

ΙΧΟΝΙΣΜΟΣ ΧΙ



VAKUUMIST

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

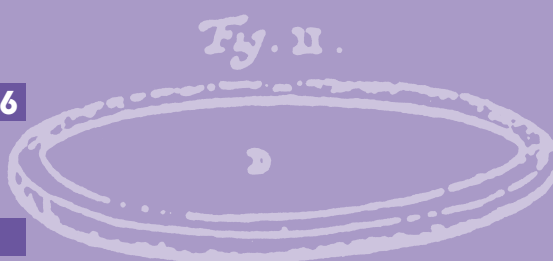
47 let
DVTS

LJUBLJANA, OKTOBER 2006

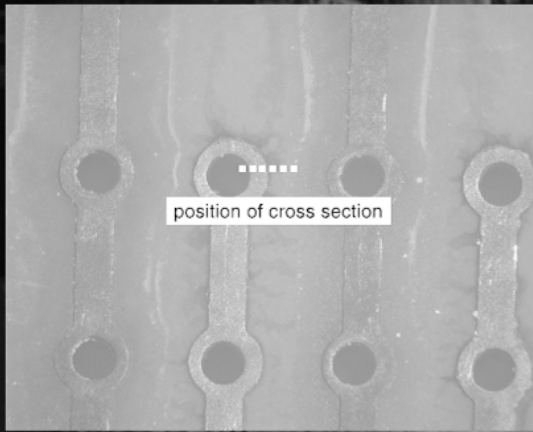
ISSN 0351-9716

LETNIK 26, ŠT. 3 2006

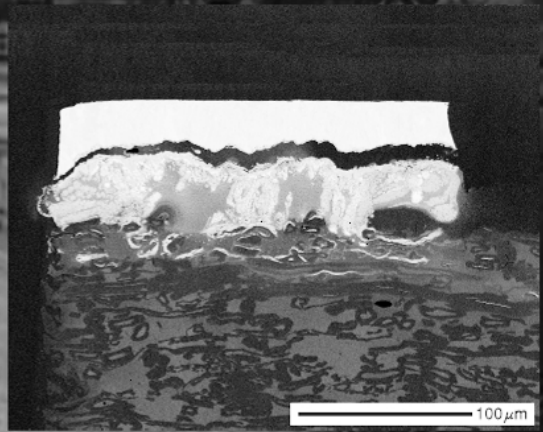
UDK 533.5.62:539.2:669-982



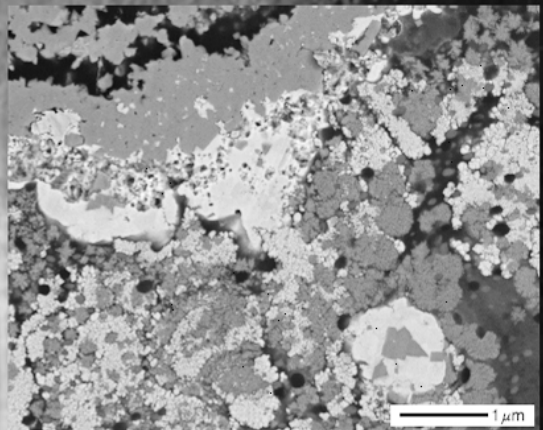
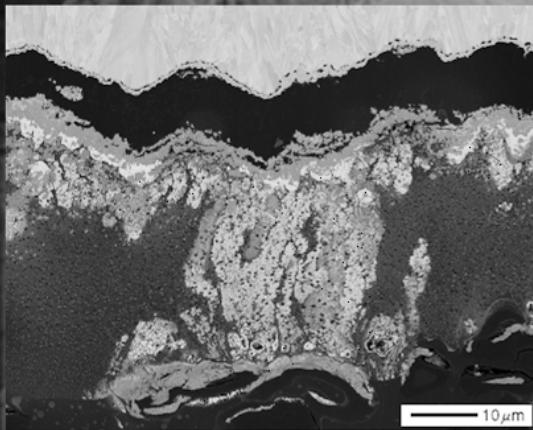
JEOL Clean cross-section-preparation tool



Comb shape copper electrode



Specimen: Copper electrode after ion migration test



Model SM-09010

One and only preparation tool

SCAN d.o.o. Slovenija

Breg ob Kokri 7 • SI-4205 Preddvor • Tel.: +386 (0)4 2750 200 • Faks: +386 (0)4 2750 240 • scan@siol.net

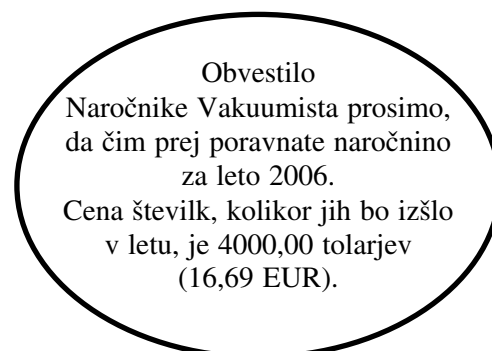
VSEBINA

ČLANKI

* Trde PVD-prevleke za zaščito orodij za oblikovanje plastike (2. del) (Peter Panjan)	4
* Poroznost keramike: merjenje poroznosti in njen vpliv na mehanske lastnosti snovi (Milan Ambrožič)	8
* Inhibicija korozijskih procesov (Tadeja Kosec, Ingrid Milošev)	14
* Tehnike priprave vzorcev za preiskave na TEM (2. del) – Ionsko jedkanje vzorcev (Medeja Gec, Miran Čeh)	20
* Knjige o vakuumu prvega ljubljanskega vakuumista (Stanislav Južnič)	25

NASVETI

* Poliranje orodnega jekla (Peter Panjan)	34
---	----



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

Menjalni tečaj: 1 EUR = 239,64 SIT

TRDE PVD-PREVLEKE ZA ZAŠČITO ORODIJ ZA OBLIKOVANJE PLASTIKE (2. del)

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Tribološki problemi, s katerimi se srečujemo pri oblikovanju plastike, so poleg abrazijske, adhezijske in korozijske obrabe še termično in mehansko utrujanje orodnega materiala in poškodbe, ki nastanejo med polnjenjem kalupa s talino in med izmetavanjem izdelka iz orodja. Vse te težave lahko bistveno zmanjšamo, če orodje zaščitimo z ustreznim postopkom inženirstva površin. V prispevku opisujemo možnosti uporabe trdih PVD-prevlek za zaščito orodij za oblikovanje plastike.

PVD coatings for protection of tools for plastic moulding (Part 2)

ABSTRACT

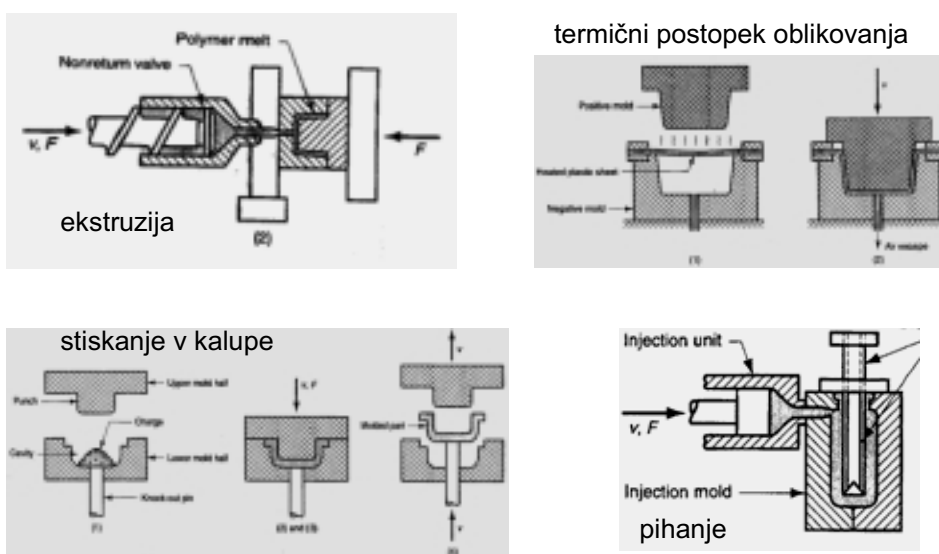
Tribological problems in the plastic moulding industry are beside abrasion, adhesion and corrosion wear, also thermal and mechanical fatigue of tool material and damages which take place during mould filling and during release of products from the tool. All these problems can often be solved by the use of corresponding surface engineering method. In this paper the possibility of the use of PVD hard coatings for protection of moulding tools is described.

1 UVOD

Imperativ razvoja na področju oblikovanja plastike je povečati produktivnost in kakovost izdelkov. Obraba in druge motnje v delovanju orodja ter nezadostno mazanje so vzroki za zastoje v proizvodnji in drago obnavljanje orodja. Obraba orodja in težave pri izmetavanju izdelkov iz kalupov se izražajo tudi v slabših mehanskih lastnostih izdelka, v napakah na njegovi površini, manjši produktivnosti in višji ceni izdelka.

Obrabo orodja, nastajanje oblog, kosmičenje pigmentov ter problem slabega tečenja taline in nepopolne zapolnitve kalupa lahko v veliki meri zmanjšamo, če orodje zaščitimo z ustreznim postopkom inženirstva površin. Takšni so elektrokemijski postopki (trdo kromiranje, netokovno nanašanje niklja), ki pa se zaradi ekološke oporečnosti vse bolj poredko uporabljajo. Trdi krom (HRC 72) se uporabi, kadar prevladuje abrazijska obraba in kadar je geometrija orodja enostavna. Če je potrebna enakomerno debela zaščitna plast na orodju, ki ima komplicirano geometrijo, in če je korozija zelo močna, je najprimernejša prevleka netokovnega niklja (HRC 50), ki pa je precej mehkejša od trdega kroma. Trdota niklja se poveča na HRC 62 z dodatkom kobalta ali na HRC 85 z dodatkom diamatnih zrn nanometerske velikosti. Z dodatkom bornitrdih zrn pa se hkrati poveča trdota (HRC 54-67) in zmanjša koeficient trenja. Kadar pa se zahteva samo majhen koeficient trenja, se niklju doda teflonske delce.

Sodobni postopki zaščite orodij za oblikovanje plastike so plazemsko nitiranje, ionska implantacija ter fizikalni (vakuumski, PVD) in fizikalno-kemijski postopki nanašanja (PACVD) trdih prevlek.⁽¹⁻⁶⁾ V nekaterih primerih je smiselna kombinacija teh postopkov. V nadaljevanju bomo podrobneje opisali možnosti uporabe trdih PVD-prevlek za zaščito orodij za oblikovanje plastike. Trde PVD-prevleke zagotavljajo bolj zanesljivo, bolj kakovostno in bolj ekonomično proizvodnjo izdelkov iz plastike.



Slika 1: Nekateri značilni postopki preoblikovanja plastike

3 ZAŠČITA ORODIJ S TRDIMI PVD-PREVLEKAMI

Orodja za oblikovanje plastike so v splošnem izpostavljena kombinaciji mehanskih, korozijskih in termičnih obremenitev. Posledica teh obremenitev je obraba orodja.

Preden se odločimo za postopke zaščite orodja, moramo identificirati mehanizem obrabe v konkretnem primeru. Kadar je abrazijska obraba zelo intenzivna (velika vsebnost polnil in pigmentov), se za zaščito orodja lahko uporabi TiN- ali TiAlN-prevleka. Če pa so abrazijski delci veliki, je primernejša zaščita z debelo (5–10 µm) CrN-prevleko ali prevleko v obliki večplastne strukture. V nekaterih primerih (npr. visokopolirana orodja za izdelavo reflektorjev za žaromete ali kadar je nosilnost orodnega jekla majhna) dosežemo zadovoljivo zaščito orodij za oblikovanje plastike le s kombinacijo plazemskega nitriranja in trde PVD-prevleke. Tako zaščiteno orodje, narejeno iz jekla za delo v toplem, obdrži majhno hrapavost in sijaj tudi po veliki seriji brizgov. Abrazijski obrabi so izpostavljeni zlasti deli brizgalne enote: polž, cilindri in šoba.

Adhezijsko obrabo lahko zmanjšamo z uporabo maziv, z nanosom kemijsko inertne plasti na površino orodnega materiala ali z ionsko implantacijo dušika. Prevleki TiN in TiAlN sta najbolj primerni za zaščito jeklenih delov orodja, prevleka CrN pa za zaščito delov iz bakrovih zlitin, medtem ko je za zaščito izvrtin najprimernejše plazemsko nitriranje. V nekaterih primerih uporaba maziv in sredstev za ločevanje ni dovoljena (npr. izdelki za uporabo v medicini, farmaciji in prehranski industriji). V takih primerih gibljive dele orodja (kot so npr. trni za izbijanje, vodila) zaščitimo s tanko plastjo trdega maziva (npr. WC/C). WC/C-prevleka ima odlične drsne lastnosti, je relativno trda (HV 1100) in odporna proti "freting"

Tabela 1: Primerjava trdot orodnih jekel, nitriranega orodnega jekla, trdega kroma, pigmentov in trdih prevlek

Material	Trdota (HV)		
	1000	2000	3000
Orodno jeklo 45-62 HRC	■		
nitrirano orodno jeklo	■		
trdi krom	■		
Steklena vlakna	■		
SiO ₂			■
TiO ₂			■
TiN		■	
CrN		■	
TiAlN			■
DLC		■	■

koroziji. Adhezijski obrabi so najbolj izpostavljeni polž, cilindri in drsni elementi zapiralne enote.

Vpliv korozije lahko zmanjšamo tako, da uporabimo visokolegirana jekla, ki pa so dražja, manj trda in zato obrabno manj obstojna. Zelo učinkovit način korozijske zaščite je nanos netokovnega niklja. Eden od načinov korozijske zaščite orodij je nanos nekaj mikrometrov debele trde PVD-prevleke, ki ima boljše elektrokemijske lastnosti kot orodno jeklo. Nanos trde PVD-prevleke lahko prepreči korozijo ali pa jo vsaj zakasni, saj zmanjša dostop elektrolita do jeklene podlage in ovira odstranjevanje korozijskih reakcijskih produktov. Zaščita pred korozijo s PVD-prevlekami je tem bolj učinkovita, čim večja je njena gostota (čim bolj je finostrukturna in čim manj je v njej mikroskopsko majhnih por, ki omogočijo elektrolitu dostop do podlage). Pore in meje med stebričastimi zrni pa omogočijo dostop elektrolita do podlage, zato korozije ne moremo preprečiti, če brizgamo močno korozivno plastiko. Trda prevleka zato sama po sebi ne zagotavlja zadostne korozijske obstojnosti. Zato je v takih primerih smiselno nanesti trdo prevleko na predhodno kemijsko ponikljano površino orodja. Korozijsko obstojnost še najbolj izboljšamo z ionsko implantacijo kroma v površinsko plast orodnega jekla. Tako lahko pri sobni temperaturi v vrhno plast orodja implantiramo do 30 % kroma. Na površini nastane med delovanjem orodja pasivacijska oksidna plast, ki

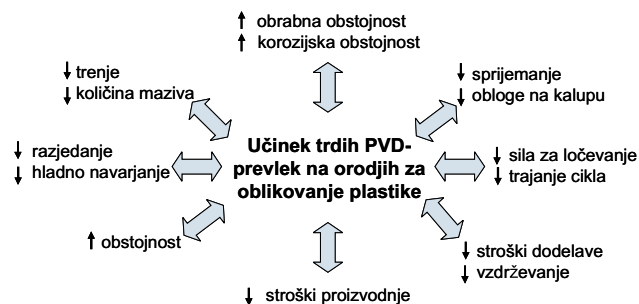
Tabela 2: Priporočila podjetja Balzers za izbiro trdih PVD-prevlek za zaščito orodij za oblikovanje plastike⁽¹⁾

Vrsta plastike	Kratica	TiN	CrN	TiAlN
Termoplasti				
Polialkeni	PE, PP, PB	+	++	+++
Polistireni	PS, SB, SAN, ABS, ASA	+++	++	+++
Polivinilklorid	PVC		++	
Fluorirani polimeri	PTFE, PVDF		++	
Polioksimetilen (acetatne smole)	POM	+	++	
Poliamid	PA	+++	+++	+++
Linearni poliestri	PC, PBT(B), PET(P)	+++	+++	
Poliarileneteni	PEEK, PPS, PSU, PES, PPE, PPO	+	+++	
Poliimid	PI	+++		
Celulozni estri	CA, CP, CAP	+++		
Poliakrilat	PMMA	+++		
Duroplasti				
Poliuretani	TPU		+++	
Fenolne smole	PF	+	+++	
Epoksi smole	EP	+	+++	
Nenasičeni poliestri	UP		+	
Poliuretani	PUR		+	
Elastomeri				
Aminoplasti	MF, UF, MP	++	+++	
Sintetični kavčuk	NBR, EPDM, SI	+	++	
Fluorirani elastomeri	multipolimer – TPE, FPM		++	

preprečuje korozijo. Postopek ionske implantacije je drag in ne omogoča obdelave večje površine orodja. Uporablja se v primerih, ko je korozija lokalizirana na relativno majhno površino (npr. ventili za odzračevanje).

