo konstantno kapacitivnost)



Slika 7: Idealni ciklični voltamogram za površinsko plast na elektrodi. Pokritost Γ je možno dobiti iz ploščine tokovnega vrha

Kapacitivni tok lahko odstranimo z odštetjem toka ozadja ali s teoretičnimi metodami, ki pa so nekoliko bolj zapletene. Pri metodi odštevanja toka ozadja posnamemo ciklični voltamogram v raztopini brez prisotnosti analita, dobljeni tok pa odštujemo od cikličnega voltamograma, posnetega v prisotnosti elektroaktivne vrste. Ta metoda predvideva, da je dvoplast pri obeh eksperimentih podobna (kar je praviloma res, saj je ta najbolj odvisna od presežnega elektrolita).

Kapacitivni tok in IR -padec napetosti sta soodvisna. Kapacitivni tok je odvisen od hitrosti spreminjanja potenciala s časom, IR -padec pa povzroči motnjo v linearnosti spreminjanja potenciala s časom. Iz tega izhaja, da kapacitivni tok ne sledi teoriji natančno in ga je zato s simulacijskimi metodami težje določati.

5 ŠTUDIJA ADSORPCIJSKIH PROCESOV

Pogosto se zgodi, da ima elektroaktivna vrsta veliko afiniteto do površine elektrode. V tem primeru obstaja možnost, da bo adsorbat sodeloval v procesu prenosa elektrona. Pri adsorpcijsko-desorpcijskih procesih lahko sodelujeta tako reaktant kot tudi produkt elektrokemijskega procesa. Medfazne študije lahko izvajamo z velikim številom organskih komponent in kovinskih kompleksov (če pride do specifične vezave liganda). Razmik anodnih in katodnih vrhov je manjši, kot bi pričakovali za ta proces. Na cikličnem voltamogramu dobimo simetrične vrhove. Širina vrha na polovični višini $\Delta E_{p,1/2}$ ustreza $(90,6/n) / \text{mV}$ (slika 7). Tokovni vrh je sorazmeren s pokritostjo elektrode Γ (mol cm^{-2}) in hitrostjo preleta:⁽⁷⁾

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (19)$$

V praksi opazimo idealni primer enačbe (19) za relativno majhne hitrosti preleta, za hitre elektronske prehode in za adsorbirane plasti brez medmolekularnih interakcij.

Pri nasičenju površine elektrode se lahko ploščina tokovnega vrha uporabi za računanje površinske zasedenosti:

$$Q = nFA\Gamma \quad (20)$$

S tem dobimo površino na elektrodi, ki jo molekule določenega analita zasedejo, iz tega pa lahko sklepamo o orientaciji molekul. Pri tem načinu moramo biti še posebej pozorni, da pravilno odštujemo ozadje, drugače pridemo do napačnih rezultatov. Pokritost površine je po navadi povezana s koncentracijo določene snovi v raztopini (*angl.* bulk concentration). Ena izmed najbolj uporabljenih teorij adsorpcijskih izoterm je Langmuirjeva izoterma:

$$\Gamma = \Gamma_m \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \right) \quad (21)$$

Γ_m (mol cm^{-2}) je koncentracija določene snovi na površini, ki ustreza tvorbi monoplasti, in K adsorpcijski koeficient. Linearna zveza $\Gamma = \Gamma_m Kc$ se opazi pri majhnih koncentracijah adsorbata ($K \cdot c \ll 1$). Langmuirjeva izoterma velja za monoplastno adsorpcijo in predvideva, da med adsorbiranimi elektroaktivnimi snovmi ni interakcij.

Adsorpcijski tokovni vrhovi pa se lahko tudi prekrivajo z difuzijsko kontroliranimi tokovnimi vrhovi in jih je med seboj zelo težko ločevati. Stopnjo prekrivanja določa relativna moč adsorpcije oksidirane in reducirane elektroaktivne vrste. Ko se elektroaktivna snov adsorbira v oksidirani obliki na elektrodo, se tokovni vrh pojavi pri bolj negativnem potencialu (pri adsorpciji reducirane pa pri bolj pozitivnem), kot to pričakujemo za difuzijsko kontroliran tokovni vrh.

6 KVANTITATIVNA ANALIZA

Za kvantitativno analizo lahko uporabimo Randles-Ševčikova zvezo (enačba (6)), ki podaja linearno odvisnost toka od koncentracije elektroaktivne vrste. Pri tej analizi moramo biti še posebej pozorni, ko določamo bazno linijo. Kadar imamo na cikličnem voltamogramu dva sosednja vrha zelo skupaj (pogost pojav pri mešanicih), se bazna linija za drugi vrh določi z ekstrapolacijo toka prvega vrha, ki pada s $t^{-1/2}$. Mejo zaznave, ki je okrog $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, določajo predvsem nabijanje dvoplasti ob elektrodi in rezidualni tok. Znižanje meje zaznave je mogoče doseči z uspešnim odtegljajem toka ozadja. Baur in sodelavci⁽⁸⁾ so na ta način v svojem delu z uporabo ciklične voltametrije pri zelo velikih hitrostih preleta (200 V s^{-1}) merili *in-vivo* koncentracijo dopamina.

7 SKLEP

Za ciklično voltometrijo bi lahko trdili, da je osnova vseh nadaljnjih elektrokemijskih preiskav. Pri tej metodi dobimo hitro informacijo o elektroaktivnosti preiskovane snovi in reverzibilnosti redoks procesa. Z določenimi simulacijskimi metodami je možno ugotavljanje mehanizmov redoks in kemijskih reakcij. Pri določeni afiniteti analita do kovinske elektrode je možen tudi študij adsorpcijskih procesov in ugotavljanje adsorpcijskih izoterm. Motnja pri snemanju cikličnih voltamogramov je *IR*-padec napetosti in kapacitivni tok. S ciklično voltometrijo je možna tudi kvantitativna analiza (meja zaznave do

koncentracije $1 \cdot 10^{-5}$ M, z uspešnim odštetjem toka ozadja pa je možna analiza še nižjih koncentracij).

8 LITERATURA

- ¹H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004), 545–550
- ²D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH, New York, 1993
- ³M. Finšgar, Diplomsko delo, Ljubljana, 2006
- ⁴R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 706–723
- ⁵M. B. Gilbert, D. J. Curran, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1028–1032
- ⁶D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. R. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962), 3618–3622
- ⁷A. P. Brown, F. C. Ansen, *Anal. Chem.*, **49** (1977), 1589–1595
- ⁸J. Baur, E. Kristensen, L. May, D. Wiedemann, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **60** (1988), 1268–1272

VALVASOR O VAKUUMU IN TANKOSTENSKIH KIPIH (ob 320-letnici Valvasorjeve izvolitve v londonsko Kraljevo družbo)

Stanislav Južnič

AMNIM, d. o. o., Gorazdova 3, Ljubljana

POVZETEK

Valvasorjevo zanimanje za vakuumsko tehniko in tankostenske kipe je bilo tesno povezano s Kraljevo družbo v Londonu. Angleži so si nadvse želeli učenega sodelavca in poročevalca v našem delu sveta. Valvasor je preučeval vakuumске poskuse vidnega člana Kraljeve družbe Roberta Boyla, po drugi strani pa je kupil domala vse knjige njegovih nasprotnikov, sodelavcev rimskega profesorja Kircherja.

Metalurg Valvasor je pred jezuitsko cerkev sv. Jakoba postavil tankostenski Marijin kip, ulit po lastnem, izvornem postopku, ki ga občudujemo še dandanes. Svojo iznajdbo je opisal in narisal v vodilni londonski in leipziški reviji kot prvi mednarodno priznani izumitelj iz naših krajev.

Valvasor je knjige o vakuumu in drugih zagatah baročne dobe v precejšnji meri nabavljal po zgledu svojega prijatelja, tri desetletja starejšega deželnega glavarja grofa Volfa Engelberta Turjaškega, brata našega prvega vakuumista kneza Janeza Vajkarda Turjaškega. Slovenci smo Valvasorja poslovenili, njegovih prav tako zaslužnih učenih vzornikov Turjaških pa ne.

Valvasor about Vacuum and Thin Layers Casting

ABSTRACT

Valvasor's original contributions to the development of physics and techniques are put forward in connection with his fellowship at the Royal Society of London. The special concern is put on Valvasor's library with many Robert Boyle's books included. At the other hand Valvasor bought almost all works of Boyle's opponent Kircher. He collected the Jesuit's books, most of them connected with the Kircher's Roman College circle.

Valvasor cast a Virgin Mary statue and put it at the front of Jesuit St. Jacob's Church. He described his new thin layer casting method at London *Phil. Tran.* and Leipzig *Acta Eruditorum*.

Valvasor followed the Volf Engelbert Auersperg's example upon collecting books at his own library. Volf's brother Prince Janez Vajkard helped Otto Guericke at his Regensburg experiments as the first Carniolan vacuum researcher. Slovenes later adopted Valvasor as one of their own, but did not provide the same treatment for the erudite Auerspergs.

1 UVOD

Po preučevanju vakuumskih knjig turjaške knežje knjižnice je prav, da opišemo še Valvasorjeve knjižne zaklade kot dediče turjaškega baročnega duha. Številne knjige v Valvasorjevi knjižnici in njegove lastne raziskave so bile usmerjene v vakuumsko tehniko. Valvasor je v marsičem prekosil zgled deželnega glavarja Volfa Engelberta Turjaškega z nabavo obširnejšega branja v tujih jezikih iz oddaljenejših dežel, predvsem pa se je zanimal za Boylovo vakuumsko črpalko.

Valvasor je svoja poglavitna raziskovanja lastnosti materialov zapustil v skupno devetih zvezkih *Lumen naturae* in *Flos Physico-mathematicus*. Oba rokopisa sta se po žalostnem Valvasorjevem stečaju izgubila. Zato lahko Valvasorjevo poznanje vakuumskih in livarskih tehnik ocenimo le iz treh virov: z branjem njegovih v Zagreb prodanih knjig, s pregledom znanstvenih instrumentov v njegovi krški zapuščini in s preučevanjem njegovih tankostenskih kipov.