Razen naštetih obstaja še vrsta drugih razlogov za uporabo trdih PVD-prevlek za zaščito orodij za oblikovanje plastike:

- Ker so kemijsko dokaj nereaktivne, zmanjšajo sprijemanje plastike s površino orodja in nastajanje oblog. Obloge, ki se pojavijo po daljšem času delovanja orodja, se ne sprimejo tako močno kot pri neprekritem orodju, zato jih lažje in hitreje odstranimo.
- Trde PVD-prevleke omogočijo lažje ločevanje izdelka od orodja, kar je posledica manjših kemijskih in fizikalnih interakcij. To je zlasti ugodno, kadar ne smemo uporabiti sredstev za ločevanje (izdelki za uporabo v medicini, farmaciji in prehrabni industriji).
- Če je orodje prekrito s trdo PVD-prevleko, je čas hlajenja krajši. Manjše sprijemanje plastike z orodjem omogoča odpiranje in izmetavanje izdelka pri višji temperaturi, ne da bi se izdelek plastično deformiral. Zanesljivo in lažje odstranjevanje izdelka pomeni krajši cikel izdelave.
- Trde PVD-prevleke omogočijo lažjo zapolnitev kalupa s talino. Ko se le-ta zapolni s talino, pride do hitrega ohlajanja taline ob steni orodja, kjer nastane trdna plast, ki zmanjša pretok taline. Ker trde prevleke dobro odbijajo toploto, je debelina trdne skorje ob steni orodja manjša, polnjenje pa zato hitrejše.
- Po brizganju lahko velike notranje napetosti v izdelku povzročijo, da se le-ta zvije. Takšne napetosti so še zlasti velike na mestih, kjer so stene tanke. Na takšnih mestih so temperaturni gradienti veliki. Trda prevleka omogoči bolj enakomerno hlajenje, zato so notranje napetosti manjše.
- Nekateri PVD-prevleke (npr. TiN) so zaradi značilne barve odlični indikator obrabe orodja. Zato lahko operater pravočasno opazi obrabo in ustavi proizvodnjo, še preden pride do hujših poškodb orodja.
- Visoko polirana orodja, zaščitena s PVD-prevleko, lahko očistimo brez nevarnosti, da ga poškodujemo, saj je trda prevleka nekajkrat trša od orodnega jekla.
- Na polnjenje kalupa zelo vplivajo kompleksnost geometrije orodja, dolge dolivne poti in tanke stene. Orodja, zaščitena s PVD-prevleko, zadržijo talino dalj časa viskozno, zato so tlaki brizganja bistveno manjši, polnjenje kalupa orodja pa bolj zanesljivo.
- Za izdelavo nekaterih delov orodja za oblikovanje plastike se vse bolj pogosto uporabljajo tudi



Slika 3: Učinek trdih PVD-prevlek na obstojnost in delovanje orodij za oblikovanje plastike

aluminijeve in bakrove zlitine, ker imajo odlične termične lastnosti in ker je njihova obdelava v primerjavi z jeklenimi deli cenejša. Vendar pa so takšni materiali relativno mehki in nagnjeni k obrabi. Njihovo obrabno obstojnost lahko izboljšamo z nanosom trde CrN-prevleke. Za nanos trdih prevlek na temperaturno občutljive podlage moramo uporabiti nizkotemperaturni postopek nanašanja.

Vsi našteti pozitivni učinki PVD-prevleke na obstojnost orodij za oblikovanje plastike imajo naslednje ekonomske učinke (slika 3):

- zastojev v proizvodnji je manj;
- vzdrževalnih del na orodju je manj;
- čas izdelave izdelka je krajši
- zanesljivost proizvodnje je večja, kar je zlasti pomembno pri avtomatizirani proizvodnji;
- manj je izmeta, medtem ko je kakovost izdelkov večja;
- poraba sredstev za ločevanje je manjša.

Vse to pa pomeni večjo produktivnost in manjše proizvodne stroške.

V Centru za trde prevleke na Institutu "Jožef Stefan" že vrsto let prekrivamo različna orodja za oblikovanje plastike. Uspešno jih uporabljajo naslednja slovenska podjetja: TEM (Čatež pri Litiji), Tomplast (Mirna), Polycom (Škofja Loka), Polident (Volčja Draga), Hella (Ljubljana), Iskra Bovec, Cinkarna (Celje), Domel (Železniki) in SEP (Mokronog). S trdimi PVD-prevlekami smo zaščitili tudi več orodij za oblikovanje plastike, ki so bila za tuje naročnike izdelana v slovenskih orodjarnah.

3 SKLEP

Razlogov, da se trde PVD-prevleke ne uporabljajo bolj pogosto za zaščito orodij za oblikovanje plastike, je več. Eden od njih je ta, da je treba orodje pred nanosom preizkusiti v proizvodnji. Ostanke plastike na orodju pa je kasneje zelo težko odstraniti, še zlasti iz izvrtin. Med pregrevanjem v vakuumski posodi polimeri izparevajo in kontaminirajo čiste površine orodij.



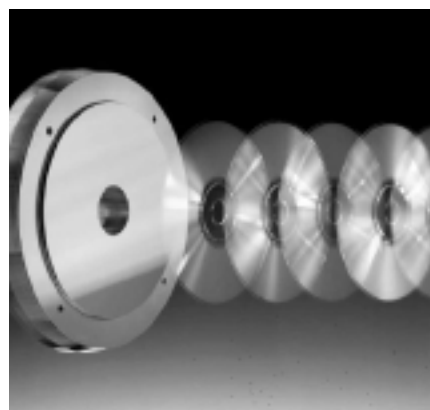
Slika 4: Matrice iz elektrolitskega niklja, zaščitene s CrN-prevleko, ki jih v podjetju POLIDENT iz Volčje Drage pri Novi Gorici uporabljajo za izdelavo umetnih zob iz polimetilmetakrilata. Prevleka bistveno poveča obstojnost in zmanjša sprijemanje.



Slika 5: Navojni trn (zgoraj), zaščiten s TiN-prevleko, ki ga v podjetju TEM Čatež uporabljajo za izdelavo ohišij za žarnice, ter orodje za brizganje delov stikala (spodaj)

Drugi razlog je dejstvo, da je veliko orodij za oblikovanje plastike narejenih s potopno erozijo. Pri tem nastane na površini nekaj deset mikrometrov debela "bela" plast, ki jo moramo pred nanosom trde prevleke odstraniti, ker je krhka in ne zagotavlja dobre adhezije trde prevleke.

Naslednja težava so lahko velike dimenzije in komplicirana geometrija takšnih orodij ter mikrometrске tolerance.



Slika 6: Orodje za proizvodnjo CD- in DVD-plošč, zaščiten s TiN-prevleko (vir: Balzers). Če orodje ni zaščiten s trdo prevleko, ga je treba pogosto polirati. Veliko je neuporabnih izdelkov, ker se zvijejo. Če se orodje zaščiti s TiN-prevleko, se kalup laže napolne s talino, sila za ločevanje izdelka je manjša, čas ohlajanja je krajši in izmet manjši. Manjša je tudi nevarnost nastanka raz na površini orodja med njegovim poliranjem. Obstojnost prekrita orodja je za nekajkrat večja, kakovost izdelkov pa večja.

Nanos prevleke ima smisel le, če je orodje do popolnosti optimizirano ter sposobno brizgati zanesljivo kakovostne izdelke. Ko je orodje optimalno, pa ga je treba za nanos prevleke razdreti (prej morajo biti izdelki odobreni od naročnika, da so ustrezni) in zagotoviti, da se posamezni deli orodja med transportom in nanosom ne bodo poškodovali ali kako drugače spremenili.

Veliko delov orodja za oblikovanje plastike je izdelanih iz orodnega jekla, ki je bilo popuščano pri nizki temperaturi, in iz drugih temperaturno občutljivih materialov, ki niso primerni za nanos trdih PVD-prevlek TiN, CrN, TiAlN s klasičnim postopkom, kjer je temperatura nanašanja okrog 450 °C. Novejši postopki pulznega naprševanja, ki pa se šele uvajajo v industrijsko proizvodnjo, omogočajo nanos kakovostnih trdih prevlek pri temperaturi okrog 150 °C.

4 LITERATURA

¹<http://www.coating-guide.balzers.com>

²Balzers Application Reports: "BALINIT gets your moulds in shape", Z 059 E (9904), "Plastic processing: Fewer problems, lower costs with BALINIT hard coatings", BD 802 008 AE (9411), "BALINIT Hard Coating in Plastic Processing", BD 800 o014 AE (8910), Balzers A.G., Liechtenstein

³O. Kayser, Kombinierte Anwendung von Plasmanitrieren und PVD-Beschichtung im Kunststoffmaschinen- und formenbau, Vakuum in Forschung und Praxis 14 (2002) 3, 156-160

⁴E. J. Bienk, N.J. Mikkelsen, Application of advanced surface treatment technologies in the modern plastic moulding industry, Wear 207 (1997) 6-9

⁵http://www.tribo.dk/plastics_moulds.html

⁶Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, P. Panjan, M. Čekada, Institut "Jožef Stefan", 2005, 218

POROZNOST KERAMIKE: MERJENJE POROZNOSTI IN NJEN VPLIV NA MEHANSKE LASTNOSTI SNOVI

Milan Ambrožič

Odsek za inženirsko keramiko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Poroznost keramike je posledica ujetega zraka pri njeni izdelavi in močno vpliva na mehanske lastnosti materiala: elastični modul, trdnost, trdoto in druge. Zato je poroznost večinoma neželen pojav in jo skušamo izničiti, npr. s pazljivo pripravo prahov in primerno temperaturo sintranja, včasih pa namenoma naredimo porozen material. V vsakem primeru je dobro vedeti, kolikšna je poroznost, izmerimo ali ocenimo pa jo lahko na različne načine.

Porosity of ceramic materials: porosity measurement and influence on the mechanical properties of material

ABSTRACT

Porosity of the ceramics is a consequence of trapped air during the material processing, and it has a significant influence on the mechanical characteristics of the material: elastic modulus, strength, hardness, etc. Therefore, the porosity is in most cases undesirable and attempts are made to avoid it, e.g., by careful preparation of powders and suitable sintering temperature, however, sometimes the porous material is manufactured intentionally. In any case, it is good to know the porosity and it can be measured or estimated in several ways.

1 UVOD

Končne keramične izdelke ali laboratorijske vzorce izdelamo iz začetnih keramičnih prahov. Načini začetne priprave surovcev, tj. začetnih materialov iz prahov, ki jih potem sintramo pri visokih temperaturah, so raznovrstni: stiskanje suhih prahov v preproste modele, vlivanje navadno vodnih suspenzij prahov v mavčne modele, elektroforeza, nanašanje plasti napol plastičnih suspenzij prahov itd. V vsakem primeru se pri sintranju manjša kristalna zrna združujejo v večja, tako da se zmanjšuje površinska prosta energija stičnih površin snov – zrak. Nekaj zraka ostane ujetega v snovi in ta se med sintranjem delno ali skoraj v celoti sprosti, tako da še vedno ostanejo v snovi zračne pore. Poroznost opredelimo kot prostorninski delež por v snovi in jo merimo npr. v odstotkih.⁽¹⁾

Poroznosti komplementarna veličina je delna (relativna) gostota snovi D (simbol D je začetnica angleške besede *density* za gostoto), to je razmerje med dejansko gostoto in teoretično gostoto za povsem neporozen material. Med obema veličinama velja zveza: $D = 100 \% - P$. Čeprav je ta enačba praktično uporabna, pa ni absolutno natančna. Teoretično gostoto snovi opredelimo glede na kak standard. Najprej se moramo zavedati, da gostota polikristaliničnega materiala, kot je keramika, ni natančno enaka gostoti monokristala. Odvisna je tudi od mikrostrukture: velikosti kristalnih zrn, deleža posameznih kristalnih

modifikacij (npr. tetragonalne in monoklinske v polikristalnem ZrO_2), deleža nečistoč in deleža steklaste (nekristalinične, amorfne) faze med kristalnimi zrn. Na primer, steklasta faza ima nekoliko manjšo gostoto od kristalinične strukture. Zato je največkrat standard za teoretično gostoto kar čim čistejši monokristal snovi, seveda s stabilno kristalno modifikacijo pri sobni temperaturi. Zato je lahko tudi pri poroznosti nič delna gostota nekaj manjša od teoretične. Kljub vsemu pa zgoraj omenjena enačba za vse praktične primere dobro velja.

Poroznost navadno poslabša mehanske lastnosti keramičnih materialov,^(2,3) zato se je skušamo znebiti. Poroznost keramike lahko večinoma skoraj povsem odpravimo z dovolj visoko temperaturo sintranja.⁽¹⁾ Vendar pa dobimo v tem primeru v povprečju tudi veliko večja kristalna zrna, nekatera pa nekontrolirano zrastejo na račun drugih, tako da je statistična porazdelitev velikosti zrn zelo heterogena in temu se v veliko primerih želimo izogniti. Raje si pomagamo z izboljšanjem tehnologije priprave prahov.

V mnogih primerih pa namenoma naredimo porozni material.^(4,5) Zgled za to je uporaba poroznega cirkonijevega oksida (ZrO_2) kot dentalne keramike, npr. za zobne zatiče. Neporozni ZrO_2 ima veliko večji elastični (Youngov) modul kot dentin ($E \approx 215$ GPa za ZrO_2 in 50 GPa za dentin),⁽⁶⁾ glede na mehanske obremenitve v zobu pa je takšna razlika neugodna.

2 MERJENJE POROZNOSTI

Pri merjenju poroznosti je najprej pomembno, ali gre za zaprto ali odprto poroznost. Pri zaprti poroznosti, ki je pri relativno majhnem prostorninskem deležu por, so pore v glavnem med seboj izolirane. Zato pore v notranjosti materiala (vzorca) niso dostopne. Pri odprti poroznosti pa so notranje pore povezane s površino vzorca in z okolico, zato lahko okolišnja tekočina pri dovolj velikem tlaku, odvisno od velikosti por, prodre vanje. Obstaja veliko načinov merjenja poroznosti, tu pa opišem le nekaj najobičajnejših pri inženirski keramiki.⁽¹⁾

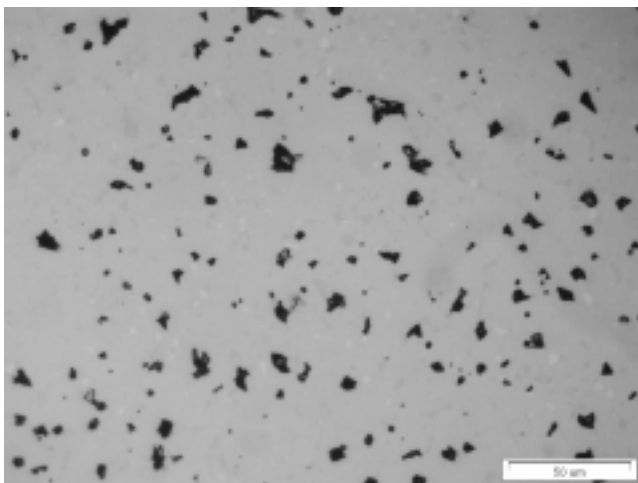
Najpreprostejši način merjenja poroznosti oz. delne gostote snovi je z Arhimedovo metodo. Čeprav imamo posebej pripravljene tehtnice za Arhimedovo merjenje gostote, je v osnovi meritev takšna: najprej tehtamo maso vzorca, potem pa še navidezno (manjšo) maso vzorca, potopljenega v destilirani vodi. S tema podatki lahko izračunamo absolutno gostoto vzorca, jo delimo s teoretično gostoto in dobimo relativno

gostoto. Metoda je dokaj natančna. Z njo merimo gostoto vzorcev z zaprto poroznostjo. V principu bi lahko (z manjšo natančnostjo) merili tudi odprto poroznost, če bi prej vzorce prevlekli s tanko plastjo snovi, ki bi zaprla pore, tako da voda ne bi prodrla vanje.

Seveda lahko pri vzorcih enostavne geometrijske oblike (valj, kvader) za silo izmerimo gostoto kar tako, da vzorec stehtamo in izmerimo njegove dimenzije, tako da najprej izračunamo njegovo prostornino. Vendar pri takšni meritvi lahko hitro pridemo do napake nekaj odstotkov ali več, prvič zaradi napak pri merjenju dolžin, drugič pa zato, ker vzorec navadno nima idealne oblike preprostega geometrijskega telesa.