2 TANKOSTENSKI KIPI

Livarstvo ni bilo tuje Valvasorjevim ljubljanskim jezuitskim učiteljem, vendar jih je naš kranjski Janez Vajkard dodobra prekosil. Njegovo poznanje kovinskih materialov je preraslo zanimanje za alkimijo predvsem pod vplivom londonske kraljeve družbe in njenega pomembnega člana Roberta Boyla.

Valvasor je kupil stojalo in steber, po njegovem naročilu pa je Wolf Weisskirch(n)er iz Salzburga naredil kalup Marijinega kipa.¹ Pred božičnimi prazniki tik pred polnočjo 16. 12. 1681 je Valvasor ulil spomenik po svojem postopku v zvonarni pred Karlovškimi vrati na Karlovški cesti št. 15, kjer se je Krištof Schlag(s) uveljavil kot predhodnik poznejše zvonarske družine Samassa.

Na veliki petek, 27. 3. 1682, so kip prenesli pred bližnjo jezuitsko cerkev sv. Jakoba v jezuitskem kolegiju; Dolenjske ceste tisti čas še ni bilo, tako da zapora prometa ni bila potrebna. Stavbenik Marcello Genovese (Genevese) je Valvasorjevo umetnino dvignil na podstavek, ki so ga medtem zgradili zimi navkljub. Slovesnosti so prisostvovali rektorji jezuitskih kolegijev v Gorici, Trstu in na Reki, zato so se novice o Valvasorjevem izumu hitro razširile.

Valvasor je o svojem ljubljanskem Marijinem kipu in o novih postopkih za njegovo ulivanje poročal tajniku londonske kraljeve družbe Thomasu Galu; vzbudil je izredno pozornost kot redko kateri kranjski izumitelj prej ali pozneje. Leta 1687 je E. Halley v *Phil. Trans.* objavil Valvasorjevo pismo tajniku Thomasu Galu o novem načinu ulivanja kovinskih kipov ob lepi skici kipa boga Pana s piščalmi.² Verjetno je Valvasor ulil tudi Pana, čeravno danes ne vemo, kam ga je postavil.

¹ SBL, 3: 220

² Valvasor, 1970, 1/3: 426, 3/11: 266, 698, 688/689 (slika); Radics, 1910, 143, 145

Thomas Gale (* 1635/1636 Scruton v severnem Yorkshiru; † 1702) je bil nekoliko starejši od Valvasorja. Odraščal je kot sin edinec; šolal se je v Westminsteru, leta 1655 pa se je malo pred Newtonom vpisal na kolegij sv. Trojice v Cambridgeu. Diplomiral je leta 1659 in magistriral tri leta pozneje. Univerza je objavila nekaj njegovih verzov ob smrti Oliverja Cromwella, ki so mu prinesli ugled v deželi. Leta 1666 je postal profesor grščine v Cambridgeu, leta 1672 pa nadučitelj v šoli sv. Pavla, kjer se je med njegovimi dijaki najbolj izkazal ravno Valvasorjev poznejši prijatelj Edmund Halley. Dne 6. 12. 1677 so Gala izbrali v londonsko kraljevo družbo, skoraj natančno desetletje pred Valvasorjem. Januarja 1686 je Gale postal honorarni tajnik družbe. Za pomočnika si je izbral Halleyja, ki je dolžnost opravljal do leta 1699 in tako od vsega začetka poznal Valvasorjeva pisma, poslana v London. Nekaj let pozneje je Halley popotoval po Istri in Kvarnerju, iščoč primerno pristanišče za izkrcanje angleških enot v španski nasledstveni vojni; žal je njegov prijatelj Valvasor že desetletje prej umrl. Gale je po kraljevem naročilu tako dobro popisal spomenike v Londonu, da ga je mesto nagradilo s plaketo. Kot poznavalec spomenikov se je še posebej zanimal za Valvasorjevo ulivanje kipov. Že v začetku 17. stoletja so kalupe iz mavca zalivali s tekočo zmesjo ilovice za bogatejše Angleže, ki so se hoteli znebiti nadležnega smradu tam, kamor gre celo cesar peš. Takšne straniščne školjke so bile zelo drage, za nameček pa so še vpijale vodo.³ Zato so Gale in sodelavci iskali drugačne nove materiale in Valvasorjevim podobne inovativne postopke ulivanja. Livarstvo je bilo dobro razvito v neposredni sosesčini sedeža Kraljeve družbe na vzhodnem koncu Londona. Leta 1570 je Robert Mot tam ustanovil livarno, ki je pozneje prerasla v *Royal Whitechapel Bell Foundry*. Zaslovela je predvsem z ulivanjem londonskega *Big Bena* in ameriškega zvona *Liberty Bell* (1752). Središče angleškega železolivarstva je bilo v dolini z zgovornim imenom *Ironbridge*; tam so razvijali železarsko industrijo, ki je kmalu po Valvasorjevi smrti močno napredovala z Darbyjevim izumom koksanja (1735).⁴

Valvasorjev prijatelj Halley je urejal *Phil. Trans.* med letoma 1685 in 1693 ter v njih tiskal še druga Valvasorjeva dela. Prejšnji urednik *Phil. Trans.* Robert Hooke je sicer negodoval po svoji stari navadi. Nevoščljivo je namigoval, da Valvasorjev spis o tankostenskem ulivanju ne prinaša nič novega, z izjemo uporabe drugačnih kemikalij, predvsem ene tretjine "bizmuta" ali cinka v medi, zaradi katere zlitina laže teče.⁵ V resnici je bila ta novost nepomembna le na prvi pogled.

³ Lambrozzi, 1994, 93

⁴ Ruschitzka, 1985, 49

⁵ Reisp, 1987, 8; Paulin, Trbižan, 1996, 264

⁶ Reisp, 1983, 176

⁷ Trbižan, 2003, 177, 183

⁸ Paulin, Trbižan, 1996, 263, 264, 267–268; Paulin, 1998, 63, 65, 67, Šorn, 1984, 167; SBL, 4: 82

Hooke in mojster angleškega livarskega ceha sta vendarle odobrila objavo Valvasorjevega postopka, potem ko je dr. Aglionby primerjal Valvasorjeve novice s prakso londonskih obrtnikov.⁶ Valvasorjev vrstnik Aglionby je bil član Kraljeve družbe, dopisoval pa si je tudi s slovitim Lockom. Valvasor se je do neke mere zgledoval pri nemških lončarjih, pa tudi po daljnovzhodnih zlitinah, za katere je izvedel med ljubezenskimi dogodivščinami na območje današnjega Tunisa in Libije poleti 1669. Poleg kemijske sestave zlitine je Valvasor kljub Hookovemu omalovaževanju izboljšal predvsem razporeditev in oblikovanje ulivnih kanalov,⁷ saj se je imenitno spoznal na svoj posel. Danes ne vemo, ali je pri ulivanju uporabljal črpalko, kar je ob njegovem poznanju vakuumske tehnike dokaj verjetno.

Kemijska analiza in elektronska mikroanaliza sta pokazali, da vsebuje zlitina Valvasorjevega Marijinega kipa pri sv. Jakobu le stotinko odstotka bizmuta, zato pa skoraj 16 % cinka. Kot da bi baročni mojster slutil sodobne izkušnje, ki izpostavljajo bizmut za nevarnega povzročitelja krhkosti v bakrovih zlitinah, kjer ne sme preseči 0,005 %. Z dodajanjem cinka, 4 % svinca in nad 2 % kositra je Valvasor znižal tališče zlitine za 120 °C. Dobil je "kar najbolj tekočo" snov za ulivanje tankostenskih kipov in z njimi prekosal dosežke vseh svojih sodobnikov. Kot izkušen livar je razvil pretanjen občutek za blagodejen vpliv gladkih površin kanalov na boljše pretakanje zlitine v kalupu kipa. S pridom je upošteval važne vplive premazovanja površin, tako da se je znal izogniti nezaželenim sestavinam voska v premazih. Surovine je gotovo dobil iz domačih kranjskih in sosednjih krajev, čeprav podrobnosti ni objavil. Na današnjih slovenskih tleh je bilo v Valvasorjevem času šestindvajset fužin in peči oziroma plavžev. Na Koroškem so med izdelovali že v 15. stoletju. Mineralni cinkov karbonat *kalamino* (*zinccum*, *smithsonit*) je Valvasor bržkone dobil iz Rablja na Koroškem, zlitino bakra in cinka "zlata baker (*aurichalcum*)" pa na Cerkljanskem, kjer so bakrovo rudo kopali že v 15. stoletju. Malo pred Valvasorjevim ulivanjem kipov je Hans Sigmund Ottenfeld dobil dovoljenje za rudnik svinca v Črni na Koroškem (1665). Rudarji grofov Thurn-Valsassina so že štiri desetletja pred Valvasorjevim rojstvom začeli kopati svinca v severnejšem Pliberku in na Peci, revirja pa sta bila tudi v Železni Kapli in Rablju.⁸

Nemajhne stroške za Valvasorjev Marijin kip so poravnali kranjski deželni stanovi in tudi vrli baron Janez Vajkard je spravil nekaj zlatnikov v žep. Bogenšperg je dejansko kupil na "kredo", tako da mu

je denar prišel nadvse prav. Njegov postopek ulivanja kovinskih kipov je bil pet let po angleški objavi v Londonu preveden v prvem zvezku nove revije *Acta Eruditorum*, ki so jo na pobudo slovitega učenjaka Leibniza začeli izdajati v Leipzigu. Latinska objava v prvi številki te znamenite revije že sama po sebi kaže, kako pomembne so se tujcem zdele Valvasorjeve ideje, medtem ko je prezgodaj postaran hiral v Krškem. Nihče ni prerok v domovini, še posebej pa ne na Kranjskem.

Valvasor si je želel čim bolj tekoče stopljene zlitine, ki jo je ulil v vmesni prostor prekrite osnovne oblike kipa. Pri tem je natančno upošteval prirastek velikosti modela kipa zaradi dodane plasti kovine. Tedanja kvaliteta litine seveda ni dopuščala tako tankih plasti, kot so osnova Valvasorju še neznanih sodobnih vakuumskih postopkov prekrivanja površin.