Drugi način je ugotavljanje poroznosti s slik mikrostrukture, ki jih dobimo z optičnim (slika 1) ali elektronskim vrstičnim (SEM) mikroskopom. Površine vzorcev morajo biti za to dobro spolirane. Znano je, da je pri homogeni poroznosti materiala ploščinski delež por na sliki dane površine vzorca enak prostorninskemu deležu por v vzorcu. S primernim računalniškim programom, npr. prosto dostopnim paketom Image Tool, lahko ugotovimo ploščinski delež por (temne lise) na sliki v elektronski obliki. Vseeno je, ali gre za zaprto ali odprto poroznost. Takšna ocena poroznosti ima nekaj pomanjkljivosti in jo moramo vzeti z rezervo. Na primer, ena sama slika površine, iz katere nato izračunamo poroznost, navadno ni dovolj reprezentativna za zanesljivo statistiko. Treba je vzeti več različnih površin in izračunati aritmetično sredino in standardno deviacijo poroznosti. Razlike so lahko od slike do slike zelo velike. Drugič, posebno pri najmanjših porah je odločanje, kaj je pora in kaj ne (npr. nečistoča na površini slikanega vzorca), lahko zelo subjektivno.

Treba je tudi paziti, da vzorce pred opazovanjem ne poliramo niti premalo niti preveč. Na primer, pri



Slika 1: Fotografija slike značilne površine keramike Al_2O_3 z nekaj odstotki poroznosti na optičnem mikroskopu

pretirano dolgem poliranju iztrgamo nekaj kristalnih zrn s površine, kar seveda opazimo pod mikroskopom kot dodatne pore, tako da je navidezna poroznost večja od dejanske. Vseeno pa ima ta metoda prednost pred Arhimedovo v tem, da lahko z njo poleg poroznosti ugotovimo tudi povprečno velikost in velikostno porazdelitev por. Vendar pa je preračunavanje iz velikostne porazdelitve por na ploskvi v dejansko porazdelitev v volumnu snovi zapleten matematični problem. Ker je opisana metoda preprosta, se jo splača izvesti za primerjavo z drugimi metodami merjenja poroznosti.

Odprto poroznost, hkrati z velikostno porazdelitvijo por, merimo tudi z živosrebrno porozimetrij. Gre za prodiranje živega srebra v evakuirane pore, za kar je potreben dovolj velik tlak, saj živo srebro večine keramičnih materialov ne omaka. Porozimetrovska naprava prikazuje slika 2. Vzorca materiala so v celoti potopljeni v živem srebru (Hg) v nosilcu. S hidravlično tekočino spreminjamo tlak Hg Δp . Če privzamemo valjno obliko por v vzorcu, je najmanjši radij por R_{\min} , v katere še prodre Hg, obratno sorazmeren s tlakom:

$$R_{\min} = -\frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{\Delta p} \quad (1)$$

kjer je $\gamma = 0,474 \text{ N/m}$ površinska napetost med Hg in zrakom, θ pa je kontaktni kot Hg z materialom (keramiko). Za značilno oksidno keramiko je kot $\theta \approx 130\text{--}140^\circ$. Na primer pri $\theta = 130^\circ$ potrebujemo za vdor Hg skozi pore z radijem najmanj $1 \mu\text{m}$ tlak okrog $0,6 \text{ MPa} = 6 \text{ bar}$, za 10-krat manjši radij 10-krat večji tlak itd. Značilno območje tlakov porozimetrov je do 200 MPa . S postopnim povečevanjem tlaka lahko ugotovimo deleže poroznosti po velikosti por. Naprava meri nivo Hg v cevki nad nosilcem vzorcev in s tem volumen Hg, ki je prodril v pore vzorcev.

Obliko in velikostno porazdelitev por lahko skeniramo v treh dimenzijah, vendar je to zahteven in



Slika 2: Fotografija živosrebrne porozimetrovske naprave

zamuden postopek. Z vzorca bi bilo treba z žaganjem ali poliranjem postopoma odstranjevati plast za plastjo in na vsakem koraku slikati površino. Iz serije dvodimenzionalnih slik lahko dobimo tridimenzionalno sliko.⁽⁷⁾

3 VPLIV POROZNOSTI NA MEHANSKE LASTNOSTI KERAMIKE

Poroznost značilnih keramičnih materialov bistveno vpliva na različne mehanske lastnosti, od katerih omenimo naslednje veličine: elastični modul E , modul stisljivosti K , strižni modul G , upogibna trdnost σ_{\max} in trdota H .⁽⁸⁻¹¹⁾ Najprej na kratko opišimo njihove definicije. Omejimo se le na navadno polikristalinično keramiko, ki je izotropna v mehanskih lastnostih, sicer bi bil opis teh lastnosti bolj zapleten.

Tri module, povezane z linearnimi elastičnimi lastnostmi materiala, E , K in G , imajo dimenzijo napetosti in jih navadno izrazimo v gigapaskalih (GPa). Opazujmo deformacijo kocke z robom a in mejnimi ploskvami ploščine $S = a^2$. Zaradi nazornosti je na sliki 3 prikazana le dvodimenzionalna slika kocke (kvadrat), skupaj s koordinatnim sistemom, os z pa je pravokotna na ravnino slike. Elastični modul podaja togost snovi pri enoosni natezni ali tlačni napetosti. Enoosno natezno napetost ponazorimo s parom nasprotno enakih vodoravnih sil F_x in $-F_x$, ki delujeta na nasprotnih osnovnih ploskvah kocke (slika 3a), zaradi katerih se le-ta raztegne v vodoravni smeri za Δa_x :

$$\sigma_{xx} \equiv \frac{F_x}{S} = E \frac{\Delta a_x}{a} \quad (2a)$$

Oznaka σ_{xx} pomeni edino neničelno komponento ustreznega napetostnega tenzorja. Pri tem se prečni robovi kocke (pri natezni obremenitvi) skrčijo, kjer pa je skrček po absolutni vrednosti manjši od raztezka vzdolžnih robov: $\Delta a_y = \Delta a_z = -\nu \Delta a_x$. Poissonovo razmerje (število) ν je odvisno od snovi, njegova značilna vrednost za oksidno keramiko pa je od 0,25 do 0,3. Prostornina kocke se poveča.

Modul stisljivosti K opredelimo pri izotropni triosni tlačni obremenitvi $p = F/S$, ki jo ponazorimo s tremi pari sil, pravokotnih na ploskve kocke (slika 3b), vse pa imajo enako velikost F . Kocka se skrči v vseh smereh in sprememba njene prostornine ΔV je negativna:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p = -K \frac{|\Delta V|}{V} \quad (2b)$$

kjer je $V = a^3$ prvotna prostornina kocke. Po definiciji so komponente napetostnega tenzorja pri stiskanju negativne.

Strižno obremenitev, pri kateri opredelimo strižni modul G , ponazorimo z dvema paroma sil, ki delujejo

vzporedno s ploskvami (slika 3c). Pri tem velja enačba za relativni strižni premik Δx dveh nasprotnih (vodoravnih) ploskev:

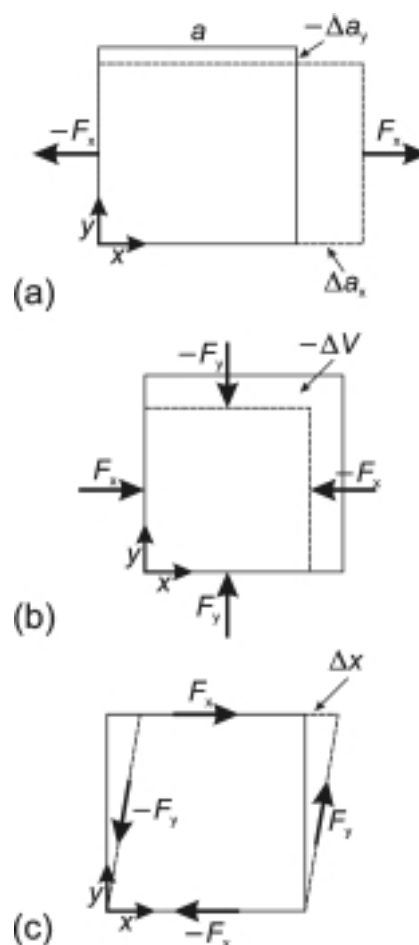
$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{S} = G \frac{\Delta x}{a} \quad (2c)$$

Strižna obremenitev je dvoosna, ponazorili pa bi jo lahko tudi s parom tlačnih in parom nateznih sil v diagonalnih smereh kocke. Prostornina kocke se ne spremeni. Na slikah so vse deformacije zaradi nazornosti zelo pretirane. Na primer, na sliki 3c je nagib navpičnih ploskev kocke tako majhen, da imamo lahko par sil $\pm F_y$ za navpičen.

Pri omenjenih treh tipih obremenitev je napetostni tenzor v snovi homogen, in to so najpreprostejši zgledi deformacij vzorcev. Vsi trije moduli, E , K in G so med seboj povezani (za homogeno snov):

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (3a)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3b)$$



Slika 3: Definicija modulov: a) elastičnega modula E , b) modula stisljivosti K , c) strižnega modula G . Vse sile so porazdeljene ploskovno. Deformacije na sliki so pretirane. Pred deformacijo je kocka označena s polnim obrisom, po deformaciji pa s črtkanim.

$$G = \frac{3(1-2\nu)K}{2(1+\nu)} \quad (3c)$$

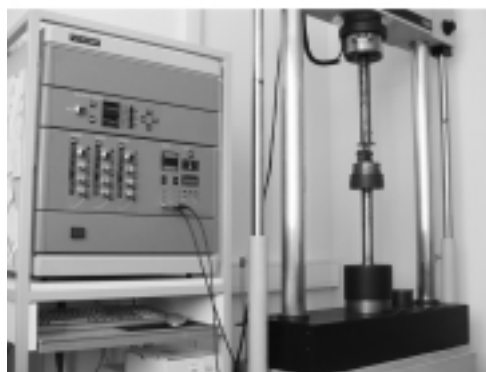
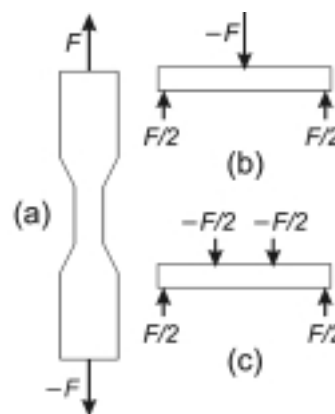
Elastične lastnosti izotropnega materiala zato lahko podamo z dvema veličinama, E in ν .

Elastični in druge module merijo na različne načine: s hitrostjo ultrazvoka v snovi, neposredno z merjenjem elastičnih deformacij materiala pri dani obremenitvi, z resonančnimi meritvami itd.

Trdnost (tlačna, natezna, upogibna itd.) σ_{\max} pove, kolikšno napetost (merimo jo v megapaskalih, MPa) vzdrži material pri različnih načinih obremenitve, preden se poškoduje (trajno deformira, zlomi, počí itd.). Za značilne inženirske keramične materiale je natezna trdnost veliko manjša od tlačne, podobno kot pri betonu. Zato na keramičnih vzorcih večinoma preskušajo, kolikšne natezne obremenitve lahko vzdržijo. Direktno merjenje natezne trdnosti je v osnovi prikazano na sliki 4a. Natezno silo F postopoma povečujemo, dokler se vzorec ne pretrga. Na zožanem prerezu je največja napetost $\sigma = F/S$, zato se navadno vzorec pretrga prav tam.

Tehnično pa je lažje izvesti 3- ali 4-točkovni upogibni preskus (sliki 4b in 4c). Največja natezna napetost nastane na sredini spodnje ploskve takšnega vzorca, zato se zlom začne tam in zaradi krhkosti keramike takoj počí cel vzorec. Zaradi sorazmerno proste geometrije se da izračunati, kolikšna je pri dani sili F napetost σ_{\max} na sredini spodnje ploskve. Pri idealnem materialu, kjer bi imel prav vsak vzorec enako trdnost, bi morali dobiti enak izid za trdnost pri nateznem in obeh upogibnih preskusih. Vendar statistika meritev trdnosti keramičnih vzorcev na različne načine pokaže, da ni tako. Izmerjene vrednosti σ_{\max} se lahko od vzorca do vzorca močno spreminjajo. Na primer, pri 3-točkovnem upogibnem preskusu dobimo večjo povprečno vrednost σ_{\max} in tudi večjo standardno deviacijo kot pri direktnem nateznem preskusu. Razlog za to je naslednji. Prelom v keramiki se vedno začne ob nekem defektu v snovi, kot je npr. večja mikrorazpoka ali pora; ob robu defekta se namreč zaradi geometrije še poveča lokalna napetost, ki je tako lahko veliko večja od povprečne napetosti v večjem delu vzorca. Defekti pa so lahko različno veliki in pri tem so večji defekti veliko nevarnejši za dokončni zlom materiala; odločilni so torej največji defekti. Razen tega je prostorska porazdelitev defektov naključna. Zato so npr. v enem vzorcu lahko večji defekti kot v drugem in bo imel ta vzorec manjšo trdnost. Tako lahko razložimo deviacije trdnosti različnih vzorcev in tudi to, da imajo v splošnem večji vzorci manjšo trdnost; pri večjih vzorcih je pač večja verjetnost, da bodo imeli zelo velike defekte.

Poglejmo si še bistveno razliko pri obremenitvi vzorca pri direktnem nateznem in pri 3-točkovnem



Slika 4: Merjenje trdnosti materiala: a) direktni natezni preskus, b) 3-točkovni upogibni preskus, c) 4-točkovni upogibni preskus, č) fotografija naprave (podjetje Instron) za 3- in 4-točkovni upogibni preskus

upogibnem preskusu. Pri direktnem preskusu je povsod v stanjšanem delu vzorca enaka napetost, zato se lahko prelom začne kjerkoli, in sicer se bo začel tam, kjer je največji defekt. Pri upogibnem preskusu pa bi moral biti največji defekt ravno na sredini spodnje ploskve. To pa seveda ni vedno res, prelom se lahko začne nekje drugje pri manjši napetosti, kot je maksimalna napetost vzorca. Ker pa izračunamo upogibno trdnost tako, kot da bi se prelom začel na sredini spodnje ploskve (saj ne moremo vedeti, kje se je res začel), dobimo večjo trdnost, kot je v resnici. Včasih je defekt, kjer se res začne prelom, bližje, včasih dlje od sredine spodnje ploskve. To je vzrok za oboje, večjo povprečno vrednost in večjo standardno deviacijo trdnosti materiala v primerjavi z direktnim nateznim preskusom.

Pri 4-točkovnem upogibnem preskusu smo nekje vmes med 3-točkovnim preskusom in direktnim nateznim preskusom, kot kažejo eksperimentalni rezultati in teorija. Zato govorimo posebej o upogibni in natezni trdnosti materiala, navedemo pa tudi geometrijske parametre pri preskusih, če hočemo biti natančni. Še opozorilo: čeprav govorimo o 3- in 4-točkovnem preskusu, pa obremenitvene sile v resnici ne prijemljejo v točkah, temveč so porazdeljene linijsko, po širini vzorca (linije prijemališč sil so pravokotne na ravnino slik 4b in 4c). Upogibna preskusa na slikah 4b in 4c sta primerna za vzorce v

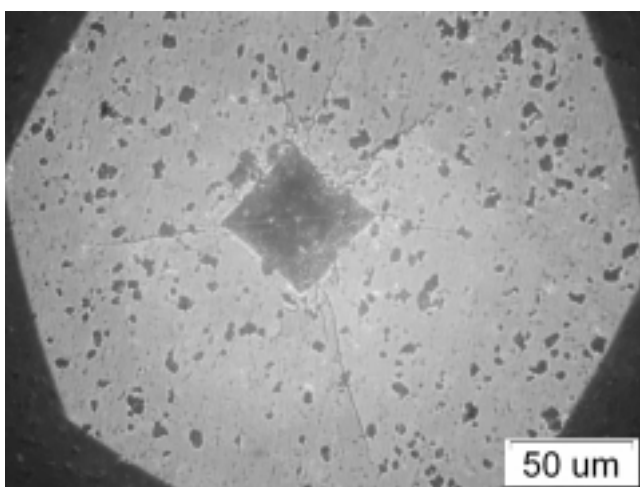
obliki paličic oblike kvadra, za vzorce v obliki okroglih ploščic (tablet) pa se uporabljajo drugačne geometrije obremenitve.