Ko je bil kip narejen, je Valvasor odstranil kalup in drobne kanale, skozi katere je vlival zlitino v jami za zvonove. Odrezani ulivni sistem je spravil za "ponovno uporabo";⁹ tega gotovo ne bi storil, če ne bi ulil še veliko drugih kipov, čeprav sedaj poznamo le ljubljanskega.

V času svojega poročanja Kraljevi družbi še ni poskusil uliti ničesar daljšega od devetih čevljev (3 m), vendar ni dvomil, da zmore tudi višje izzive. Napovedal je, da bo ulil kip cesarja Leopolda na konju. Vladarja med ježo je nameraval ovekovečiti v nadnaravni velikosti v spomin na njegov obisk Ljubljane leta 1660. O izvedbi se je že dogovarjal s kranjskimi deželnimi stanovi,¹⁰ ki so bili pripravljene kriti stroške Leopoldovega spomenika. Čakal je še na konec turške nevarnosti, ki se je začela julija 1683 s turškim obleganjem Dunaja. Po kosilu 7. 8. 1683 je sam četrti stotnik Valvasor naglo odjezdil iz Ljubljane kot vrhovni poveljnik kranjskih čet na pomoč ogroženi Štajerski.¹¹ Boylove knjige o vakuumskih tehnikah je za nekaj mesecev odložil, da bi gosje pero zamenjal z bridko sabljico in s samokresom. Na praznik vseh svetnikov je bil že doma, vendar načrta z Leopoldovim kipom ni uresničil, saj je bil ob koncu "dunajske" vojne leta 1699 že dolgo pod rušo.

Valvasorjev opis postopka ulivanja tankostenskih kipov je bil prvi mednarodno priznani tehniški dokument kranjskega izumitelja na področju metalurgije in tehnike v celoti.¹² Vsekakor Marijin kip ni bil edini izdelek izkušenega livarja Valvasorja, čeprav nam drugi (še) niso znani.

3 GALILEIJEV KROG

Valvasor je pilil svoje poznanje livarskih in vakuumskih tehnik v skrbno izbrani domači knjižnici, marsikaj pa je izvedel med večletnimi mladostnimi popotovanji. Bral je tudi starejša mnenja o vakuumu, med njimi Sebastiana Fox-Morzillo iz Seville, ki je v Louvianu na jugu Nizozemske študiral klasično filozofijo. Španski kralj Filip II. ga je imenoval za skrbnika svojega sina Carlosa, vendar je Fox-Morzillo utonil na poti v novo službo.

Valvasor je bral prvi posmrtni ponatis Fox-Morzillove filozofije narave Aristotela in Platona, posvečen njegovemu nesojenemu delodajalcu Filipu II. Fox-Morzillo je v enajstem poglavju prve od petih knjig opisal neskončnost in vakuum. Po Parmenidu naj bi Bog imel možnost ustvariti neskončnost, predvsem pa se je Fox-Morzillo skliceval na Platonovega Timaja in zavračal prazen prostor brez snovi.¹³

Valvasor se je zanimal za Galileijevega predhodnika Baldija, ki je v Padovi študiral matematiko ob Galileijevem prijatelju markizu Guidu Ubaldju del Monteju. Leta 1570 ga je učitelj matematike Commandino nagovoril, da je prevedel Heronove študije vakuumskih naprav iz stare grščine v italijanščino. Objavil ga je komaj leta 1589 z uvodno študijo zgodovine mehanike. Šele prevod je omogočil razvoj Heronovih idej o resničnosti praznega prostora v Galileijevo snov, sestavljeno iz atomov, ločenih z vakuumom. Valvasor je kupil italijanski prevod Herona, ki ga je objavil Commandinov učenec Alessandro Giorgio iz Urbina (1592); za nameček je nabavil še nemški prevod iz leta 1688, prirejen po Commandinovem latinskem prevodu. Hranil je tudi Baldijevo najpomembnejše delo o Aristotelovi mehaniki, objavljeno posmrtno leta 1621. Baldi je pripisal Aristotelu celo nalogo z vakuumsko posodo; to seveda ni bila prvotna misel Aristotela, ki vakuuma sploh ni odobral. Baldi se je k vakuumu znova povrnil z razmišljanjem o samotožnem črpanju vode iz vodnjaka ob zaključku knjige.¹⁴

Med Kircherjevimi učenci na Rimskem kolegiju se je izkazal jezuit Francesco Lana Terzi. Valvasor je kupil prva dva dela Lanovega Pouka naravoslovja, Bernard Ferdinand Erberg pa je za ljubljanske jezuite nabavil vse tri dele šestdeset let po natisu. Lana je natančno opisal Torricellijeve, Boylove in druge poskuse s plini in vakuumom. Zaupal je mnenjem Kircherja in Schotta, Galileija pa je kritiziral.¹⁵ Leta

⁹ Paulin, Trbižan, 1996, 267

¹⁰ Radics, 1910, 146

¹¹ Reisp, 1983, 164

¹² Paulin, Trbižan, 1996, 263

¹³ Fox-Morzillo, 1560, 28', 29', 30'-31'

¹⁴ Baldi, 1621, 37, 48, 54, 159-161

¹⁵ Lana, 1686, 2: 176; 1684, 1: 175, 177-178; 1692, 3: 214-215, 238-239, 297

1670 je zaslovel z načrtom okroglih vakuumskih zrakoplovov iz bakrene pločevine in se včlanil v londonsko Kraljevo družbo, tako kot pozneje Valvasor.

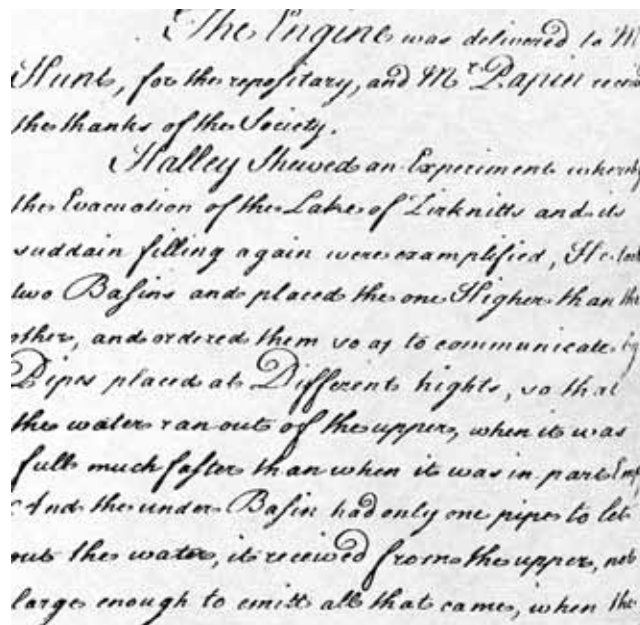
4 BOYLOVA VAKUUMSKA ČRPALKA

Valvasor je kupil šest Boylovih tiskovin, med njimi ženevska zbrana dela (1680) v trinajstih zvezkih s petindvajsetimi poglavitnimi knjigami. Valvasorjevo navdušenje nad Boylom je mogoče pričakovati, saj je tri Boylova dela prodajal tudi novi ljubljanski knjigarnar Mayr leta 1678. Valvasor je bil štirinajst let mlajši od Boyla; ob svojem bivanju v Parizu in v Angliji¹⁶ v času Boylove dokončne preselitve iz Oxforda v London aprila 1668 se je dodobra seznanil z Boylovimi vakuumskimi poskusi.

Valvasor je kupil Boylove Hidrostatične paradokse (1670) s tremi lepimi skupinami slik kapilar v posodi, stiskanja tekočin in posledic razlike tlakov. Boylove poskuse je Valvasor ponovil na Bogenšpergu ob preverjanju delovanja domnevnih sifonov pod Cerkniskim jezerom, ki jih je prijatelj Halley nato leta 1687 kazal pred londonsko kraljevo družbo v čast Valvasorjeve izvolitve med nove člane. Valvasor kot slej ko prej edini kranjski član te znamenite družbe priča o izjemno visokem kotiranju naše baročne znanosti in tehnologije.

Po Boylovi napovedi v nagovoru bralca in v predgovoru (1680) so bili Hidrostatični paradoksi nadaljevanje Boylovih "*Tractatus de Aëre*" (1672), ki ga je prodajal Mayr v Ljubljani, po Boylovi smrti pa so ga prevedli v angleščino. Tlak v kapljevini je primerjal s Torricellijevim preizkušanjem vakuuma nad cevjo, polno živega srebra. V nagovoru bralcu je zavrnil odnos do vakuuma monarhista Hobbsa, ki ga je črtil tudi po politični plati.

Kar štiri Valvasorjeve knjižice iz Boylove ženevske zbirke (1680) so bile posvečene vakuumskim poskusom; ob njih pa še dve drugi v ženevski izdaji iz leta 1683. Prvo in najdaljšo vakuumsko knjižico je Boyle sestavil iz pisem nečaku Karlu grofu Corku (1680); dodal jim je desetletje starejše Hidrostatične paradokse z dvema skupinama slik, postavljenima med dve plošči skic vakuumskih naprav. To je bila ena redkih ilustriranih knjižic v Boylovih ženevskih zbranih delih, iz katerih se je Valvasor učil novih pogledov na skrivnosti znanosti o praznem. Boyle je začel s Torricellijevimi in Guerickejevimi dosežki, vendar je z večšo Hookovo pomočjo urno napredoval in končal triinštirideset poskusov 20. 12. 1659,¹⁷ ko je Valvasor



Slika 1: Poročilo o Halleyjevem preverjanju Valvasorjeve sifonske teorije pretakanja voda v podzemlju Cerkniskega jezera pred Kraljevo družbo 14. 12. 1687, neposredno po Valvasorjevi izvolitvi v to družbo (Arhiv Kraljeve družbe v Londonu, *Letter Book*).

že obesil šolo na klin in začel poldrugo desetletje svojih mladostnih popotovanj.

Boyle je drugo vakuumsko knjižico prav tako vključil v ženevski ponatis (1680), ki ga je bral Valvasor. Blaisa Pascala je napačno imenoval *Monisieur Paschal*. Cenil je njegove vakuumske poskuse;¹⁸ zato toliko bolj preseneča, da Boylov kolega pri londonski kraljevi družbi Valvasor ni kupil Pascalovih del. Pascalove opise poskusov je med drugim kupil baron Erberg za svojo knjižnico v Ljubljani, pozneje premeščeno v bližnji Dol. Valvasor je prispel v Francijo pet let po Pascalovi smrti,¹⁹ ko so vsi govorili o njegovem prezgodaj umrlem geniju.

Boyle je tretjo vakuumsko knjižico posvetil zgodnjim poskusom z *Machina Boyliana*. Skliceval se je na svoje Nove vakuumske poskuse, na Mersennovo raziskovanje stisljivosti in na meritve florentinskih akademikov. Boyle je k svojim vakuumskim raziskavam vabil najpomembnejše Angleže tedanjih dni, da bi s svojim ugledom dali rezultatom dodatno težo, kot so velevale tedanje navade. Opisal je zmrzovanje pare z nižanjem temperature ob stiskanju pod težo stolpa živega srebra. V kritiki Hobbsa je navajal svoje starejše poskuse v barometru na živo srebro.²⁰ Hobbsa je zavrnil z Guerickejevimi in Torricellijevimi poskusi. Zaključno poglavje je posvetil shranjevanju

¹⁶ Mayr, 1678, 51-52; Reisp, 1987, 7

¹⁷ Boyle, *Nova experimenta* 1680, 2-3, 154

¹⁸ Boyle, *Nova experimenta* 1680, 13; Boyle, Robert. *Defensio doctrinae* 1680, 10; Boyle, 1999, 3: 26, 33

¹⁹ Reisp, 1983, 84

²⁰ Boyle, *Tractatus*, 1680

živil v vakuumu, ki je Valvasorja še posebej navdušilo. Boyle je namreč junija 1670 v vakuum shranil pinto francoskega vina, ki ga je julija 1671 vzel ven na prosto in ob veselem omizju ugotavljal, da je ohranilo čistost in barvo. Valvasor in njegovi najstniški sinovi na Bogenšpergu niso popili veliko vina, kljub skrbi Valvasorjeve prve žene; vseeno pa se je Boylova ideja o shranjevanju vina globoko dotaknila Valvasorjeve ob posavskih vinogradih razvajene duše.

Leta 1682 je v Ženevi priobčil nadaljevanje Fizično-mehanskih poskusov z nadtlakom stisnjenega segretega zraka in z živalmi. Pri raziskavah nadtlaka je obrnil postopek črpanja vakuuma, kar je omogočilo razvoj parnega stroja. S pomočjo izumitelja Denisa Papina je eksperimentiral od 11. 6. 1676 do 5. 9. 1677 in svoje dosežke ponazoril na šestih ploščah, polnih slik, ob koncu knjige.

Valvasor je že po naselitvi v Bogenšpergu kupil prve letnike *Phil. Trans.*²¹ in v njih med drugim prebral poročilo o prvih Hookovih in Boylovih poskusih z vakuumsko črpalko pred Kraljevo družbo 15. 2. 1665. Pri Mayru v Ljubljani je z navdušenjem študiral Boylova poročila o dokaj okrutnih poskusih z racami v izpraznjeni vakuumski posodi,²² ki bi danes seveda sprožili mnogo hude krvi pri društvih za varstvo živali. Nemudoma je začel pisati tajniku londonske kraljeve družbe Galu, saj je kot svetovljan neomajno zaupal vase in si je zaželel lastnih objav v *Phil. Trans.* Za nameček je kupil še Boylovo razpravo o luminiscenci *Noctiluca* (1682), ki mu je bila posebno blizu, saj so prvi raziskovalci luminiscence izšli docela iz alkimističnih tradicij. Boyle je najprej opisal Balduinov hermetični fosfor, nato pa še delo Nemca Daniela Kraffta. Svetlikanje je opazoval v vakuumu in povzel postopek izdelave luminiforja *Noctiluca* po tedanjih alkimistih.²³ Obravnaval je luminiscenco na zraku in celo v ledu; razpravo, sestavljeno iz pisem o poskusih, je končal s kemijskimi paradoksi kot odgovor na Kircherjeve (1646) trditve, o katerih je seveda globoko dvomil. Tako kot Hobbes tudi Kircher nikakor ni verjel, da vakuumška črpalka v resnici odstrani vso snov; seveda je šlo Boylu še dodatno v nos njegovo bojevito jezuitsko katolištvo.

Boyle je v Poskusih in razmišljanjih citiral Kircherjev opis luminiscence (1646), ki sta ga kupila tako Volf kot Valvasor. Prokurator jezuitov Monardes, znan po prvem opisu tobaka, je Kircherju poslal

raztopljeno luminiscenčno snov iz Mehike, tako da je lahko novosti posređoval samemu cesarju.

Boyle se je glede barv kovin skliceval na Glauberja, ki ga je Valvasor tako močno čislal, da je zbral kar sedemindvajset njegovih knjig; gotovo tudi zato, ker je Glauber mlada leta preživel na Dunaju. Boyle je končal opis luminiscence bolonjskega kamna in predvsem dragih kamnov.²⁴ Po stopetih straneh teorije snovi, sestavljene iz delcev, se je na zadnjih dvainštiridesetih straneh lotil desetih poskusov. Pri šestem je raziskoval Glauberjevo sol, v devetem pa se je skliceval na Helmontov in Paracelzov *Alkahest*, ki je bil v marsičem temelj Boylovih razmišljanj.²⁵ Eden odkriteljev fosforja, Kunckel, je pozneje spravil *Alkahest* na tanek led z ugotovitvijo, da ga nobena posoda ni zmožna obdržati; prav podobno se danes godi fuzijskemu reaktorju, ki ga ne znamo omejiti v posodi. O *Alkahestu* je razpravljal tudi raziskovalec fosforja in dunajski dvorni gospodarski svetovalec Becher; Valvasor je nabavil ducat njegovih knjig, Volf pa le tri. Valvasor je kupil še štiri poglavitna Kunckelova dela, medtem ko je Volf umrl že pred njihovo izdajo. Valvasor se je za luminiscenco zelo zanimal in je prosil Kraljevo družbo v Londonu, naj mu pošlje navodila za izdelavo fosforjev vseh vrst po poročilu irskega škofa Asha,²⁶ prijatelja pisatelja Jonathana Swifta. Tudi sam je skušal sestaviti luminifor iz neke vrste svetlečih črvov, vendar dobljena snov ni bil obstojna.²⁷ V Valvasorjevi zapuščini v Krškem je bila po njegovi smrti popisana tudi "Medeninasta črna naprava v obliki nočne lučke",²⁸ kar je bil tudi v Boylovem pisanju običajen naziv za luminifor *Noctiluca*. Žal popisovalci niso podrobneje opisali sestave Valvasorjevega luminiforja.

5 BOYLOVI KRITIKI

Valvasor je kupil Cabeove Magnete, posvečene francoskemu kralju Ludviku XIII. Cabeo je magnetne pojave pripisoval domnevnim premikom gnot zraka, ki ga elektrika najprej izrine, nato pa se zrak vrne na prvotno mesto in s seboj povleče dovolj lahke delce. Tako so Boyle kot Galilejevi dediči pri florentinski akademiji *Del Cimento* raziskovali vakuum, da bi potrdili ali ovrgli Cabeove domneve. Cabeo je v drugi knjigi zavrnil mnenje zdravnika kraljice Elizabete W. Gilberta o spremembi električnega privlaka v vlagi in še posebno v vodi; privlak med potopljenima magnetnima palicama je posebej nazorno skiciral.

²¹ Valvasorjeve letnike 1665–1669 je urednik Oldenburg natisnil v Amsterdamu (1675, 1675) kot zasebno glasilo

²² Mayr, 1678, 84; Boyle, 12. 9. 1670. Nova experimenta pneumatica de respirationem spectantia. *Phil. Trans.*

²³ Boyle, 2000, 269, 270–271, 281, 291, 295, 303

²⁴ Boyle, 2000, 269

²⁵ Boyle, *Chymista scepticus* 1680, 39, 65, 69, 78, 115, 119, 123, 139, 133, 139, 145

²⁶ Reisp, 1987, 104

²⁷ Reisp, 1983, 212, Valvasor, 1970, 1/3: 458

²⁸ Radics, 1910, 317



Slika 2: Naslovna stran Cabeove knjige o magnetih (1629), ki jo je hranil Valvasor (Fotografirano v zbirki za zgodovino znanosti z dovoljenjem univerze v Oklahomi).

Pozneje je Cabeo skupaj s svojimi ferrarskimi someščani nasprotoval hidravličnim idejam Galilejevega učenca Benedetta Castellija pri urejanju reke Reno, ki jih je podpiral papež Urban VIII. Vakuuma ni priznaval, saj naj bi motil lokalno gibanje.²⁹

Valvasor je nadaljevanje Cabeovega raziskovanja vakuuma prebral pri drugem jezuitu Kircherju; hranil je domala vsa Kircherjeva dela. Kircherjev magnet za dvigovanje velikih uteži je navdušil Valvasorja, ki je nabavil lasten nadvse močan magnet. Z njim je lahko vzdignil maso železa, dvainštiridesetkrat večjo od mase magnetu; po smrti je izredni magnet zapustil v svoji hiši v Krškem,³⁰ prav zanimivo bi bilo vedeti, kje se to čudo tedanje znanosti skriva danes.