Trdota je povezana z odpornostjo snovi proti trajni (plastični) deformaciji površine materiala, če nanjo pritismo s predmetom relativno majhnih dimenzij iz drugega (navadno tršega) materiala. Zelo razširjeno je merjenje trdote vzorcev z Vickersovo metodo, kjer pritismo na polirano ravno površino vzorca z znano silo in v pravokotni smeri diamantno 4-strano piramido predpisanih dimenzij; npr. kot med diametralnima stranskima roboma prizme je 136° . Trdoto H izračunamo takole:

$$H = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

kjer je F sila, s katero pritismo s prizmo na površino vzorca, d pa diagonala odtisa na površini (odtis vidimo na površini vzorca kot kvadrat). Diagonalo d izmerimo npr. tako, da na optičnem mikroskopu posnamemo Vickersov odtis v elektronski obliki (slika 5), potem pa v programu Image Tool ugotovimo d po predhodni umeritvi dolžin na sliki. Pri sodobnih napravah je ves postopek avtomatiziran.

Pri poroznem materialu se zmanjša vseh pet opisanih veličin. Bilo je veliko teoretičnih in eksperimentalnih raziskav, kakšna je odvisnost mehanskih lastnosti od poroznosti same, pa tudi od oblike por. Glede eksperimentalnih raziskav je stvar preprosta: da dobimo npr. odvisnost elastičnega modula od poroznosti $E(P)$, izmerimo pri različnih poroznostih (ki jih dobimo npr. z različnimi temperaturami in časi sintranja) pare podatkov (P , E) z enim od opisanih načinov. Sama meritev, npr. elastičnega modula, pa je lahko vse prej kot preprosta, če hočemo zagotoviti zadovoljivo natančnost. Teoretična interpretacija odvisnosti mehanskih lastnosti od poroznosti je težavna. Dokler gre za zelo majhno poroznost s



Slika 5: Značilna optična slika Vickersovega odtisa na keramiki Al_2O_3

porami pravilne oblike (krogle ali vsaj rotacijski elipsoidi), imamo lahko pore za izolirane objekte v neskončni keramični matrici. Tedaj lahko uporabimo analitične ali semianalitične ocene za izračun mehanskih veličin. Pri večjih poroznostih se čuti vpliv sosednjih por, poleg tega pore nikoli niso povsem pravilnih oblik, še bolj zapleteno pa je vse skupaj pri odprti poroznosti. Mehanske veličine, npr. E , lahko v tem primeru kolikor toliko pravilno teoretično izračunamo samo z uporabo numerične metode končnih elementov, ki zahteva uporabo profesionalnih računalniških programskih paketov (npr. ABAQUS) in seveda zmogljivih računalnikov.

Za poroznosti nekako do 30 % ali 40 % lahko uporabljamo tudi preproste empirične formule, npr. za elastični modul:^(9,10)

$$E = E_0(1 - c_1 P + c_2 P^2) \quad (5a)$$

$$E = E_0(1 - cP)^n \quad (5b)$$

$$E = E_0 \frac{1 - P}{1 + cP} \quad (5c)$$

kjer je E_0 elastični modul pri poroznosti nič. Podobno velja tudi za druge veličine, kot sta K in G . Parametre v formulah lahko za vsako keramiko posebej ugotovimo z najboljšim prilagajanjem formul eksperimentalnim podatkom. Uporabnost teh enačb je bolj ali manj omejena, predvsem kar se tiče natančnosti. Vendar nam velikokrat za predhodno oceno pričakovanih mehanskih lastnosti porozne keramike povsem zadostujejo.

4 POROZNI CIRKONIJEV OKSID ZrO_2

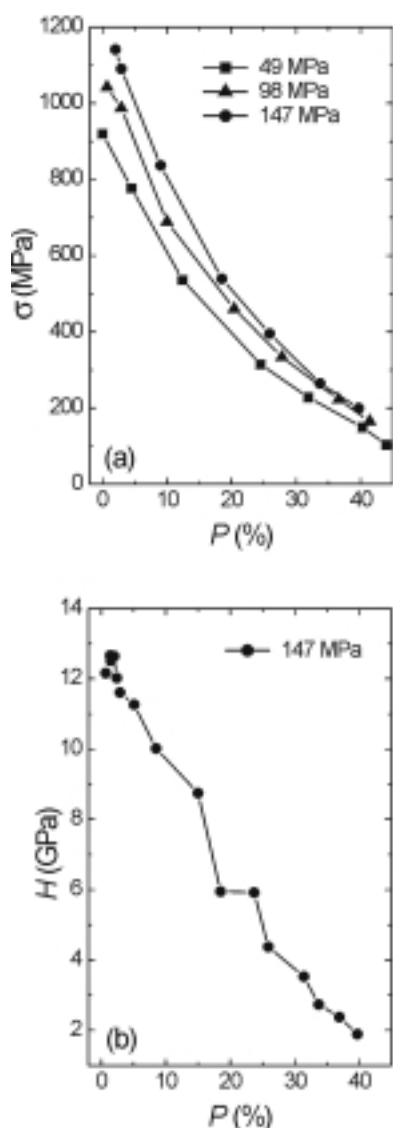
Oglejmo si vpliv poroznosti na omenjene mehanske lastnosti cirkonijevega oksida, s katerim se ukvarjamo tudi na Odseku za inženirsko keramiko. V več raziskavah so ugotovili, da so enačbe (5) kar uporabne za oceno vpliva poroznosti na E , K , G in trdoto H . Posebej si oglejmo uporabo enačbe (5c) za izračun E , K in G , ki sta jo med drugim teoretično obravnavala tudi Luo in Stevens.⁽⁹⁻¹⁰⁾ V primeru idealno okroglih por se da konstanto c v enačbi (5c) izraziti s Poissonovim številom ν (kjer vzamemo ν pri $P = 0$):

$$c = \frac{(13 - 15\nu)(1 - \nu)}{14 - 10\nu} \quad (6a)$$

$$c = \frac{(1 + \nu)}{2 - 4\nu} \quad (6b)$$

$$c = \frac{8 - 10\nu}{7 - 5\nu} \quad (6c)$$

Če pa pore niso okrogle in lahko zanje vzamemo približek podolgovatih ali pa sploščenih rotacijskih elipsoidov, se konstanta c v obeh primerih lahko



Slika 6: Odvisnost upogibne trdnosti (a) in Vickersove trdote (b) ZrO_2 od poroznosti. Različne krivulje v (a) ustrezajo različnim tlakom pri enoosnem ročnem stiskanju vzorcev (tablet) pred sintranjem. Geometrija upogibnega preskusa: tableta je postavljena na treh simetrično postavljenih majhnih kroglicah, z vrha pa na njeno sredino pritiska četrta kroglica, vse skupaj pa je v posebnem nosilcu (t. i. preskus "3 kroglice + 1 kroglica").

precej poveča glede na vrednosti v enačbah (6), posebno za sploščene elipsoide. Tako nam model sferičnih por da premajhne vrednosti c in s tem prevelike vrednosti vseh treh modulov. Podobno sta Luo in Stevens ugotovila za trdoto H . Tabela 1 podaja njihove izmerjene vrednosti E , K , G in H pri neporoznem ZrO_2 ($P = 0$) in pri poroznosti $P = 30\%$.

Tabela 1: Odvisnost mehanskih veličin od poroznosti

Veličina	$P = 0$	$P = 30\%$
E (GPa)	215	75
K (GPa)	200	40
G (GPa)	80	30
H (GPa)	12	2,5

Na Institutu "Jožef Stefan" na Odseku za inženirsko keramiko smo izmerili upogibno trdnost in trdoto ZrO_2 v odvisnosti od poroznosti.⁽⁵⁾ Rezultati so prikazani na sliki 6. Ne smemo se preveč čuditi, če se podatki iz različnih virov ne ujemajo povsem med seboj, saj so mehanske lastnosti odvisne ne le od poroznosti, temveč tudi od marsičesa drugega, npr. velikostne porazdelitve kristalnih zrn. Tudi pri enakem začetnem materialu (prahovih) in enakih pogojih sintranja so lahko končne mehanske lastnosti, npr. trdota (slika 6a), odvisne od takšnih podrobnosti, kot je tlak pri enoosnem ročnem stiskanju vzorcev pred sintranjem.

5 SKLEP

Poroznost močno vpliva na mehanske lastnosti keramike. Ta vpliv je težko teoretično preučevati, celo z zahtevno numerično metodo končnih elementov, saj mehanske lastnosti niso odvisne le od poroznosti same, temveč tudi od velikostne porazdelitve in oblike por. Pore so lahko zelo nepravilnih oblik, še posebno pri odprti poroznosti, zato je njihovo obliko težko prav modelirati. Primernejše je eksperimentalno ugotavljanje odvisnosti mehanskih lastnosti od poroznosti in uporaba empiričnih enačb, katerih koeficiente prilagajamo meritvam. Poroznost in velikostno porazdelitev por lahko merimo na različne načine, ki se med seboj dopolnjujejo.

6 LITERATURA

- ¹James. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995
- ²C. R. Gentle, Mechanical properties of biomaterials, John Wiley, New York, 1980
- ³D. Sherman, D. Brandon, Mechanical properties of hard materials and their relation to microstructure, Advanced Engineering Materials 1(1999) 3–4, 161–181
- ⁴A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M. G. Beghi, C. E. Botlani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoeber, A. D. Sequeira, Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity, Surface & Coatings Technology 188(2004), 120
- ⁵M. Andrzejczuk, Porous zirconia for application as biomaterial, Marie Curie programme (IJS), Work report (2005)
- ⁶R. Stevens, Introduction to zirconia, Magnesium Elektron Ltd (1986)
- ⁷S. G. Lee, A. M. Gokhale, A. Sreeranganathan, Reconstruction and visualization of complex 3D pore morphologies in a high-pressure die-cast magnesium alloy, Mat. Science and Engineering A 427(2006), 92
- ⁸D. Hardy, D. J. Green, Mechanical properties of a partially sintered alumina, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995), 769–775
- ⁹J. Luo, R. Stevens, Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, Ceramics International 25(1999), 281–286
- ¹⁰J. Luo, R. Stevens, Micromechanics of randomly oriented ellipsoidal inclusion composites, Part 2: Elastic moduli, J. Appl. Phys. 79(1996), 9057–63
- ¹¹A. K. Gain, H.-Y. Song, B.-T. Lee, Microstructure and mechanical properties of porous yttria stabilized zirconia ceramic using poly methyl methacrylate powder, Scripta Materialia 54(2006), 2081–2085

INHIBICIJA KOROZIJSKIH PROCESOV

Tadeja Kosec, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Mnogi materiali, posebno kovine in zlitine, so v naravnem okolju izpostavljeni propadanju. To je naraven termodinamski proces, ki ga lahko z dodajanjem različnih inhibitorjev v sistem upočasnimo. Predstavljene so različne vrste inhibitorjev, načini izbire in predvsem njihova funkcija. Podan je tudi primer laboratorijskega preizkušanja učinkovitosti inhibitorja benzotriazola z različnimi elektrokemijskimi tehnikami.

Inhibition of a corrosion process

ABSTRACT

Many materials, especially metals and its alloys, are prone to deteriorate in its natural environment. Thermodynamics of such process can be slowed down with the addition of inhibitors. Different inhibitors, its choice and action is discussed. Laboratory electrochemical testing of inhibition of copper by benzotriazole is studied and shown.

1 UVOD

Inhibitorji so kemijske spojine, ki reagirajo s površino kovine, ali pa so kemijsko okolje, kateremu je izpostavljena površina materiala, ki mu dajemo določeno vrsto zaščite.⁽¹⁾ Inhibitorji se na površino lahko adsorbirajo in jo s tvorbo plasti zaščitijo. Inhibitor se na površino veže iz raztopine, disperzije ali pa je vključen v zaščitno plast. Korozijski proces upočasnimo:

- s spremembo anodnih ali katodnih polarizacijskih lastnosti (iz Taflovih krivulj);
- z zmanjšanjem gibanja ionov k površini kovine;
- s povečanjem električne upornosti površine kovine.

Pri izbiri inhibitorja igra veliko vlogo cena, toksičnost, dostopnost in njegova okoljska neoporečnost. Različni avtorji na različne načine klasificirajo inhibitorje⁽¹⁾. Tako nekateri ločijo inhibitorje po njihovem učinkovanju. Ločimo jih lahko po kemijski sestavi. Do sedaj je najbolj obveljalo njihovo deljenje po funkcionalnosti. Tako ločimo:

- pasivirajoče inhibitorje
- katodne inhibitorje
- organske inhibitorje
- obarjajoče inhibitorje
- hlapne korozijske inhibitorje

2 VRSTE INHIBITORJEV

2.1 Pasivirajoči inhibitorji

Pasivirajoči inhibitorji povzročijo velik anodni premik korozijskega potenciala, kar povzroči pasivno

stanje na kovinski površini. Poznamo dve vrsti pasivirajočih inhibitorjev: oksidirajoče anione, kot so kromatni, nitritni in nitrani ioni, ki pasivirajo kovino brez kisika, in neoksidirajoče ione, kot so fosfati, volframati, molibdati, ki potrebujejo kisik za oksidacijo jekla.

Tovrstni inhibitorji so učinkoviti in zato tudi splošno uporabljani. Cenovno so ugodni in do nedavnega so jih uporabljali v sistemih, kot so motorji z notranjim izgorevanjem, hladilne naprave in hladilni stolpi. Največkrat se dodaja natrijev kromat v koncentraciji 0,04–0,1 %. Je obvezen dodatek pri višjih temperaturah in svežih vodah s kloridom v koncentraciji 10 µg/g ali več. Če je potrebno, se uravnava pH z natrijevim hidroksidom, da se obdrži območje 7,5–9,5. Če se koncentracija kromata zmanjša na vrednost, nižjo od 0,016 %, se korozija pospeši, zato je bistveno pomembno nadzorovati in spremljati koncentracijo inhibitorja.

2.2 Katodni inhibitorji

Katodni inhibitorji upočasnijo katodno reakcijo ali pa se selektivno oborijo na katodnih delih površine in s tem povečajo impedanco površine, s čimer omejimo difuzijo reducirajočih zvrsti k površini. Katodni inhibitorji zmanjšujejo hitrost korozijske reakcije na tri različne načine: s katodno zastrupitvijo, s katodnim obarjanjem in s kisikovim čistilom. Nekateri katodni inhibitorji, kot sta arzen in antimon, z rekombinacijo zaustavita izločanje vodika. Kalcij, cink in magnezij pa se lahko oborijo kot karbonati in s tem tvorijo zaščitno plast na kovini. Kisikovo čistilo zaustavi korozijski proces tako, da prepreči katodno depolarizacijo zaradi prisotnosti kisika. Pri sobnih temperaturah se kot kisikovo čistilo uporablja natrijev sulfit (Na_2SO_3). Iz raztopin odstranja kisik. Poteče redoks-reakcija, ki kot katalizator potrebuje nikljev ali kobaltov katalizator.

Pri katodnem zastrupljanju je katodni redukcijski proces protiutež anodni reakciji. Katodno zastrupljanje pa lahko tudi povzroči povečano dovzetnost za pokanje materiala zaradi vodika. V območju nizkega pH reducirani vodik ne tvori molekul plina, marveč kot atomski vodik difundira v kovino. Kovinski ioni, kot so arzen, antimon, žveplo, selen, telur in cianidni ioni, preprečujejo tvorbo molekul vodika in jih zato imenujemo katodni strupi.

2.3 Organski inhibitorji

Ob prisotnosti organskih inhibitorjev mnogokrat opazamo tako anodne kot katodne učinke. Praviloma

pa organski inhibitor v primerni koncentraciji deluje na celotno površino kovine tako, da tvori zaščitno plast na kovini. Ta je po svoji naravi hidrofobna. Učinkovitost inhibitorja je odvisna od kemijske sestave, molekularne strukture in od njegove afinitete do kovinske površine. Ker je tvorba plasti na kovini največkrat adsorpcijski proces, igrata temperatura in pritisk pomembno vlogo.

Organski inhibitor se adsorbira glede na naboj inhibitorja ter površino kovine. Kationski inhibitorji, kot so amini, ali pa anionski, kot so sulfonati, se bodo preferenčno adsorbirali glede na nabitost kovinske površine. Moč adsorpcijskih vezi je prevladujoč faktor topnih organskih inhibitorjev.

Za vsak inhibitor v danem mediju obstaja neka optimalna koncentracija. Koncentracija 0,05 % natrijevega benzoata ali 0,2 % natrijevega cinemata je dobra zaščita v vodi s pH 7,5, ki vsebuje ali 17 µg/g NaCl ali 0,5 % etilnega oktanol. Tako korozijo, ki jo povzroča etilenglikol v hladilnih sistemih, kontroliramo s spremljanjem koncentracije etanolamina kot inhibitorja.