Kircherja je zanimalo delovanje magnetne sile v vakuumu. Vakuumsko napravo je lepo ilustriral in pokazal, kako razredčeni zrak vleče vodo iz posode navzgor po cevi. Voda se potem izliva po obodu posode na tla ali pa celo nazaj v posodo kot stalno gibalo *perpetuum mobile*, ki se je pozneje pokazalo za

²⁹ Cabeo, 1629, 28, 59, 72, 93, 108, 178, 181–188, 217, 220, 334, 341

³⁰ Radics, 1910, 318

³¹ Kircher, 1654, 419

iluzijo. Vodomete iz tretje knjige je imenoval "hidravlične stroje".³¹

Valvasor je ob najpopolnejši kranjski zbirki Kircherjevih del kupil še dvanajst Schottovih matematično-tehničnih priročnikov, saj je bil Schott najpomembnejši Kircherjev učenec. K nabavam njegovih spisov je Valvasorja napeljal zanimanje za izum vakuumske črpalke, ki jo je prav Schott prvi opisal in narisal. Valvasor je Schottova dela in devet Kircherjevih knjig citiral v Slavi, saj je bil prav Kircher pisec, ki ga je uporabljal največ. Valvasorjev vzornik Volf Turjaški je imel osem Schottovih del, seveda prav tako kot Valvasor vse tiste, povezane z vakuumskimi tehnikami. Volfov brat knez Janez Vajkard je bil pglavilni Guerickejev sodelavec pri vakuumskih poskusih v Regensburgu, tesno pa je sodeloval tudi s Kircherjem. Ohranilo se je šest



Slika 3: Cabeovo preizkušanje delovanja magnetu pod vodo v Valvasorjevo zbirki (Cabeo, 1629, str. 186). (Fotografirano v zbirki za zgodovino znanosti z dovoljenjem univerze v Oklahomi.)

Lib. II Cap. XX.

81



Slika 4: Cabeovi poskusi z lomljenjem magneta v Valvasorjevi zbirki (Cabeo, 1629, str. 81). (Fotografirano v zbirki za zgodovino znanosti z dovoljenjem univerze v Oklahomi.)

Janezovih pisem Kircherju v Rim;³² seveda mu je pisal latinsko, saj Kircher po naše ne bi razumel. Drugo pismo je poslal tik preden sta z Guerickejem izpeljala sloviti poskus s konji in vakuumskima polkrogelama v Regensburgu, zadnje pa je napisal v Ljubljani malo preden se je Valvasor naselil na Bogenšpergu. Kircherjeva in druga temeljna znanstvena raziskovanja so bila očitno bližje baročni Ljubljani, kot so danes.

Preglednica: Grof, od leta 1654 knez Janez Vajkard Turjaški, piše Kircherju

Datum	30. 5. 1651	9. 2. 1654	27. 10. 1655	3. 5. 1661	12. 11. 1665	23. 4. 1671
Kraj	Dunaj	Regensburg	Dunaj	Dunaj	Dunaj	Ljubljana

Valvasor je nabavil Voigtovo Zapravljanje časa s fiziko v drugi izdaji. Poučna knjižica z dvestotimi

³² Gramatowski, Rebernik, 2001, 112, 136

**M. Gottfried Voigts /
Physicalischer
Zeit-Vertreiber /
darfne
Zweyhundert
Auserlesene / Lustige / Amuueige
Fragen
Aus dem Buch der Natur beantwortet / auch allerhand neue und rare Curiositäten angeführt / die Geheimnisse der Natur entdeckt / die Ursachen vieler Dinge erkläret / die Wahrheit befestiget / und die Irrthümer kräftig widerlegt werden
Allen Liebhabern der Natürlichen Weißheit zu Nutz und gefallen herausgegeben
nebst einem
Dreysachen vollständigen Register.
In Verlegung Joachim Wilden/
Buchhändler in Rostock.
Gedruckt zu Güstrow
Durch Christian Scheppeln / Anno 1670**

Slika 5: Naslovna stran Voigtove zbirke fizikalnih vprašanj, s katerimi je Valvasor "zapravljal čas" na Bogenšpergu

odgovori na zanimiva fizikalna in biološka vprašanja je bila pisana na kožo prav Valvasorjevi plemiški duši. Voigt jo je v predgovoru posvetil wittenberškemu profesorju medicine luterancu Danielu Sennertu, katerega razprave o vročini je Valvasor prebiral v zbirki svojega vzornika Volfa.

Rektor glavne šole v Güstrowu, Voigt, je pri akustičnih poskusih z Dionizijevo piščaljo upošteval mnenje Valvasorjevega poglavitnega sodelavca Nürnberžana Erasmusa Franciscija, ki je bil v tistem času med najbolj priljubljenimi pisci znanstvene literature. Voigt je najmanjše živali primerjal kar z atomi. Menil je, da je v zrnu kadila kafe milijonkrat več atomov, kot jih preštejemo danes. Kljub Boylovim in Guerickejevim poskusom se mu popoln vakuum ni zdel dosegljiv.

dergleichen zu bejorgen; so demüthet sie sich auß allerley Duffte also fort wieder zu füllen. Wenn nun ein volles Faß Bier oben feste zugemacht und hernach unten angefedert wird; so fan das Bier nicht allß halffig heraus laufen: denn sonst würde es oben im Faß lere und also ein vacuum oder Duff in der Natur geschöpfen. Demnach aber wenn die Luft durch Holz gebunden und den leeren Raum erfüllen kan; so flänge das Bier immer mälig und mälig an zu laufen. Eben dieses trägt sich auch bey dem Weine zu.

LIX.¹ So ist denn kein vacuum oder leerer Raum in der Natur?

Mein. Die Wehren sagen zwar das Faß ist leer wenn sie es ausgefossen; jeder weiß aber unfehlen viel anders. Denn ob zwar das Bier aus dem Faß; so ist doch noch Luft darinn; wie auch andere Dünste die duffte erfüllen. Und wenn man es gleich nicht sehen kan; so muß mans beschreiben nicht alsobald verleugnen. Denn es sind viel Dinge in der Welt die wir nicht sehen; und nicht sehen können; wer weis sie aber darum alsobald in Zweifel setzen oder gar verleugnen. Wer hat die Welt; wer hat die Engel; wer hat des Menschen Seele; wer hat der Fische Seelen; wer hat den Himmel; wer hat das Wasser über demselben gesehen; und doch sind diese Dinge alle in der Natur. Also sind auch in dem leeren Faß (wie es die Wehren nennen) noch viel Dinge vorhanden; die den Raum darin erfüllen. Ob aber ein Raum in der Welt sey; da ganz nichts; weder Luft; noch Feuer; noch erna andere Dinge; fragt sich nicht unbillig! Ich sage nein dazu. Denn (1) ist die Welt ein conuicium, da alles an einander hängt. Wenn nun ein leerer Raum darinn; so würde diese conuicium (daß ich also rede) oder Verknüpfung zerrennen werden; welches ungerathen. Es würde dem auch; sagt Herr Augustus Haupt-

mann in seinen Verg. bedenden p. 17. da es möglich zu geben stünde / viel Dinge in rerum natura hircieren, dahin fallen im fa scheitern gehen / denn das Vinculum natura; dadurch alle Dinge aneinander gehalten seyn; müßte zerrennen / würde dessen Con- und attractiō nicht folgen; denn das nicht könnte auch nicht stehen weil das Vinculum natura; daß es stehen müßte und vermindern wie nicht einem Tropfen Wasser über sich aus der Erden durch einsteige Kunst zu sehen / denn es würde sich das Vinculum natura in der Luft / von dem Wasser so es stehen sollte; abreißen; das nihilum sich einmischen / das Wasser als ein schwerer corpus fallen laßten etc. (2) sehen wie an der Natur; daß sie das Vacuum auff die höchste vermeidet. Denn wenn ein Corpus weg; so kömte alsobald ein andres an seiner Stelle; damit nicht ein leerer Raum bleibe. Wenn man den Heber in ein voll Faß Bier setzt; und die Luft heraus zieht; so steigt alsobald das Bier wieder seine Natur heraus; damit nicht ein leerer Raum bleibe. Wenn man ein volles Faß umstößet und den Heber gleich heraus gezogen hat; so läuft doch das Wasser einmischer gar nicht; oder gar ungleich heraus; denn wenn es alsobald völlig raus flöge; so verhindeere es die Luft; daß sie nicht könte rein kommen; und also würde ein vacuum. Wenn man das lochten Glas schnell aufsetzt; so fan man ihn nicht von einander bringen und damit blasen; denn sonst würde ein vacuum darinn. Wenn man einen Hut gleich auf die Erde hängen; so fan man ihn nicht mehr wieder aufheben; es sey denn; daß man ihn auf die Erde setze; daß die Luft hinein kommen könte; so würde ein vacuum. In den Kunst- Köchern steigt das Wasser doch in die Höhe; nicht z. seine Natur; daß nicht ein vacuum darinn werde. Und dergleichen Experimenten seyn viel unbillig viel anzuführen. Aber es ist nicht von nöthen; denn aus diesen ist stündlich gnug zu erhellen; wie sich