2.4 Obarjajoči inhibitorji

Obarjajoči inhibitorji so tisti, ki tvorijo plast po celi površini kovine in s tem posredno zavro tako katodna kot anodna mesta. Trda voda, ki vsebuje veliko kalcija in magnezija, je manj korozivna kot mehka, saj se soli v trdi vodi obarjajo na površini in s tem tvorijo zaščitno plast. Najbolj navadni tovrstni inhibitorji so silikati in fosfati. Natrijev silikat je široko uporabljen mehčalec vode v gospodinjstvih, prav tako pa se uporablja v zračenih toplovodnih sistemih, kjer ščiti tako jeklo kot baker in medenino. Zaščita z inhibitorjem je močno odvisna od pH-vrednosti. Silikati in fosfati se uporabljajo tam, kjer se izogibamo toksičnim dodatkom.

3 UČINKOVITOST, OCENA IN DELOVANJE INHIBITORJA

Po definiciji je⁽¹⁾ korozijski inhibitor kemijska spojina, ki v majhnih koncentracijah znatno zmanjša hitrost korozijske reakcije. Učinkovitost inhibitorja izražamo z ugotavljanjem izboljšanja:

Učinkovitost inhibitorja

$$UI / \% = 100 \cdot \frac{(CR_{\text{neinhibiran}} - CR_{\text{inhibiran}})}{CR_{\text{neinhibiran}}} \quad (1)$$

kjer je $CR_{\text{neinhibiran}}$ hitrost korozijske reakcije sistema brez inhibitorja in $CR_{\text{inhibiran}}$ hitrost korozijske reakcije sistema z inhibitorjem.

Praviloma se učinkovitost inhibitorja zvečuje z večanjem koncentracije inhibitorja. Tako dober inhibi-

tor pri koncentraciji 0,008 % daje 95-odstotno učinkovitost, pri koncentraciji 0,004 % pa 90-odstotno.

Razvite so bile številne metode za preizkušanje učinkovitosti inhibitorjev. Mnogi novi in boljši inhibitorji so bili razviti v preizkusnih laboratorijih, ki pa žal niso našli aplikacije. Mnogim raziskovalcem to pomeni velik izziv.

3.1 Izbira inhibitorja

Pravila, enačbe in teorija za razvoj inhibitorja so zelo omejeni. Med različnimi inhibitorji lahko opazimo sinergistične učinke, sodelovanje, mnogokrat so tudi izbrane kombinacije inhibitorjev za določeno vrsto zaščite.

V tabeli 1 so prikazani nekateri korozijski sistemi in izbira inhibitorjev⁽²⁾.

3.2 Ocena korozijskega inhibitorja

Pri prvi oceni primernosti inhibitorja moramo izdelati preprost preizkus, da izločimo neprimerne inhibitorje. Izbiri inhibitorja začnemo z izbiro primernih fizikalnih lastnosti. V kakšnem agregatnem stanju se mora nahajati inhibitor? Ali igrata tališče in vrelišče pomembno vlogo pri izbiri? Ali je pomembno, kako hitro inhibitor propada, in ali je to povezano s temperaturo? Ali mora biti inhibitor kompatibilen z drugimi aditivi v sistemu? Ali so pomembne topnostne značilnosti? Spisek želenih lastnosti je lahko dolg, vendar nam lahko pomaga izbrati ustrezen inhibitor.

Pri izbiri eksperimentov za oceno primernosti inhibitorja moramo izbrati tiste, ki čim bolj posnemajo razmere v naravnem okolju. Upoštevati moramo temperaturo, pritisk, hitrost, kot tudi lastnosti materiala in korozijske lastnosti v danih razmerah.

Mnogokrat nastane korozija na majhnih mestih, zato moramo včasih uporabiti ekstremne razmere, da se približamo takim situacijam – iskati moramo primerne mikrorazmere. Primeri mikrorazmer so vroče točke v toplotnih izmenjevalcih ter visokoturbulentni tok pri različnih spojih.

Preizkusni vzorci naj bi bili enaki materiali, kot tisti, ki jih poskušamo zaščititi, saj majhne razlike v materialu lahko kažejo popolnoma drugačno delovanje inhibitorja. Pri različnih materialih lahko pričakujemo drugačne lastnosti inhibitorja, če pa drugačne lastnosti v delovanju inhibitorja opazimo pri enakem materialu, pa imamo bolj težavne razmere. Te nanokemijske razlike so odvisne od velikosti delcev in njihove orientacije ter stanja površine. Tudi površinska priprava vzorca naj čim bolj posnema razmere v danem korozijskem okolju. Metode za pripravo vzorcev so določene v standardih, kot je ASTM G 1⁽³⁾. Korozijske inhibitorje v splošnem opišemo kot hidrofobne, hidrofilne, hidrofobne z disperzivnimi lastnost-

Tabela 1: Prikaz uporabe različnih vrst inhibitorjev v različnih sistemih

Sistem	Inhibitor	Kovina	Koncentracija
Kislina			
HCl	etilnilin	Fe	0,5 %
	merkaptobenzotiazol	..	1 %
	piridin + fenilhidrazin	..	0,5 % + 0,5 %
	rosin amin + etilen oksid	..	0,2 %
žveplova (IV)	fenilakridin	..	0,5 %
fosforna	natrijev jodid	..	200 µg/g
druge	tiosečina	..	1 %
	sulfonirano ricinusovo olje	..	0,5-1,0 %
	arzenov oksid	..	0,5 %
	natrijev arzenat	..	0,5 %
Voda			
pitna	kalcijev bikarbonat	jeklo, železo	10 µg/g
	polifosfat	Fe, Zn, Cu, Al	5-10 µg/g
	kalcijev hidroksid	Fe, Zn, Cu	10 µg/g
	natrijev silikat	..	10-20 µg/g
hladilne	kalcijev bikarbonat	jeklo, lito železo	10 µg/g
	natrijev kromat	Fe, Zn, Cu	0,1 %
	natrijev nitrit	Fe	0,05 %
	natrijev fosfat	..	1 %
	morfolin	..	0,2 %
voda v grelcih	natrijev fosfat	Fe, Zn, Cu	10 µg/g
	polifosfat	..	10 µg/g
	morfolin	Fe	različno
	hidrazin	..	O ₂ - čistilo
	amonijak	..	nevtralizator
hladilne tekočine v motorjih	oktadecilamin	..	različno
	natrijev kromat	Fe, Pb, Cu, Zn	0,1-1 %
	natrijev nitrit	Fe	0,1-1 %
glikol/voda	boraks	..	1 %
	boraks + MBT	vsi	1 % + 0,1 %
slane oljne kopeli	natrijev silikat	Fe	0,01 %
	imidazolin	..	10-25 µg/g
morska voda	natrijev silikat	Zn	10 µg/g
	natrijev nitrit	Fe	0,5 %
	kalcijev bikarbonat	vsi	odvisno od pH
	natrijev fosfat + natrijev nitrit	Fe	10 µg/g + 0,5 %

mi v vodi ipd. Takšen opis je splošen in nedefiniran, kakršnega bi potrebovali. Mnogi komercialno dostopni inhibitorji so mešanica različnih kemijskih spojin, vsak s svojimi porazdelitvenimi koeficienti. Tako lahko od vsakega komercialno uporabljenega inhibitorja pričakujemo drugačne lastnosti.

3.3 Preizkusi korozijske zaščite

Po navadi opišemo učinkovitost inhibicije kot odstotek zaščite. Tak način nam omogoča primerjavo inhibitorjev med sabo, nič pa ne vemo, kako se je spremenila hitrost korozijskega procesa. Preizkusi za ugotavljanje odpornosti plasti so zelo zapleteni. Preizkušeni vzorec izpostavimo preizkusni raztopini z dodanim inhibitorjem za določen čas. Določimo hitrost korozijske reakcije za sistem z inhibitorjem in brez njega. Spremenljivke so koncentracija inhibitorja v začetni raztopini, kjer se tvori zaščitna plast, ter število spiranj. Pri tipičnem eksperimentu se tako lahko tvori zaščitna plast eno uro pri koncentraciji inhibitorja 1000 µg/g, nato se spere in se v tretji raztopini izmeri hitrost korozijske reakcije. Raztopina za izpiranje ter preizkusna raztopina ne vsebujeta inhibitorja.

3.4 Vpliv inhibitorja na korozijski proces

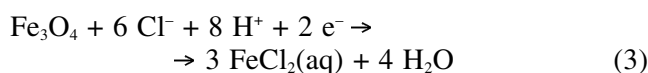
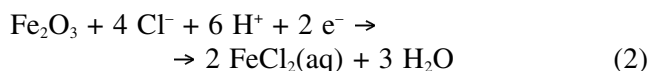
V kisli raztopini anodno reakcijo povzroči migracija kovinskih ionov s površine neoksidirane kovine v raztopino, pri čemer je katodni proces redukcija H⁺-ionov do tvorbe vodika. V kislih raztopinah, nasičenih z zrakom, lahko nastane tudi katodna redukcija raztopljenega kisika. Inhibitor lahko zmanjša hitrost anodnega ali katodnega procesa, lahko pa tudi oba.

Tistim, ki vplivajo na obe reakciji, pravimo inhibitorji mešanega tipa.

Korozijski potencial se pri upočasneni reakciji v sistemih z dodanim inhibitorjem pomakne k bolj pozitivnim vrednostim. Če se to zgodi, je bila inhibirana anodna reakcija, če pa se pomakne k bolj negativnim vrednostim, pa je bila inhibirana katodna reakcija. Le majhna sprememba v korozijskem potencialu govori o inhibitorju mešanega tipa.

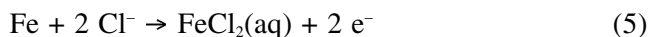
Proces kislega čiščenja industrijske opreme zahteva uporabo katodnega in anodnega inhibitorja. Rezultat sočasnega procesa rasti plasti in nalaganja iz raztopine je rjavenje, ki ga moramo odstraniti, da bi ohranili učinkovitost toplotnih izmenjevalcev, grelcev in parnih generatorjev.

Iz Pourbaixovega diagrama je razvidno, da se oksidi Fe₃O₄ in Fe₂O₃, ki so se nabrali na cevih iz zlitin na osnovi železa, lahko raztapljajo tako v kislem kot v alkalnem območju.⁽⁴⁾ V praksi se je za najbolj učinkovito izkazala raztopina klorovodikove kisline z dodatkom inhibitorja. Spodnje štiri enačbe opisujejo kemijo odstranjevanja železovih oksidov v kislih razmerah. Tri od štirih reakcij opisujejo katodni proces:





enačba za anodno raztapljanje železa pa je:



Te enačbe nam povedo, da ima samo železo funkcijo reducenta, ki pospešuje raztapljanje železovih oksidov. Ker je težko nadzorovati končanje procesa raztapljanja oksidov, takemu sistemu dodajajo korozijski inhibitor iz varnostnih razlogov. Uporabljamo tako anodni kot katodni inhibitor, ki upočasnijo osnovnega materiala pri procesu čiščenja nastalih oksidov z raztapljanjem v kislini. Po drugi strani pa uporaba katodnega inhibitorja povzroči redukcijo protonov do vodika ter raztapljanje osnovnega materiala, pri čemer se redukcija železovih oksidov še ne prične. E-pH-diagrami prav tako prikazujejo, da je raztapljanje oksidov možno v alkalni raztopini. Ker pa je kinetika katodnih in anodnih reakcij pri visokih pH-vredostih počasnejša od kinetike v kislinskih raztopinah, se tovrstne razmere uporabljajo manj pogosto kot raztapljanje v kislinskih raztopinah.

3.5 Metode preizkušanja

3.5.1 Metoda izgube materiala (angl. Metal Loss Methods)

Izgubo materiala lahko ugotovljamo gravimetrično, volumetrično ali radiometrično. Vse metode so neposredno merjenje korozije določenega materiala.

Od teh metod je gravimetrična oziroma merjenje izgube materiala pri preizkušanju učinkovitosti inhibitorjev najbolj pogosto uporabljena.

3.5.2 Elektrokemijske metode

Prednost elektrokemijskih metod je hitro pridobljena informacija o lastnostih materiala ter o mehanizmu procesa. Najpreprostejši korozijski preizkusi lahko trajajo le nekaj minut, medtem ko so pri metodi izgubljanja mase potrebni dnevi in meseci.

Sledi opis elektrokemijskih tehnik za ugotavljanje delovanja benzotriazola na baker v kloridni raztopini.

3.5.3 Elektrokemijske metode za ugotavljanje korozijskega procesa

Za ponazoritev uporabe elektrokemijskih metod pri preučevanju delovanja organskih korozijskih inhibitorjev smo izbrali benzotriazol, ki je že vrsto let poznan kot zelo učinkovit inhibitor za baker in njegove zlitine⁽⁵⁾. Iz bakrene kovinske folije (95,95-odstotna čistost, Goodfellow, Velika Britanija) smo izrezali diske s premerom 15 mm in jih vstavili v teflonsko ohišje. Tako smo pripravili delovno elektrodo. Za elektrokemijsko korozijsko celico je rabila trielektrodna celica s prostornino 300 mL, proizvajalec Autolab. Za števno elektrodo smo izbrali dve palici iz

nerjavečega jekla, za referenčno elektrodo pa je rabila elektroda Ag/AgCl.

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

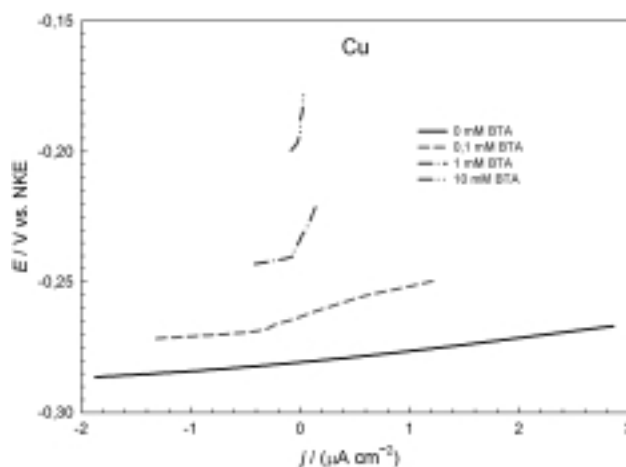
Pred meritvami linearne polarizacije, Taflovih krivulj in potenciodinamskih meritev smo elektrodo eno uro vzdrževali pri potencialu odprtega kroga. Elektrokemijske meritve smo izvajali s programoma GPES in FRA, ki sta bila kontrolirana s potenciostatom/galvanostatom Autolab PGstat12. Meritve linearne polarizacije so potekale v območju ± 10 mV od korozijskega potenciala, meritve Taflovih krivulj pa v območju ± 250 mV z majhno hitrostjo preleta, ν , 0,1 mV/s. Potenciodinamske meritve so bile izvedene v območju -250 mV od korozijskega potenciala do 1,1 V s hitrostjo preleta 1 mV/s. Meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije so potekale pri potencialu odprtega kroga v frekvenčnem območju od 65 kHz do 5 mHz, sinusni interval 10 mV. Vse meritve so potekale proti nasičeni kalomelovi elektrodi, NKE.

Na sliki 1 so prikazane meritve linearne polarizacije. Iz R_p -vrednosti, ki jih določimo iz naklona premice potencial proti toku, je razvidno, da je polarizacijska upornost za baker v NaCl 0,5 M manjša kot pri dodatku različnih koncentracij benzotriazola. Nastala plast na elektrodi je v prisotnosti benzotriazola bolj zaščitna kot v sami kloridni raztopini.

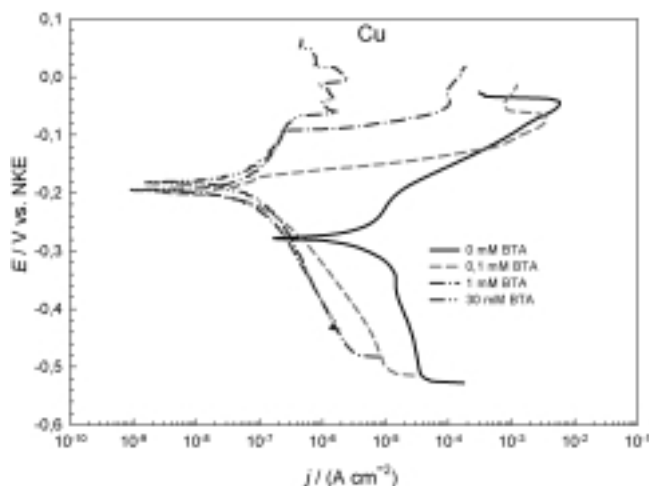
Slika 2 prikazuje Taflove krivulje s primerom določevanja korozijskih parametrov, kot so korozijski tok, korozijski potencial ter polarizacijska upornost.