7 LITERATURA

- Baldi, Bernardino. 1621... *In mechanica Aristotelis problemata exercitationes...* Mainz: Albin.
- Boyle, Robert. 1660. *New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air, and its effects; Made, for the Most Part in a New Pneumatical Engine...* Oxford. Prevod: 1682. *Experimentorium novorum physico-mechanicorum...* Ženeva.
- Boyle, Robert. 1670. *Paradoxa hydrostatica novis experimentis...* Rotterdam: Leers.
- Boyle, Robert. 1682. *Die luftige Noctiluca aeriā...* Hamburg: Kosten. Ponatis: 1693. Ženeva: Tournes.
- Boyle, Robert. 1680... *Opera varia... 1. Nova experimenta physico-mechanica... 2. Defensio doctrinae De elatere et gravitate aeris... 3... Experimentum nova de condensatione aeris... 4... fluiditatis et firmitatis... 5. Chymista scepticus... 6. Paradoxa hydrostatica...* Ženeva: Tournes.
- Boyle, Robert. 1999, 2000. *The Works...* (ur. Hunter; Davis). London: Pickering & Chatto.
- Cabeo, Nicolaus. 1629. *Philosophia magnetica...* Köln: Franciscus Sucus.
- Fox-Morzillo, Sebastiano. 1560... *De naturae philosophia...* Pariz: Puteani.
- Gramatowski, Wiktor; Rebernik, Marjan (ur.). 2001. *Epistolae Kircherianae*. Rim: Institutum historicum S. I.
- Kircher, Athanasius... 1646. *Ars Magna Lucis et Umbrae...* Rim: Scheus.
- Kircher, Athanasius. 1654. *Magnes sive de Arte Magnetica...* Rim: Masotti.
- Lambrozi, E. 1994. Casting From the Beginning Up to Present-Day Technology. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 15/1. 93-94.
- Lana Terzi, Francesco. 1684, 1686, 1692. *Magisterium Naturae et Artis...* Brescia/Parma.
- Mayr, Janez Krstnik. 1978. *Catalogus Librorum...* Ljubljana: Mayr.
- Oldenburg, Henry. 1674, 1675. *Acta Philosophica Societatis Regiae in Anglia anni 1665-1669...* Amsterdam: Boom.
- Paulin, Andrej; Trbižan, Milan. 1996. Zakaj je Valvasor lahko ulival tankostenske kipe iz medi. *Rudarsko-metalurški zbornik*. 43/3-4: 261-269.
- Paulin, Andrej. 1998. Metalurgija neželeznih kovin na Slovenskem. *Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike*. 13-14: 53-76.
- Radicis, Peter von. 1910. *Johann Weikhard Freiherr von Valvasor (geb. 1641, gest. 1693)*. Ljubljana: Krainischen Sparkasse.
- Reisp, Branko. 1983. *Janez Vajkard Valvasor*. Ljubljana: Mladinska knjiga.
- Reisp, Branko. 1987. *Korespondenca Janeza Vajkarda Valvasorja z Royal Society*. Ljubljana: SAZU.
- Ruschitzka, Ludwig. 1985. Die Entwicklung des Eisengusses in Mitteleuropa. *Giessereitechnik*. 31/2: 48-54.
- Schott, Gaspar. 1663... *Anatomia physico-hydrostatica...* Würtzburg: Schönweter (F).
- Trbižan, Milan. 2003. Objava J. V. Valvasorja v glasilu Philosophical (!) Transactions leta 1687 o litju kipov s tanko steno – prvi slovenski tehnični dokument. *Livarski vestnik*. 50/4: 175-184.
- Valvasor, Janez Vajkard. 1687 (januar-februar)... *Method of casting Statues in Metal; together with an Invention of his for making such cast Statues of an extraordinary thinness, beyond any thing hitherto known or practised...* *Phil. Trans.* 186: 259-262. Prevod: 1692. *Actorum Eruditorum*. 1: 315-319.
- Valvasor, Janez Vajkard. 1977. *Slava Vojvodine Kranjske*. Ljubljana: Mladinska knjiga.
- Voigt, Gottfried. 1670. *Physikalischer Zeit-Vertreiber...* Güstrow/Rostock: Wilden, Scheippeln. Ponatis: 1686. Stettin: Plener.

Kazalo manj znanih oseb

- William Aglionby (* okoli 1642; † 28. 11. 1705)
 St. George Ashe (* okoli 1658 Roscommon na Irskem; † 1718 Dublin)
 Bernardin Baldi (* 1553; † 1617)
 Johann Joachim Becher (* 1635; † 1682)
 Niccolò Cabeo (* 1586; † 1650)
 Federico Commandino († 1575)
 Sebastiano Fox-Morzillo (* 1523; † 1560)
 Nicolò Monardes († 1588)
 Gottfried Voigt (* 1644; † 1682)

Slika 6: Voigtovo 58. vprašanje z odgovorom o fiziki vakuumu in Guerickejevih poskusih

6 SKLEP

Valvasor je končal šolanje brez višjih univerzitetnih študijev; raje je šolsko torbo zagnal v kot in se odpravil na štirinajst let mladostnih popotovanj po svetu. Tako se je že zelo zgodaj seznanil z vodilno in obenem najdražjo fizikalno zagato svojega časa, z vakuumsko črpalko. Pravilno je ugotovil, da se je težišče raziskovanja vakuumskih tehnik premaknilo v Anglijo k Boyleu; zato je kupil vsa njegova dela o vakuumski črpalki in se včlanil v Kraljevo družbo kot prvi in edini med Kranjci ter Slovenci sploh. Tam je postal kar Boyleov družabnik. Preučevanje lastnosti novih materialov je kronal z iznajdljivim postopkom za ulivanje najboljših tankostenskih kipov svojega časa, ki ga je proslavil po vsej učeni Evropi. Ali si ni s tem zaslužil spominski zapis pod svojim Marijinim kipom v Ljubljani, edinstvenim spomenikom našega znanja, ki bi slavil mojstra še mnogo stoletij?

ZAHVALA

Raziskavo je gmotno podprl Mellonov sklad Univerze Oklahoma.

OPIS METOD ZA ŠTUDIJO TOPOGRAFIJE POVRŠINE PODLAG NA MIKRONIVOJU

Peter Panjan, Miha Čekada, Matjaž Panjan, Srečko Paskvale, Jožko Fišer

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

1 UVOD

Topografija površine podlag, na katere nanašamo tanke plasti, v splošnem vpliva na električne, optične, magnetne in mehanske lastnosti te plasti. Površine podlag so zlasti pomembne v tribologiji, ker so bistven sestavni del vsakega tribološkega sistema. Določajo obrabno obstojnost, koeficient trenja, sprijemanje materiala obdelovanca ter korozijsko in oksidacijsko obstojnost orodij in strojnih delov. Pri tem ni pomembna samo sestava in mikrostruktura površinske plasti, ampak tudi topografija. Morfologija površine podlag na mikrometrski skali je pomembna tudi z vidika nukleacije in rasti tankih plasti, saj je od nje odvisna prednostna rast kristalnih zrn.

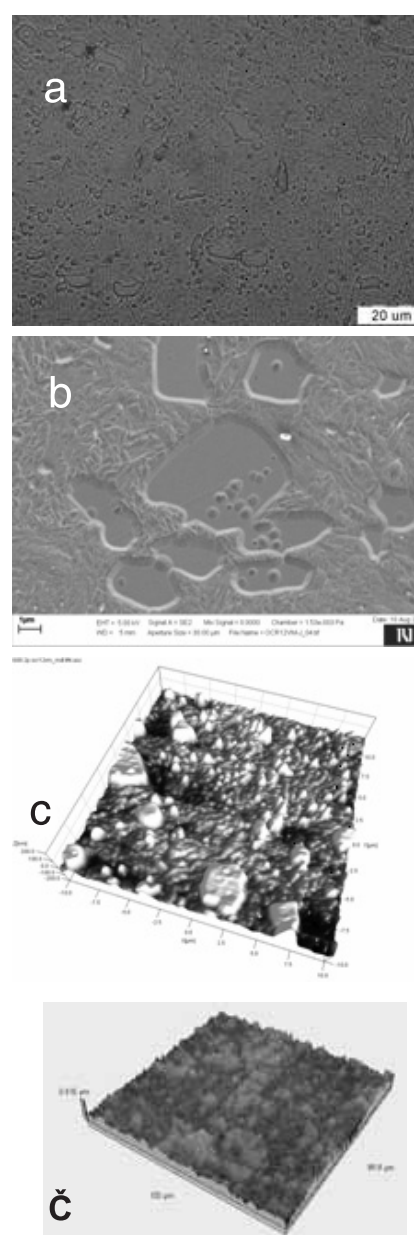
Hrapavost in druge topografske značilnosti površine podlage obstajajo hkrati na več različnih dimenzijskih skalah. Kot makroskopsko topografsko značilnost površine lahko obravnavamo raze, ki so nastale med brušenjem in poliranjem, mikroskopske značilnosti pa so npr. razni vključki ali meje med kristalnimi zrn. Topografija površine je odvisna od postopka izdelave podlage, od mehanskih postopkov površinske obdelave (brušenje, poliranje, peskanje), ter od ionskega jedkanja, ki se uporablja kot zadnja faza čiščenja podlag pred nanosom tankih PVD-plasti.

Za karakterizacijo topografije površine trdnih snovi na mikro- in submikrometrskem področju je na voljo več različnih tehnik: optična mikroskopija, 3D-profilometrija z uporabo tipala, optična profilometrija, vrstična elektronska mikroskopija in mikroskopija na atomsko silo. Vsaka od teh tehnik ima svoje omejitve. V prispevku bomo predstavili možnosti uporabe teh tehnik pri študiju topografskih sprememb podlag iz orodnega jekla po poliranju, po ionskem jedkanju in po nanosu trdih PVD-prevlek.

2 ANALITSKE TEHNIKE ZA OPAZOVANJE TOPOGRAFIJE POVRŠIN

Ko nas zanima površina podlag, si navadno najprej pomagamo z lupo ali optičnim mikroskopom. Vendar tudi pri največji povečavi optičnega mikroskopa (okrog 1000-kratni) topografskih značilnosti na

mikrometrski skali ne moremo opaziti. Lateralna in globinska ločljivost optičnega mikroskopa je zaradi uklona omejena na okrog 500 nm. Na sliki 1a je

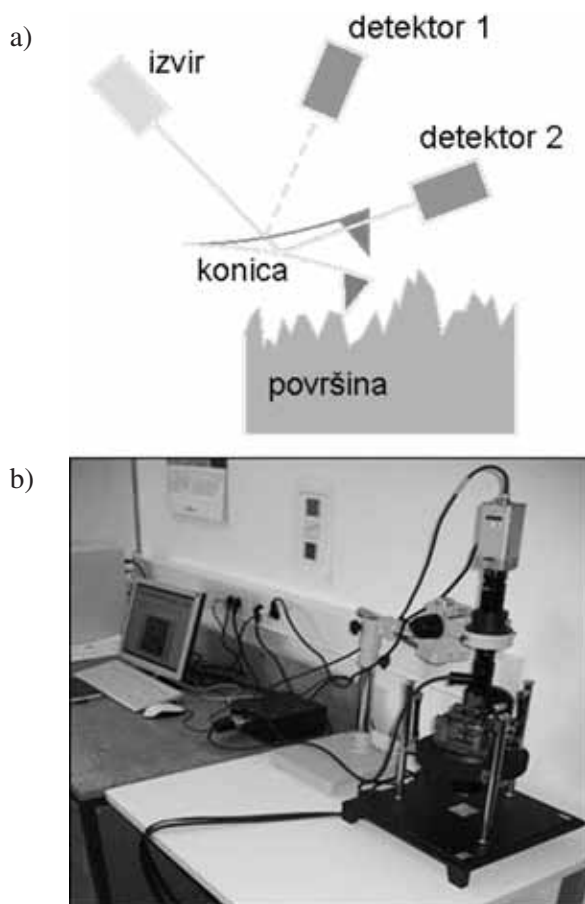


Slika 1: Površina orodnega jekla OCR12VM po ionskem jedkanju v napravi za nanos trdih prevlek CC800; a) posnetek z optičnim mikroskopom, b) SEM-posnetek, c) AFM-posnetek in č) posnetek s 3D-profilometrom