Polarizacijske krivulje na sliki 3 nam prikazujejo vpliv na anodno vedenje bakra brez benzotriazola v kloridni raztopini in z njim.

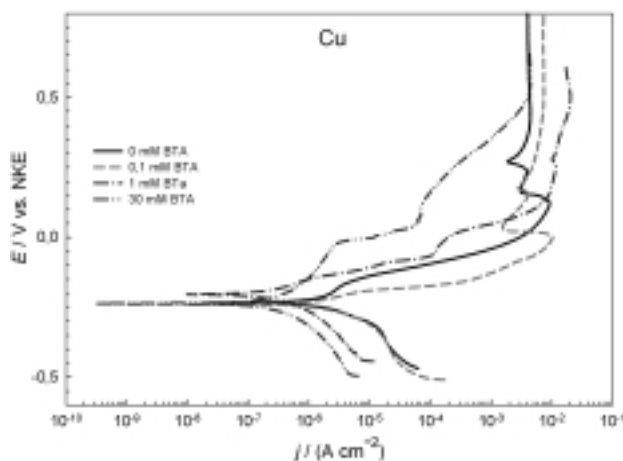
Polna krivulja nam prikazuje anodno raztapljanje bakra v kloridni raztopini.⁽⁶⁾ Že najmanjši dodatek inhibitorja premakne korozijski potencial k bolj pozitivnim vrednostim, korozijski tok se zmanjša, polari-



Slika 1: Polarizacijska upornost bakra v NaCl 0,5 M z dodatkom benzotriazola in brez njega; $\nu = 0,1$ mV/s

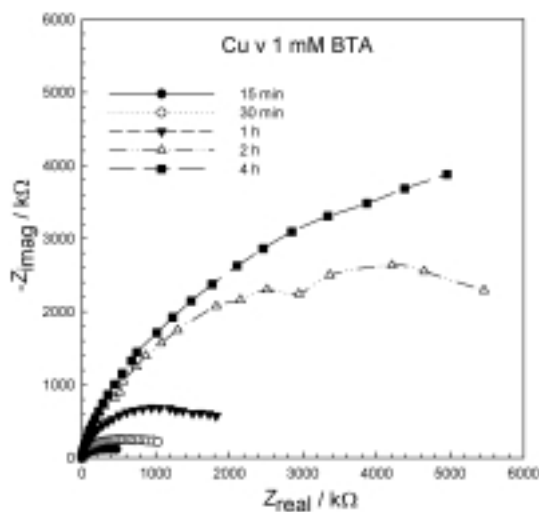


Slika 2: Taflove krivulje za baker v NaCl 0,5 M z dodatkom benzo-triazola in brez njega; $\nu = 0,1$ mV/s



Slika 3: Potenciodinamske krivulje za baker v NaCl 0,5 M z dodatkom benzo-triazola in brez njega; $\nu = 1$ mV/s

zacijska upornost, ki smo jo določili s programskim orodjem, pa je povečana, tabela 2. Pri koncentracijah benzo-triazola 1 mM ter 30 mM se vzpostavi kvazi-



Slika 4: Nyquistov diagram za baker v NaCl 0,5 M in v prisotnosti 1 mM benzo-triazola, 65 kHz–5 mHz

pasivno področje, kjer so tokovi v celotnem potencialnem območju manjši glede na elektrokemijsko vedenje v kloridni raztopini. Z upoštevanjem korozijskih tokov pri različnih koncentracijah benzo-triazola lahko določimo prekritost površine elektrode po modificirani enačbi (1):

$$UI / \% = \frac{j_{\text{neinh}} - j_{\text{inh}}}{j_{\text{neinh}}}$$

Tabela 2: Vrednost korozijskih parametrov, določenih iz Taflovih krivulj, ter prekritost površine za baker v NaCl 0,5 M v prisotnosti benzo-triazola

$c_{\text{BTAH}}/$ mM	E_{kor}/V	$I_{\text{kor}}/(10^{-6}$ $A/cm^2)$	$\beta_a /$ (V/dek)	$\beta_k /$ (V/dek)	R_p / Ω	UI/%
0	-0,234	1,11	0,066	0,127	$3,25 \cdot 10^3$	
0,1	-0,204	0,0935	0,014	0,129	$1,03 \cdot 10^4$	0,915
1	-0,195	0,0411	0,073	0,128	$1,04 \cdot 10^5$	0,963
30	-0,182	0,0443	0,072	0,134	$9,48 \cdot 10^4$	0,960

Iz podatkov o učinkovitosti inhibicije lahko izračunamo prosto adsorpcijsko energijo, iz katere sklepamo, kakšen adsorpcijski mehanizem je potekal. Če je prosta adsorpcijska energija v območju -20 do -30 kJ/mol, sklepamo na fizisorpcijo.⁽⁷⁾ Če pa se te vrednosti gibljejo okoli -40 kJ/mol, pa govorimo o kemisorpciji. To pomeni, da je površinska zaščitna plast nastala s tvorbo kemijskih vezi na površini bakra.

Med elektrokemijskimi tehnikami, ki so zelo učinkovite pri karakterizaciji površin in procesov, je tudi elektrokemijska impedančna spektroskopija. Na sliki 4 je prikazan Nyquistov diagram za baker v NaCl 0,5 M v prisotnosti 1 mM benzo-triazola. Opazimo lahko, da se površinska zaščita s časom vstavitve elektrode pri potencialu odprtega kroga povečuje. Vrednost R_p je ocenjena iz presečišča polkroga z x-osjo. Z večanjem časa izpostave elektrode raztopini z inhibitorjem se povečuje upornost zaščitne plasti na kovini.

4 SKLEP

Kovine so v agresivnih razmerah izpostavljene korozijskemu napadu. Poznanje procesov delovanja različnih vrst inhibitorjev nam omogoča zaščitni kovinske materiale pred hitrim propadanjem.

5 LITERATURA

- ¹R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, 2. izdaja, Wiley Interscience, John Wiley&Sons, New York 2000
- ²Pierre R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering McGraw-Hill; New York 2000
- ³ASTM G 1, Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
- ⁴M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, NACE, Cebelcor, Houston, Brussels (1974)
- ⁵J. B. Cotton, I. R. Choles, *Brit. Corros. J.* **2** (1967)
- ⁶H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986), 2035–2043
- ⁷M. Scendo, *Corros. Sci.* **47** (2005), 2778–2791

TEHNIKE PRIPRAVE VZORCEV ZA PREISKAVE NA TEM (2. del) – Ionsko jedkanje vzorcev

Medeja Gec, Miran Čeh

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prvem delu tega prispevka je bila opisana mehanska predpriprava vzorcev za preiskave s presevnim oziroma transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Podrobneje smo predstavili različne načine priprave in naprave, ki jih uporabljamo za tanjšanje vzorcev do ionskega jedkanja. V drugem delu opisujemo postopek tanjšanja vzorcev z ionskim jedkanjem. Poudarek je na opisu problemov jedkanja pri visokih energijah in možnostih jedkanja pri nizkih energijah.

TEM Specimen Preparation Techniques – Ion beam thinning (Part 2)

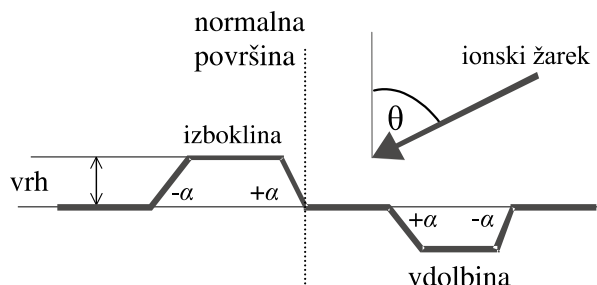
ABSTRACT

In the first part of this paper the conventional TEM specimen preparation techniques were described. Various TEM specimen preparation techniques and instruments using for specimen preparation were reviewed, up to ion beam thinning. In the second part the method of ion beam thinning for specimen preparation, the problems of the high-energy ion beam thinning and the possibilities and advantages of the low-energy ion beam thinning procedures, up to perforation of specimen are presented.

1 UVOD

Ionsko jedkanje (ion beam thinning) je tehnika, ki se najpogosteje uporablja za pripravo vzorcev za preiskave s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM). Ionsko jedkamo materiale, ki smo jih predhodno mehansko pripravili tako, kot smo opisali v prvem delu prispevka. Pri ionskem jedkanju vzorec obstreljujemo z usmerjenim curkom ionov Ar^+ iz plazme. Ionom lahko spreminjamo energijo in vpadni kot. Končni cilj ionskega jedkanja je, da pripravimo dovolj tanko folijo materiala, ki je presečna za visokoenergijske elektrone v TEM. To pa dosežemo tako, da mehansko predpripravljen vzorec z ioni perforiramo na sredini, kjer je najtanjši. Ker material praviloma jedkamo pod majhnim kotom ionskega curka, dosežemo na robu perforiranega dela dovolj majhne debeline vzorca (do nekaj 10 nm), ki so presečne za visokoenergijske elektrone (npr. 200 keV) in so primerno področje za preiskave v TEM.

Med ionskim jedkanjem se spremeni površinska topografija, pojavijo pa se tudi različni strukturni artefakti, ki jih je opisal z geometrijskim modelom Barna⁽¹⁾ (slika 1). Površina vzorca namreč ni ravna. Na njej je veliko izboklin in vdolbin, ki imajo različne nagibe stranskih ploskev (α). Na podlagi geometrijskega modela je Barna določil vpadni kot ionskega curka θ , pri katerem je hitrost ionskega jedkanja vrtečega se vzorca optimalna, tj., da se zmanjša kot α . Ugotovil je, da so najprimernejši koti ionskega jedkanja za večino materialov med 6° in 12° , če je uporabljena energija ionov Ar^+ od 2 keV do 10 keV.



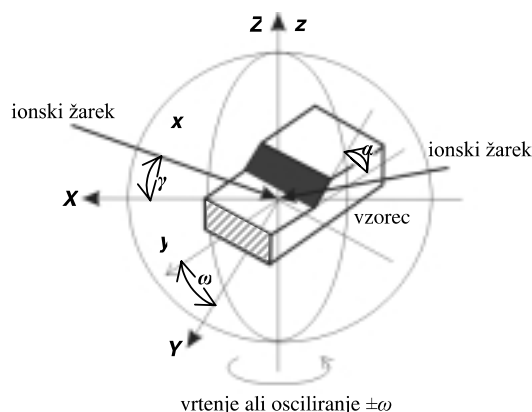
Slika 1: Osnovni površinski elementi geometrijskega modela so nagnjene "makrofacete", ki tvorijo izbokline in vdolbine z značilno višino in kotom α .

2 OPIS SISTEMOV ZA IONSKO JEDKANJE

Ionsko jedkanje materialov izvajamo v različno zasnovanih napravah z enim ali dvema ionska izviroma. Energija ionov je od 100 eV do 10 keV, tok ionov 5 mA, vpadni kot med 2° in 30° (slika 2). Pri pripravi vzorca v obliki prečnega prereza le-ta oscilira od $\pm 5^\circ$ do $\pm 90^\circ$. Tako zagotovimo, da se različni materiali z različnimi hitrostmi jedkanja enakomerno jedkajo. Ionski curek je v tem primeru pravokoten na stično ploskev. Med jedkanjem lahko vzorec opazujemo s stereomikroskopom ali CCD-kamero tako v presewni kot odbiti svetlobi.

Za kvalitetno pripravo vzorca je treba pri ionskem jedkanju izpolnjevati še naslednje dodatne pogoje:

- uporabiti moramo zelo čist argon ($Q = 99,9999\%$);
- potrebna je natančna prilagoditev vzorca in ionskih pušk;
- površina vzorca ne sme biti groba;
- izogniti se moramo toplotnim napetostim;
- da ni ponovnega odlaganja razpršenih atomov na stanjšano področje vzorca;
- da se vzorec vrti ali oscilira;



Slika 2: Geometrija ionskega mlina. Koordinatni sistem X, Y, Z se nanaša na ionsko puško, x, y, z pa na vzorec

- da je stanjšana površina celotnega vzorca širša (≈ 50 nm);
- da se pravočasno konča jedkanje vzorca.

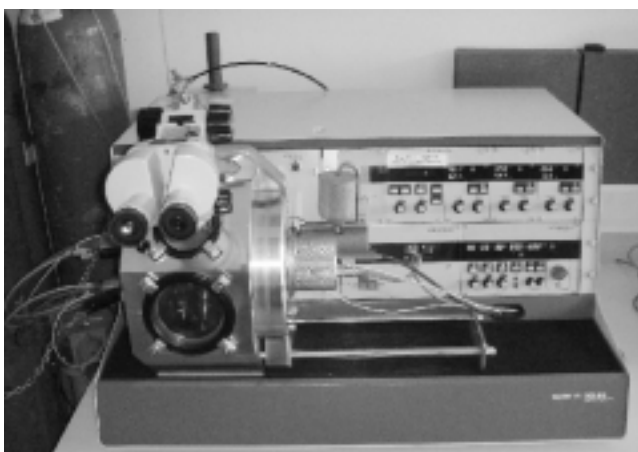
V nadaljevanju bomo opisali delovanje dveh naprav za ionsko jedkanje (Bal-Tec RES 010 in GENTLE MILL Ion Miller, Model IV5), ki omogočata ionsko jedkanje materialov tako pri visokih energijah (od 1 keV do 10 keV), kot tudi pri nizkih (< 1 keV). Obe napravi se nahajata v Centru za elektronsko mikroskopijo (CEM) na Institutu "Jožef Stefan".

2.1 Ionsko jedkanje pri visokih energijah (1 keV – 10 keV)

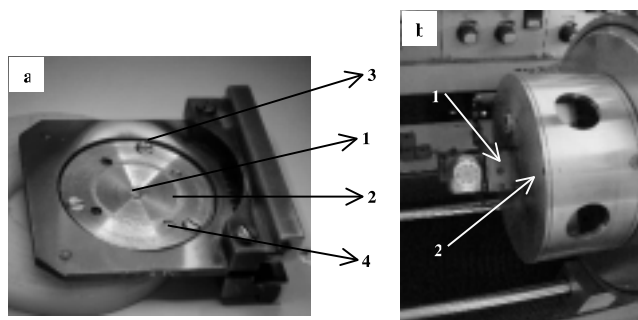
Za konvencionalno ionsko jedkanje vzorcev pri visokih energijah uporabljamo napravo Bal-Tec RES 010,⁽²⁾ ki ima vgrajen Penningov ionski izvir, prikazan na sliki 3. To je ionski sistem, ki je narejen po patentu Madžara Á. Barne in v katerem lahko vzorec tudi oscilira. Naprava sestoji iz: komore, v kateri sta dve neodvisno prilagodljivi ionski puški, turbočrpalnega vakuumskega sistema, mehanizma za nastavitev vpadnega kota ionov v območju od 0° do 45° , mehanizma za vrtenje ali osciliranje vzorca, sistema za hlajenje nosilca vzorca s tekočim dušikom, sistema za avtomatično ustavitev jedkanja in stereomikroskopa za opazovanje vzorca med jedkanjem.

2.1.1 Vstavitev vzorca v nosilec

Mehansko stanjšani vzorec previdno vstavimo med dve ploščici, ki sta izdelani iz titana in se prilegata mehanizmu nosilca vzorca, kot je prikazano na sliki 4. Na nosilec vzorca najprej postavimo ploščico in nato na odprtino ploščice vzorec (premer je 3 mm) s polirano stranjo navzgor. Vzorec nato pokrijemo z zgornjo, centrirno ploščico tako, da je stanjšani del vzorca pri jedkanju v centru. Če vzorec ni v centru, lahko spodnjo ploščico s pinceto rahlo premaknemo, tako da stanjšani del vzorca postavimo točno v center odprtine. Da se ploščici med jedkanjem ne premikata, ju previdno pritrdimo z vijaki. Drsni del nosilca nato potisnemo na majhno zobato kolesce, ki je nameščeno na mizici vrat komore. Pri zapiranju komore pazimo, da se nosilec vzorca ne dotika ene od obeh pušk.