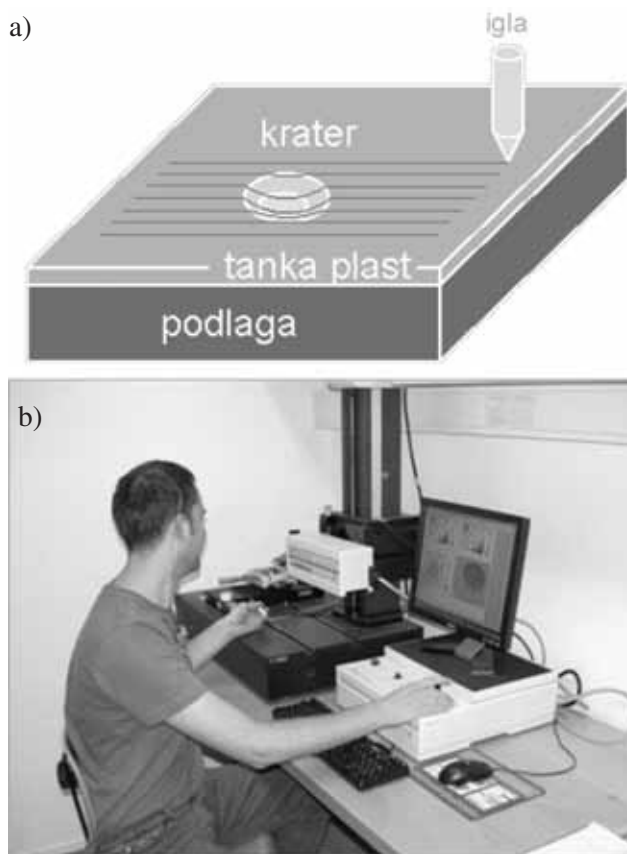
posnetek površine orodnega jekla OCR12VM (D2) po ionskem jedkanju v napravi za nanos trdih prevlek. Na posnetku zelo nejasno vidimo konture karbidnih zrn, ki so se jedkala počasneje od feritne matrice. Vendar pa iz posnetka ne moremo razločiti, ali so ta mesta višja ali nižja od feritne matrice.

Za študij tako majhnih topografskih značilnosti je primernejši vrstični elektronski mikroskop (SEM, slika 1b). Njegova lateralna ločljivost je v primerjavi z optičnim mikroskopom veliko boljše (ker je valovna dolžina, ki ustreza elektronom, veliko manjša od valovne dolžine svetlobe). Z novejšo izvedbo vrstičnih elektronskih mikroskopov, ki imajo izvir elektronov na poljsko emisijo, dosežemo povečavo do 200.000-kratno. Vendar pa je globinska ločljivost vrstičnega mikroskopa še vedno preslaba, da bi lahko zanesljivo ločili mikrometrске kraterje od vršičkov. 3D-posnetek lahko naredimo tako, da vzorec nagnemo glede na vpadni kot elektronov. Kontrast posnetka površine lahko izboljšamo tako, da naredimo posnetek s povratno sipanimi elektroni. Tako lahko identificiramo področja z različno sestavo.

Še boljše globinsko ločljivost kot s SEM-mikroskopom dosežemo z mikroskopom na atomsko silo (AFM, slika 2). Le-ta ima v principu atomsko ločljivi-



Slika 2: Princip delovanja AFM-mikroskopa (a) in posnetek naprave (b)



Slika 3: Princip delovanja 3D-profilometra z diamantno iglo (a) in posnetek naprave (b)

vost. Osnova AFM-mikroskopa je meritev sile med površino in konico. Tako kot pri profilometru tudi tu konica drsi po površini, silo pa merimo posredno, z odbojem laserskega žarka na tipalu. S povratno zanko poskrbimo, da je tipalo ves čas enako odklonjeno in s tem zapisujemo profil površine. Tipalo skenira površino v dveh smereh in tako dobimo topografijo površine. Slaba stran AFM-mikroskopa pa je relativno majhna površina vzorca, ki ga lahko analiziramo (največ $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$).

Ker so nekatere topografske značilnosti velikih dimenzij in ker so po površini zelo neenakomerno porazdeljene, jih je z AFM-mikroskopom težko identificirati. V takih primerih je smiselno uporabiti 3D-profilometer (slika 3), ki ima lateralno ločljivost nekaj sto nanometrov, vertikalno pa do nekaj nanometrov. Tipalo naprave je igla (najpogosteje diamantna), ki drsi po površini. Rezultat meritve je profil površine, tj. odklik v odvisnosti od lege. Sila, s katero igla pritiska na vzorec, mora biti čim manjša (nekaj milinewtonov), da se površina ne poškoduje med meritvijo. Rezultat meritve je profil površine $y(x)$, ki je največkrat predstavljen v izrazito pretirani merilni skali v y -osi. Programska oprema sodobnih profilometrov omogoča izračun različnih parametrov hrapavosti in analizo dobljenega profila (filtriranje,

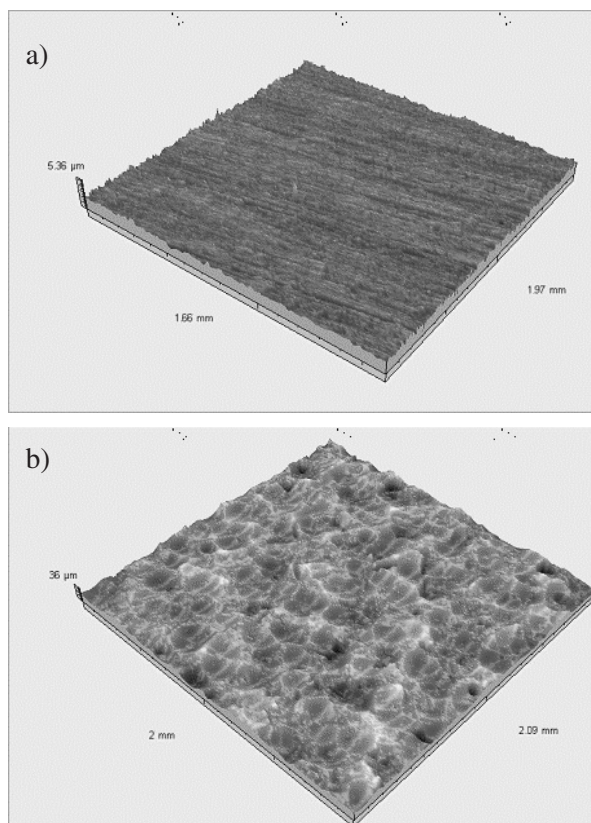
izračun porazdelitev itd.). Če naredimo niz vzporednih meritev in jih zložimo, dobimo topografijo površine.

Pri merjenju s 3D-profilometerom z diamantnim tipalom pa nasprotno od AFM-mikroskopa nismo omejeni s površino, ki jo lahko analiziramo. Največja površina, ki jo lahko posnamemo, je 5 cm x 5 cm. Njegova vertikalna ločljivost pa je dovolj dobra, da vidimo submikrometrške topografske značilnosti.

Topografijo površine podlag lahko opazujemo tudi z optičnim profilometerom, ki je bil podrobneje opisan v eni od prejšnjih števil Vakuumista (let. 25, št. 4, 2005). Naprava omogoča nekontakno merjenje, zato lahko z njo opazujemo površino zelo mehkih podlag. Deluje bodisi po principu barvnega razklona (pri tej metodi je merilno območje 300 μm , vertikalna ločljivost pa 10 nm) ali pa po principu laserske triangulacije oz. optične paralakse (pri tej metodi je merilno območje 5 mm, vertikalna ločljivost pa 1 μm).

3 PRIMERI UPORABE

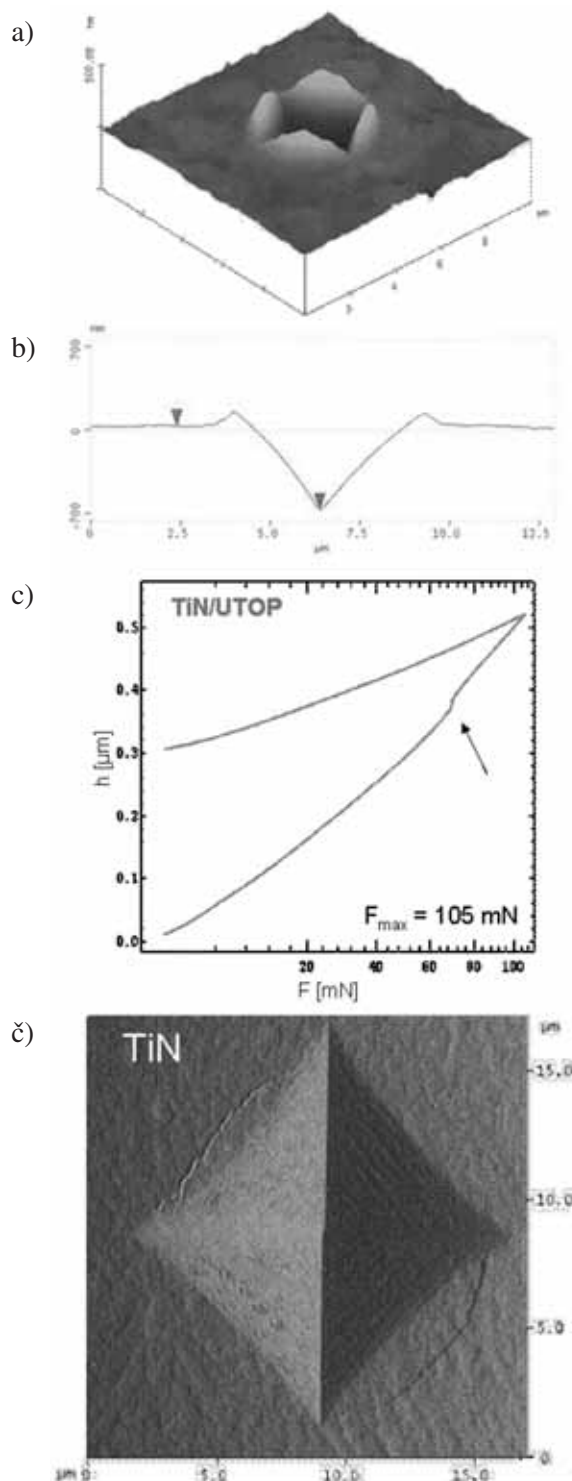
Slika 4 prikazuje površino podlage iz aluminijeve zlitine pred utrjevanjem s peskanjem in po njem. Vzorec so peskali na Institutu za varilstvo s steklenimi kroglicami (GP164), ki so imele premer okrog 0,4 mm. Čas peskanja je bil 20 s. S peskanjem se utrdi površinska plast podlage do globine okrog 200 μm ,