Slika 3: Naprava za ionsko jedkanje Bal-Tec RES 010 (Balzers)



Slika 4: a) Nosilec vzorca: (1) center vzorca, (2) zgornja centrirna ploščica, (3) vijaki za pritržitev ploščice, (4) spodnja ploščica, ki jo lahko premikamo s pinceto, da postavimo transparentni del vzorca v center; b) (1) mizica z majhnim zobatim kolescem, (2) vrata komore

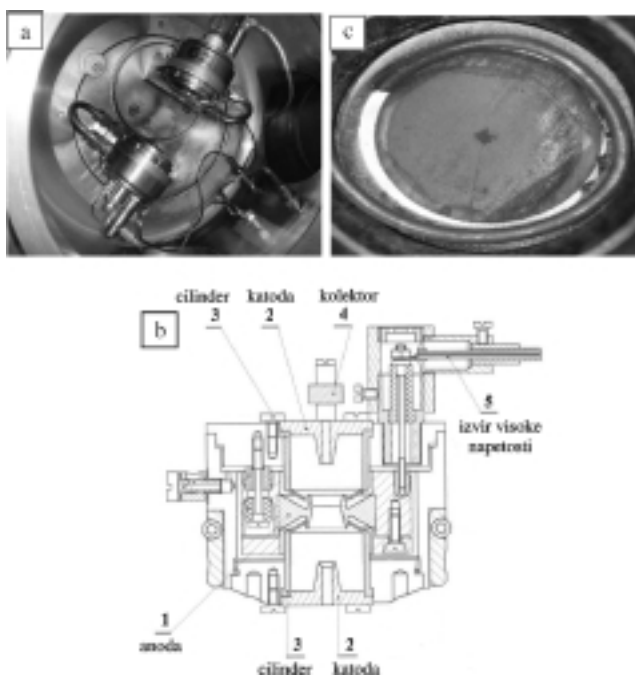
2.1.2 Princip delovanja ionskega jedkanja vzorca in ionski izvir

Po vstavitvi vzorca v komoro začnemo črpati. Po vzpostavitvi vakuuma vklopimo sistem po enotah. Ionski puški v notranjosti komore in shemo puške prikazuje slika 5. Ionska puška je sestavljena iz anode z odprtino med dvema hlajenima katodama, ki se nahajata v zrcalni legi. Inertni plin (argon) prihaja skozi odprtino katode na zgornjem delu puške v center. Pretok argona je avtomatsko reguliran in je v območju med $0,4 \text{ cm}^3/\text{s}$ in $1,0 \text{ cm}^3/\text{s}$. Ionizacija argona nastane med anodo in katodo pri določeni napetosti in tlaku argona. Zaradi elektrostatskega polja se argonovi ioni odbijajo, večina jih niha med obema katodama, zato nastane velika gostota elektronov okoli osi anode. Elektroni proizvedejo ione, ki se pospešijo proti katodi na spodnjem delu puške in skozi odprtino na vzorec. Za učinkovito ionizacijo mora biti delovni tlak v komori vsaj 3×10^{-5} mbar. Ionski puški sta ves čas delovanja hlajeni z vodo. Med jedkanjem kontroliramo tako pretok argona kot vode.

Prednosti tega ionskega izvira so minimalna poraba inertnega plina, velika gostota ionskega toka, dolga obstojnost puške in učinkovita ionizacija.⁽³⁾ Maksimalna napetost na puški je 10 keV, maksimalni tok 5 mA, tok ionov na vzorec pa je $200 \mu\text{A} - 250 \mu\text{A}$. Da bi dobili

Tabela 1: Hitrosti ionskega jedkanja različnih materialov pri energiji argonovih ionov 500 eV, gostoti toka $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in pri vpadnem kotu ionov 90°

material	hitrost jedkanja v (nm/min)
C	5-7
Al_2O_3	9-11
Steklo (Ca, Na)	20-22
SiO_2	29-40
SiC , Si_3N_4	31-34
LiNbO_3	38,5-42
Cu	45-87
GaAs	64-100
Pt	76-79
Au	100-150
GaP	150
Bi	800-900



Slika 5: a) Ionski puški v komori naprave za ionsko jedkanje; b) shema ionske puške v prerezu c) perforacija vzorca prečnega preseka

kvalitetno pripravljen vzorec, mora biti hitrost jedkanja optimalna. To pa je odvisno od pospeševalne napetosti (4 keV ali manj), vpadnega kota ionskega žarka (od 6° do 10°), od vrste inertnega plina, vrste materiala vzorca in od gostote ionskega toka (od $0,5 \text{ mA/cm}^2$ do 2 mA/cm^2). V tabeli 1 so zbrane hitrosti jedkanja različnih materialov in hitrosti jedkanja v nanometrih na minuto.

2.1.3 Poškodbe vzorca zaradi ionskega jedkanja

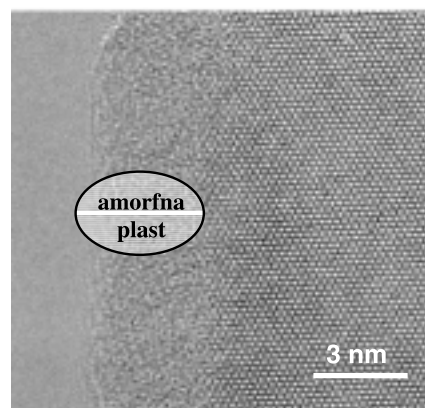
Med ionskim jedkanjem lahko nastanejo različne poškodbe, ki se lahko pojavijo v treh oblikah, in sicer kot:

- spremenjena topografija površine
- nastanek strukturnih artefaktov
- spremenjena kemijska sestava

Sprememba topografije na površini vzorca nastane zaradi redepozicije materiala iz nosilca oziroma samega vzorca. Hitrost jedkanja vzorca bo tem večja, čim manj atomov materiala iz okolice se bo nanašalo na vzorec. Prav tako nastane sprememba topografije zaradi prevelikega vpadnega kota ionskega žarka, različne kristalografske orientacije zrn v polikristaliničnih vzorcih in zaradi različnih faz, katerih hitrost jedkanja je različna.

Strukturni artefakti se pojavijo na površini vzorca predvsem v obliki amorfnе plasti zaradi ionskega bombardiranja pri visoki energiji ionov, tj. več kot 4 keV, zato jo obravnavamo kot poškodbo⁽⁵⁾ površine (slika 6). Debelina takšne amorfnе plasti je torej odvisna od ionske energije, s katero vzorec bombardiramo, in je pri oksidnih materialih (npr. perovskitih) debela $\approx 20 \text{ nm}$.

Med ionskim jedkanjem pa lahko nastanejo tudi spremembe v kemijski sestavi posameznih faz v večfaznem vzorcu, in to predvsem v tekočih fazah na mejah med zrnji, ki imajo praviloma nižje tališče in visok parni tlak. V določenih primerih lahko na vzorcu z ionskim jedkanjem



Slika 6: a) TEM-posnetek CaTiO₃ po ionskem jedkanju pri napetosti 4 keV in ionskem toku 1,2 mA

takšne faze celo popolnoma odstranimo. V takem primeru dobimo s TEM napačno informacijo o vzorcu samem.

2.2 Ionsko jedkanje pri nizkih energijah (100 eV – 2 keV)

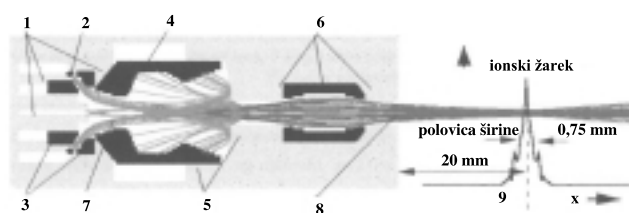
Za končno poliranje vzorcev pri nizkih energijah uporabljamo Gentle Mill Model IV5, Technoorg-Linda⁽⁶⁾, ki je prikazan na sliki 7. Naprava je osnovana na nizkoenergijski ionski puški in deluje pri napetosti med 100 eV in 2 keV. Z vzorca lahko v nekaj minutah odstranimo amorfnо plast, in sicer pri majhnem vpadnem kotu in nizki energiji. Prav tako je uporabna tudi za hitro tanjšanje jamičasto stanjšanih vzorcev. Bistveni sestavni deli te naprave so: zaprt vakuumski sistem, predkomora, v katero z bajonetom postavimo vzorec (vakuum v glavni komori ostane pri tem nespremenjen), CCD-kamera za opazovanje vzorca in računalnik, ki omogoča kontrolo vseh operacij med ionskim jedkanjem. Z njim nastavimo vse parametre ionskega jedkanja, na zaslonu pa opazujemo tanjšanje.

Zahteve za delovanje nizkoenergijske ionske puške so:

- zelo dober vakuum ($< 5 \times 10^{-6}$ mbar, slab vakuum zmanjša obstojnost vroče katode);
- vodno hlajena past, ki hladi obroč okoli vroče katode; le-ta je občutljiv za kisik in vodo;



Slika 7: Naprava za ionsko jedkanje Gentle Mill Model IV5 (Technoorg-Linda)



Slika 8: Shema nizkoenergijske ionske puške: (1) sistem zadnje strani hladne katode, (2) obroč vroče katode, (3) usmerjevalna elektroda, (4) anoda, (5) sistem sprednje strani hladne katode, (6) sistem usmerjevalnih leč, (7) pot elektronov, (8) pot ionov, (9) gostota porazdelitve ionskega toka

- delovni vakuum argona v puški je 10^{-5} mbar.

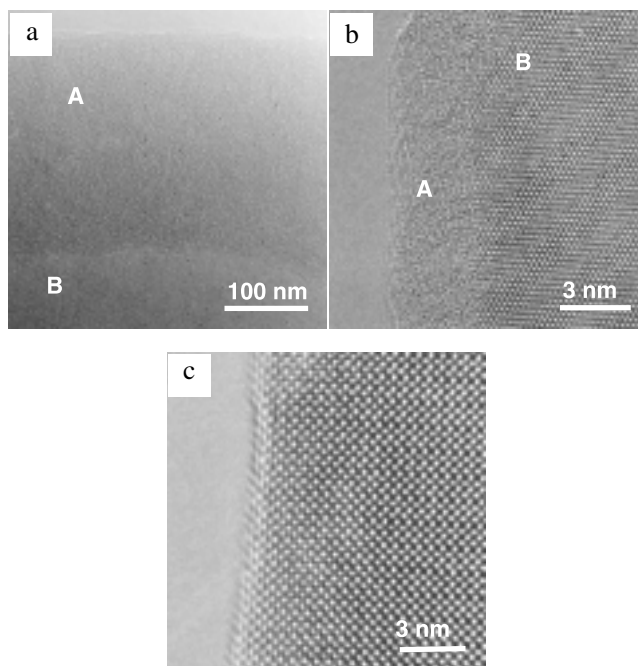
Princip delovanja nizkoenergijske ionske puške (delovanje puške je 500–1000 h v dobrem vakuumu) je prikazan na sliki 8. Shema prikazuje nizkoenergijsko ionsko puško z računalniškim izračunom poti ionov. Elektroni začnejo svojo pot iz obroča vroče katode in se usmerijo v os anode. Nekaj se jih odbije, večina pa jih niha med obema katodama zaradi elektrostatskega odbojnega polja. Rezultat tega je visoka zgoščenost elektronov okrog anodne osi, kjer pride do ionizacije. Ioni, ki so usmerjeni proti hladni katodi, le-to obstreljujejo, pri tem proizvedejo sekundarne elektrone, ki povečajo gostoto elektronov in ionov. Sistem leč pa usmerja zbrane ione na vzorec.

Glavni namen ionskega jedkanja pri nizkih energijah je odstranitev amorfne in kontaminacijske plasti s površine vzorca. Debelina amorfne plasti na površini vzorca, ki je posledica ionskega jedkanja pri višjih energijah, je različna za različne materiale. Kontaminacijska plast je veliko tanjša (vsebuje predvsem organske snovi, npr. ogljikovodike) in se pojavlja med ionskim jedkanjem na površini vzorca kot posledica nanosa oljnih par iz vakuumskega sistema.

Vzorci, ki imajo na površini amorfno plast, dodatno ionsko poliramo pri nižji ionski energiji (200 eV) in manjšem vpadnem kotu (6°). S tem občutno zmanjšamo debelino amorfne plasti, v nekaterih primerih pa jo lahko celo popolnoma odstranimo (slika 9). Vzorec mora med jedkanjem oscilirati pod določnim kotom (30°), saj bi se pri vrtenju delci ponovno nanašali na mesto, kjer želimo odstraniti amorfno plast. Odstranitev amorfne plasti na vzorcu je še posebej pomembna, kadar vzorec preiskujemo z vrstičnim transmisijskim elektronskim mikroskopom (STEM), saj lahko dobimo kvalitetne eksperimentalne posnetke samo pri vzorcih brez amorfne plasti.⁽⁷⁾

3 SKLEP

Ionsko jedkanje je učinkovita tehnika za pripravo različnih materialov za preiskave v TEM (tanke plasti na podlagi, trdi in mehki materiali, vlakna, prahovi in drugo). Kvaliteta priprave vzorcev za TEM je odvisna od njihove



Slika 9: a) TEM-posnetek amorfne plasti na CaTiO_3 po jedkanju pri 4 keV; b) po dodatnem ionskem jedkanju pri 200 eV in času 30 min, ki zmanjša področje amorfnosti; c) nekatera zrna so brez amorfne pasti⁽⁸⁾ (A – amorfna plast, B – kristaliničen material)

mehanske predpriprave, predvsem pa od parametrov ionskega jedkanja (npr. vrtenje/osciliranje, vpadni kot ionov, energije ionskega curka). Parametre ionskega jedkanja moramo določiti za vsak material posebej. Vsekakor pa za večino materialov velja, da je z ionskim jedkanjem pri nizkih energijah in majhnemu vpadnemu kotu mogoče izboljšati kvaliteto vzorca za TEM,⁽⁹⁾ to je zmanjšati poškodbe na vzorcu, zmanjšati debelino amorfne plasti ter zmanjšati stopnjo kontaminacije.

4 LITERATURA

- ¹G. Radnóczy, Á. Barna, *Surface and Coatings Technology* 80 (1996), 89–95
- ²Ion Beam Milling System RES 010, Operating Instructions, (1994)
- ³P. E. Fischione, *Materials Specimen Preparation for TEM* http://www.fischione.com/product_support/pdf/matpreplo.pdf
- ⁴Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhard, *Micron* 30(3), (1999), 267–276
- ⁵Zs. Czirány, J. Neidhardt, I. F. Brunell, L. Hutman; *Ultramicroscopy* 94,(3–4), (2003), 163–173
- ⁶Gentle Mill Ion Miller, Technoorg Linda, Technical Manuel, (2001)
- ⁷Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhard, *Ultramicroscopy* 70 (1998), 161–171
- ⁸M. Gec, M. Čeh, *Multinational Congress on Microscopy, Proceedings* (2003), 483–484
- ⁹A. Strecker, J. Mayer, B. Baretzky, U. Eigenthaler, Th. Gemming, R. Schweinfest, M. Rühle, *Journal of Electron Microscopy* 48(3), (1999), 235–244

KNJIGE O VAKUUMU PRVEGA LJUBLJANSKEGA VAKUUMISTA

Stanislav Južnič

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

POVZETEK

Prelistali smo dolga stoletja izgubljeni dunajski popis ljubljanske turjaške knjižnice in v njem našli številne knjige najpomembnejših raziskovalcev vakuuma 17. stoletja. Razčlenili smo prepričanja piscev in jih povezali z vakuumskimi raziskovanji lastnika knjižnice, prvega ljubljanskega vakuumista in Guerickejevega pomočnika – Turjačana. Njegovo pionirsko delo v vakuumskih tehnikah smo postavili ob bok prizadevanjem za prodor novih idej o pomembnosti eksperimentalne znanosti Francisa Bacona, Galileija in Keplera.

Books on vacuum of Ljubljana's first vacuumist

ABSTRACT

The several centuries lost manuscript catalogue of Ljubljanian Auersperg library was examined in search for the books about vacuum published in 17th century. The opinion and values of the authors were discussed in correlation with the library owner Auersperg's own vacuum research in collaboration with Otto Guericke pioneer research. The connection between Auersperg's vacuum work and his propaganda for the ideas of the early modern science of Bacon, Galileo, and Kepler was claimed.

1 UVOD

Turjačani so bili v dobi razvoja svoje ljubljanske "knežje" knjižnice sredi 17. stoletja najpomembnejši velikaši na Kranjskem, pogosto prvi za samim vladarjem Habsburgom. Tako visok položaj so obdržali še tri stoletja pozneje. Zato je posebno važno vedeti, po katerih poteh so se zavzemali za napredek eksperimentalnih tehnik in še posebej vakuumskih poskusov v naših krajih. Najboljši primer njihovih prizadevanj pa je seveda turjaška ljubljanska knežja knjižnica, ki je bila postavljena v njihovi baročni palači približno na prostorih današnjega NUK-a in je hranila najboljšo zasebno zbirko knjig v Evropi. V katalogu iz leta 1668, prepisanem leta 1762, na 431 straneh naštejemo kar 3257 knjig v 6000 do 7000 zvezkih;¹ številne med njimi so bile posvečene prav problemom vakuuma. Katalog Turjačanove knjižnice je dolgo veljal za izgubljenega, dokler ga na Dunaju ni našel dr. Matija Žagi in nam ga prijazno dal na razpolago.