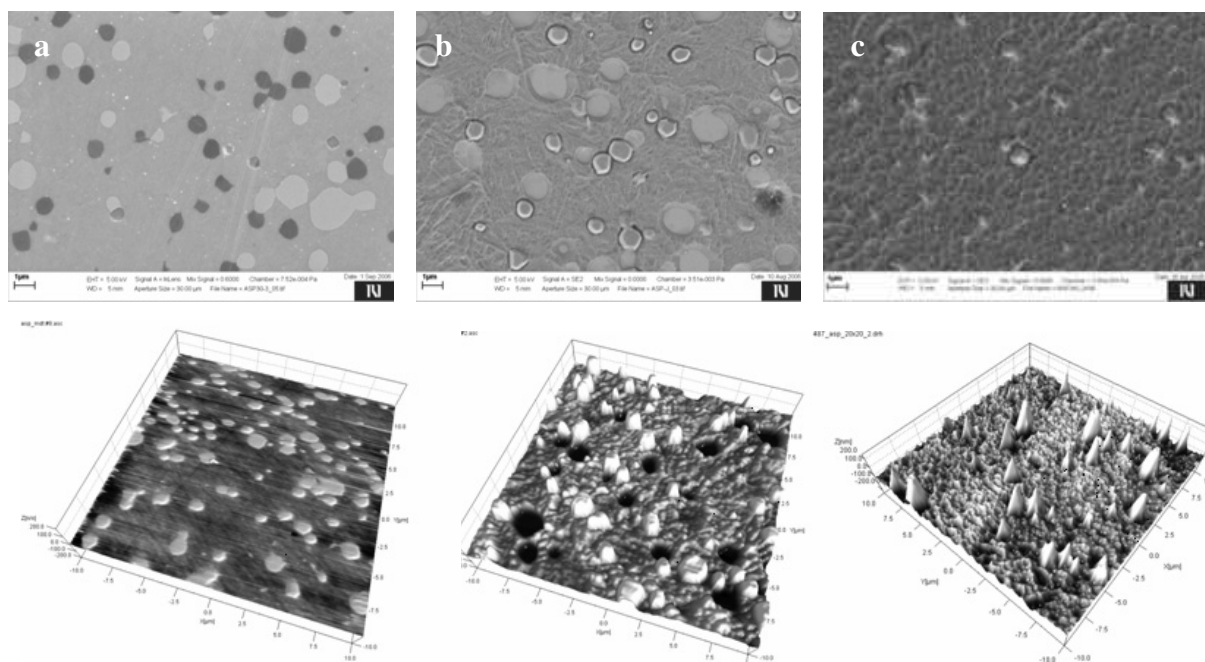
Slika 4: Površina podlage iz Al-zlitine pred in peskanjem s steklenimi kroglicami (a) in po njem (b). Posnetka sta bila narejena s 3D-profilometerom.

ker v njej nastanejo velike tlačne napetosti. Po peskanju se hrapavost podlage bistveno poveča. Pred peskanjem je bila površinska hrapavost 0,28 μm , po njem pa 4,16 μm .

Ionsko jedkanje je zadnja faza čiščenja orodnih jekel pred nanosom trde prevleke. Z ionskim jed-



Slika 5: AFM-posnetek odtisa v TiN-prevleko. Na posnetku (a) in linijskem profilu (b) je lepo viden narinjen material ob odtisu, na SEM-posnetku odtisa (č) pa razpoke v prevleki ob odtisu. Iz posnetka indentacijske krivulje (c) je razvidno, da so razpoke nastale pri obtežitvi okrog 70 mN (skok na indentacijski krivulji)



Slika 6: Površina orodnega jekla ASP30 po poliranju (a), po ionskem jedkanju (b) in po nanosu trde-TiAlN prevleke (c). Posnetki zgoraj so bili narejeni z vrstičnim elektronskim mikroskopom, posnetki spodaj pa z AFM-mikroskopom.

kanjem odstranimo adsorbirane nečistoče in vrhno plast podlage debeline približno eno do dve desetinki mikrometra. Tako očiščena površina je prvi pogoj za dobro oprijemljivost trde prevleke. Oprijemljivost se izboljša tudi zato, ker se zaradi jedkanja poveča učinkovita kontaktna površina med prevleko in podlago in ker se na površini podlage tvorijo dodatna nukleacijska jedra, na katerih začne rasti trda prevleka.

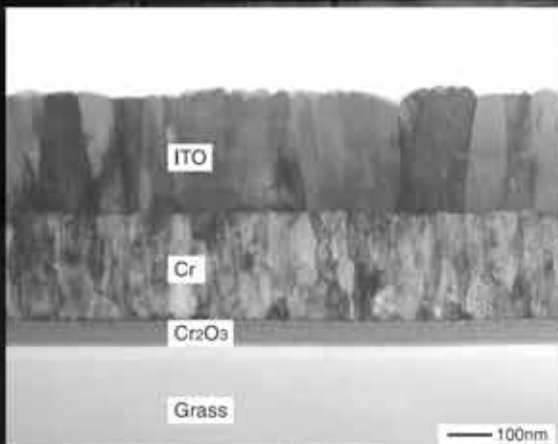
Pri obstreljevanju površine trdne snovi z inertnimi ioni, ki imajo relativno veliko energijo, pride do izbijanja atomov tarče (podlage). Vsak ion argona izbije enega ali več atomov podlage. Razpršitveni koeficient, ki je merilo hitrosti razprševanja (jedkanja), je odvisen od vrste podlage, energije, vpadnega kota in mase ionov. Različni materiali se torej različno hitro jedkajo. V večkomponentnih materialih, kakršna so npr. orodna jekla, pride zato do topografskih sprememb na njihovi površini. Tako se npr. molibden-volframova karbidna zrna v orodnem jeklu jedkajo

hitreje kot feritna matrica, vanadij karbidna in krom karbidna zrna pa počasneje. Zato se na mestu prvih pojavijo luknjice, na mestu drugih pa vršički. Tudi kristalna zrna v feritni matrici, ki imajo različno orientacijo, se jedkajo z različno hitrostjo. Vse to so razlogi, da se hrapavost površine podlage po ionskem jedkanju v primerjavi s polirano poveča za več kot dvakrat. Na sliki 5 so prikazani SEM- in AFM-posnetki topografije površine sintranega orodnega jekla ASP30 po ionskem jedkanju.

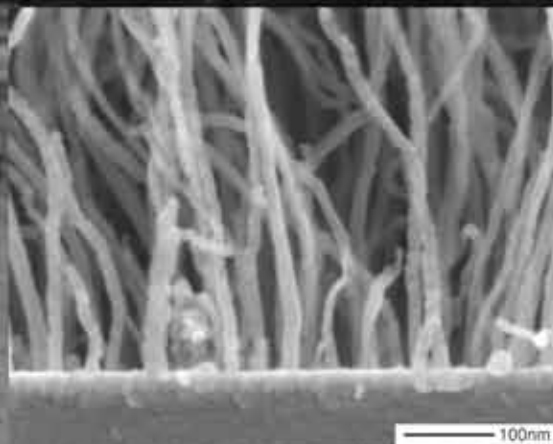
4 SKLEPI

V prispevku smo predstavili uporabo različnih analitskih metod za študij topografskih značilnosti površine podlag. Ugotovili smo, da ima vsaka od njih svoje prednosti in slabosti. Celovito podobo o topografiji površine na mikrometrskem nivoju dobimo s kombinacijo različnih tehnik.

JEOL Energy-filter high resolution FESEM



Cross section of glass base
for liquid crystal display



Carbon Nanotube



Model JSM-7401F

SCAN d.o.o. Preddvor

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-4-2750200 · Fax +386-4-2750420 · scan@siol.net

Dr. NoVac wants to sabotage the Turbostar Medal award ceremony. You've been nominated, and he wants to ruin your reputation as a vacuum hero. Be on your guard, Captain Vacuum.

... for his remarkable contributions in securing and stabilizing intergalactic vacuum at turbo-fast speed. Nominated for the Turbostar Medal in the 3 innovation categories of ...

... fastest measuring speed ...



... cleanest vacuum ...



... and fastest pumping speed ...



... and the winner is: Captain Vacuum with his innovations.

Arggh!!
He always wins!
But I want the fame!

Pffff ... I'll just use my
aero-transmitter tube here –
that will put an end to his
vacuum dreams!

Full of hot air –
that's what you are!
You don't stand a chance against my
3 vacuum perfectors!

There's only one super-hero
who can do it that fast, that
clean and that reliably:
Captain Vacuum rescues
quality vacuum right down to
absolute nothingness –
and Dr. NoVac was sucked
away right into oblivion!

TO BE CONTINUED ...

Leading innovations. Too fast to be copied.

Turbo-fast: PrismaPlus, the reliable mass spectrometer for gas analysis and leak detection. Offering fast measurement speed and simple systems integration.

Turbo-clean: XtraDry for dry vacuum that's free of hydrocarbons and particulate matter, with no gas backflow.

Turbo-powerful: HiMag, the high-power, magnetically levitated pump with integrated drive electronics. For universal application, without any costly and cumbersome cabling.

Pfeiffer Vacuum stands for reliable high-tech products and innovative solutions for your applications and your success – Our vacuum technology developments always keep us a nose ahead.

The ingenious solution for your organization:
www.pfeiffer-vacuum.net

PFEIFFER  **VACUUM**

SCAN d.o.o. Slovenija, tel: +386 4 2750 200, scan@siol.net