2 GALILEIJEVE IN KEPLERJEVE IDEJE PRI TURJAČANU

Janez Vajkard Turjaški je svoj študij zaključil v Sieni leta 1635 pri matematiku in arhitektu Gallacciniju. Gallaccini se je pri svojem raziskovanju

vakuuma skliceval na knjigo Benjamina Bramerja in je k njemu usmeril tudi Turjačanova razmišljanja.

Teofilo Gallaccini (* 22. 9. 1564 Siena; † 27. 4. 1641 Siena) je bil sin siromašnih, a uglednih plemenitih staršev. Sprva se je posvetil filozofiji in medicini in doktoriral v Sieni 19. 6. 1583. Leta 1602 se je iz Rima vrnil v Sieno, poročil domačinko in leta 1608 ter 1609 predaval matematiko namesto Pifferija. Leta 1621 je postal univerzitetni profesor matematike po smrti slovitega Guglielma Gangiolija; prevzel je še predavanja logike in filozofije. Konec 16. stoletja je napisal knjigo o arhitekturi pristanišč, njegove rokopise o teoriji arhitekture so tiskali šele leta 1767. Gallaccini je bil v svojih matematičnih raziskovanjih zelo blizu Galileiju, še posebno po Galilejevem obisku pri škofu Siene avgusta 1633, neposredno po procesu, na katerem je bil Galileo obsojen v Rimu.

Najpomembnejša Turjačanova vrata v moderno, novo znanost sta bili seveda dve debeli v pergament vezani knjigi Galilejevih zbranih del v prvi bolonjski Manolesijevi izdaji iz leta 1656. Izdajo je razvrstil kronološko. Začel je z Galilejevimi sorazmernostnimi šestili, prednikom analognega računalnika, ki ga je Turjačan nabavil še v starejši izdaji. Sledila je obramba v sporu za prvenstvo pri izumu pred Capro (1607), ki je bila v Ljubljani in gotovo še ponekod drugod že takoj sprva vezana z leto dni starejšimi Galilejevimi sorazmernostnimi šestili. Za tem je Manolesi objavil drugo izdajo Galilejeve razprave o vodi s številnimi obrambami pred kritiki. Prvo knjigo sta zaključili mehanika in tehtnica. Drugo knjigo je začel zvezdni odposlanec, ki je Galileiju leta 1610 prinesel slavo. Za njim je urednik dodal sončeve pege, komet iz leta 1618, spore z jezuitoma Scheinerjem in Grassijem v različnih pismih in končno še *Discorsi* z utemeljitvijo poznejših Torricelijevih vakuumskih poskusov. Spornih kopernikanskih Dialogov iz leta 1632 niso vključili kljub smrti papeža Urbana VIII. (Maffeo Barberini), saj so se nasprotovanja cerkvenih oblasti še vedno bali. Težave so ostale še dolga desetletja, saj Mayr leta 1678 v Ljubljani ni ponujal Galilejevih del, tako da imamo danes v ljubljanskih knjižnicah le Galilejev Sorazmernostni kompas v prvi izdaji (1606), v Mariboru pa *Il Saggiatore*, napisan proti jezuitu Grassiju prav tako v prvi rimski izdaji iz leta 1623. Vsekakor je imel Turjačan priložnost brati Galileija v celoti, saj gotovo ni pozabil, da bi si kje na skrivaj ogledal tudi spornih Dialogov.

Oče kneza Janeza Vajkarda Turjaškega Ditrih je študiral v Tübingenu le malo po Keplerju; kljub temu

¹ Radics, 1878, 14.

Turjačani niso kupili veliko Keplerjevih del. Niso nabavil ne Misterijev, posvečenih našemu Sigmundu Frideriku Herbersteinu, ne Rudolfinskih tabel, da ne govorimo o bolj kopernikansko usmerjenih Keplerjevih spisih. Morda bi pričakovali vsaj Keplerjeve Rudolfinske tabele, ki jih je knjigarnar Mayr prodajal leta 1678 v Ljubljani; vendar pa Turjačan ni hranil tabel, razen če so bile natisnjene v več kot sto kalendarjih, naštetih ob koncu popisa matematičnih knjig. Danes starejših Keplerjevih del ni v javnih slovenskih knjižnicah. Turjačan je nabavil prvo izdajo Keplerjeve optike iz leta 1604 s prvo matematično obravnavo odbojnega zakona in vakuumskega medzveznega prostora; drugih Keplerjevih del ni imel.

Kepler je leta 1604 svojo Optiko posvetil Rudolfu II. in z njo postavil temelje sodobnemu raziskovanju svetlobe. Ta dodatek k Witelu, srednjeveškemu poljskemu optiku, je Kepler zasnoval že v Gradcu, nato pa ga je resda napisal nekoliko v naglici, vmes med študijem Tychovih meritev Marsa v Pragi. Razložil je tako odboj svetlobe kot delovanje očesa in svojo lastno kratkovidnost. Ob Witellu je največ citiral Porto, ki mu je priznal izum in celo prvo izdelavo razmeroma okornega teleskopa. Po Evklidovem vzoru je delo sestavil iz predpostavk, definicij, demonstracij, lem in korolarjev, saj je že leta 1596 pri Maestlinu v Tübingnu zagovarjal Evklidova dela in mu je takšen način prešel v kri. Svoja merjenja Sončevega mrka v Gradcu 30. 6. 1600/10. 7. 1600 je Kepler podal v posebni preglednici. Prav tedanja uporaba lesenega merilnega pripomočka je Keplerja zapeljala k podrobnejšemu študiju optike.

Razen Bacona Turjačani niso kupovali knjig, povezanih z londonsko Kraljevo družbo, denimo vakuumskih poskusov Roberta Boyla, Hooka ali arhitekta Wrena. Podobno pogrešamo tudi dela, povezana s tedaj novo pariško Kraljevo akademijo. Obe ustanovi pa sta seveda nastali v dobi, ko se je Janez Vajkard Turjaški ravno srečal z "Abrahamom".

Turjačan je nabavil celo polemično teologijo Valerijana Magnija. Magni in Pascal sta se sprva dajala za prvenstvo pri novih poskusih z vakuumom, vendar sta pozneje raje družno kritizirala jezuite. Leta 1647 je Magni na poljskem dvoru kazal vakuumske poskuse in jih objavil v knjižici, polni ostrih kritik Aristotela. Roberval je obtožil Magnija za plagiat, saj je Mersenne pričal, da ga je o Torricellijevih poskusih osebno obvestil na srečanju v Rimu.² Vsekakor je Magni med potjo po Italiji moral kaj slišati o Torricellijevih dosežkih, ki so bili tema dneva po

Toricellijevem pismu Michelangelu Ricciju, datiranim 13. 6. 1644.

Magni je hotel obveljati za izumitelja (Torricellijeva) vakuuma na državnem zboru v Regensburgu leta 1654; tam je srečal kneza Turjačana, ki je bil ena tedanjih političnih zvezd. Ni zgrešil niti magdeburškega župana Otta Guerickeja, katerega oče je v mladih letih opravljajal poslanske posle za poljskega kralja. Guericke ni povsem verjel Magniju, saj je medtem že nekaj slišal o Torricellijevih uspehih. Magni je prvi natančno opisal prehajanje svetlobe skozi zrak in skozi vakuum,³ njegova kritika Aristotelovega zavračanja obstoja vakuuma pa je bila kar najhujši izziv jezuitom tistega časa. Tisti čas je bil Magni na višku svoje življenjske poti, kot frančiškan pa ni bil prijeten sogovornik jezuitom. Sicer za znanost zelo zainteresirani papež Aleksander VII. je leta 1661 po nasvetu jezuitov izdal ukaz za aretacijo Magnija na Dunaju in njegovo privedbo v Rim.⁴ Kranjski jezuit in ljubljanski rektor Anton Erberg se je še stoletje pozneje jezil na davno umrlega Magnija, ki je jezuitom očitno pošteno stopil na žulj.

Jean Rodolph Lefèbvre (Faber, * okoli 1580; † 1650) iz Ženeve je postal profesor prava in filozofije v Bernu. Leta 1625 je objavil Filozofijo, ki jo je kupil Turjačan; naslednje leto so jo še ponatisnili. Fiziko je delil na splošno in posebno; v prvi je opisal naraščanje tlaka zraka nad telesom, ki naj bi pospeševalo njegovo padanje in za nameček še zmanjševalo upor zraka pod telesom. Sifon in topovski izstrelek je opisal proti obstoju vakuuma.⁵ Celu med zmrzovanjem tople zaprte vode se je vakuuma skušal rešiti s trditvijo, da bo posoda raje počila, kot dovolila obstoj praznega.

Turjačan je kupil Cornaeusovo Zaokroženo filozofijo, ki jo je Ljubljancanom ponujal njihov novi knjigarnar.⁶ Jezuit Cornaeus se je pred Tridesetletno vojno umaknil v Francijo in sedem let poučeval filozofijo v Toulousu. Po vrnitvi na Nemško je predaval sholastično in polemično bogoslovje v Mainzu in Würzburgu kot sodelavec deset let mlajšega profesorja matematike jezuita Schotta. Postal je rektor v Würzburgu in nato v Mainzu. Seveda je zagovarjal Aristotelovo filozofijo, tako da sta s Schottom ob podedovani vakuumski črpalki gradila tudi novo znanost s previdnim "dopolnjevanjem" Aristotelovega nauka. Schott je hvalil Cornaeusovo pazljivo preučevanje poskusov in je v svoji *Mechanica Hydraulica* celo ponatisnil del opisov eksperimentov v praznem iz Cornaeusove *Curriculum Philosophia* pod naslovom *Melchioris Corneai Diatriba de Novo Experimento*.

² Sousedík, 1983, 75

³ Guericke, 1986, 92–93, 108

⁴ Gorman, 1994, 19, 21; Thorndike, 7: 203

⁵ Lefèbvre, 1626, 122; Thorndike, 6: 397–398

⁶ Mayr, 1678, 72

Med sedemindvajsetimi Cornaeusovimi objavljenimi deli so bila tudi njegova pisma, ki jih je Kircher priobčil v *Iter Exaticum*.⁷ O Cornaeusovih stališčih do vakuuma je Schott tako razpravljal kar na samem začetku svojih prvih poročil o Guerickejevih poskusih, pri katerih je sodeloval Turjaški knez in gotovo urno kupil Schottova dela za turjaško knjižnico.

Schottovo Mehaniko je Turjačanov knjižničar, sin ljubljanskega župana, Janez Ludvik Schönleben, sicer uvrstil h knjigam o arhitekturi. Schott je v njej ponatisnil Kircherjevo pismo, poslano iz Rima dne 26. 2. 1656, o Cornaeusovi hidravliki "domnevno" vakuumske posode. Kircher je ponudil še enostavni opis vakuuma drugega jezuita, hidravlika Valentina Stansela. Vsekakor je Kircher vztrajal pri Aristotelovih idejah, nasprotnih "vakuumistom", saj se v praznem ni znal izogniti nezveznostim in problemom sunka sile. Kircher je bil prepričan, da tudi po črpanju ostane nekaj zraka, Schott pa je vendarle sprejel Ricciolijev opis teže zraka. Nekaj strani z lepimi slikami je posvetil Heronovemu vodnjaku in vodomotom.⁸

Janez Vajkard Turjačan je nabavil več Bartolijevih knjig, natisnjenih v Bologni, saj je tam študiral od pomladi do jeseni leta 1633. Bartoli je bil sedem let starejši od Janeza Vajkarda. Šolske klopi je žulil v Piacenzi in Parmi, bogoslovja pa se je učil v Milanu in Bologni. V Bologni mu je predaval fizik Riccioli, ki ga je pozneje poslušal tudi Janez Vajkard.

Po potovanjih se je Bartoli leta 1650 vrnil v Rim, kjer je prijatelju v pismih večkrat poročal o omejitvah pri opisovanju fizikalnih resnic, ki mu jih postavlja jezuitska kuta. Bartoli je bil profesor in rektor rimskega kolegija. Ponovil je Pascalovo merjenje višin z barometrom.⁹ Kljub jezuitu Linusu¹⁰ je Bartoli zagovarjal tlak zraka v nasprotju z zastarelim pojmovanjem napetosti oziroma strahu pred praznim. Primerjal je dokaze o napetostih v praznoti po starejših teorijah Torricellijevega tlaka nad vakuumom; sprejel je sodobno prepričanje.¹¹ Kljub temu je zavrnil Magnijeve¹² in druge filozofske razlage vakuuma. Turjačan ni kupil tega, najbolj fizikalno obarvanega Bartolijevega dela *Napetosti in tlaki*, ki je izšlo tik pred smrtjo kneza Janeza Vajkarda. Janeza bi snov glede na njegovo sodelovanje z Guerickejem utegnila še posebej zanimati; knezovim manj razgledanim dedičem pa se je nakup znanosti te vrste morda zdel za malo.

Bartoli ni verjel v stisljivost vode, ki sta jo skoraj stoletje pozneje dovolj prepričljivo dokazala šele

Herbert in njegov učenec, ljubljanski profesor Anton Ambschell. Bartoli je napačno domneval, da je Torricelli opravil poskuse v Firencah pred Beritijevimi v Rimu;¹³ zmoto so zgodovinarji popravili šele sredi 20. stoletja. Bartolijevo delo o zemljepisju je ponujal Mayr v Ljubljani leta 1678.

Lana je bil član londonske Kraljeve družbe; dopisoval si je, seveda, z njenim tajnikom Oldenburgom. Leta 1670 je zaslovel z opisom zrakoplovov iz bakrenih pločevinastih krogel, iz katerih bi izčrpal zrak; ideja je očitno navdušila Turjačana ob nabavi Lanove knjige. Manj verjetno je, da bi Janez Vajkard Turjaški na strehi svoje ljubljanske palače še sam preizkušal vakuumske balone, ki še do danes niso poleteli. O vakuumski ladji je pisal tudi Philipp Lohmeir z univerze v Wittenbergu, že po Turjačanovi smrti leta 1679.¹⁴



Slika 1: Prvi Turjaški knez Janez Vajkard je imel po imenovanju leta 1654 pravico tudi do kovanja lastnega denarja, ki ga prikazuje slika. Na eni strani si je omislil svoj grb, na drugi pa, seveda, svojo sliko. Srebrniki še poslednjim dvomljivcem dokazujejo, kako zelo se splača biti vakuumist.

⁷ Schott, 1657, 465-486; Kircher, 1657, 509-512

⁸ Schott, 1657, 451, 453, 169, 193, 384

⁹ Bartoli, 1677, 66

¹⁰ Bartoli, 1677, 96

¹¹ Bartoli, 1677, 185, 233, 241; 253; Gorman, 1994, 9

¹² Bartoli, 1677, 274

¹³ Bartoli, 1677, 75, 91

Janez Vajkard Turjaški (* 1615; † 1677) je vodil politiko cesarja Ferdinanda III., ki so ga vzgajali jezuiti in je postal celo sposoben jezikoslovec in skladatelj cerkvene glasbe. Ko je Janez Vajkard končal študije na "plemiškem kolegiju" v Sieni, je po smrti Ferdinanda II. postal dvorni svetnik 17. 1. 1640. Nekaj tednov pozneje so ga poslali v Haag. Tam se je spoprijateljil s cesarjevim svetovalcem grofom Ottaviom Piccolominijem in tajnikom državnega dvornega urada Johannesom baronom Walderodejem. Piccolomini je bil član *Fruchtbringende Gesellschaft*, ob smrti pa mu je Janez posvetil spomine na Dunaju. Spominsko knjižico so hranili v turjaški knjižnici v Ljubljani, danes pa jo ima knjižnica v mestu Wolfenbüttel, skupaj z osmimi Turjačanovimi almanahi in drugimi deli. Prav Piccolomini je kot član *Fruchtbringende Gesellschaft* posredoval pri Janezu, da je le-ta plačal Stubenbergov prevod slovitega Francisa Bacona, prvi v nemškem jeziku. Janez je *Fruchtbringende Gesellschaftu* podaril imenitno in, seveda, drago kupo leta 1657.¹⁵ Bacon je bil seveda začetnik eksperimentalnega razmišljanja ob slavi, ki mu jo je prineslo spoštovanje londonske Kraljeve družbe; žal pa njegove objave ne vsebujejo ilustracij, tako značilnih za poznejšo naravnost v fizikalne poskuse po prizadevanjih Galilejeve akademije *Lincei*. Spodnjeavstrijski plemič Stubenberg je prevod Baconovega dela leta 1654 posvetil Turjaškemu nekaj mesecev potem, ko je cesar Turjačanu podelil naslov kneza; prevod drugega Baconovega dela pa je istočasno namenil kralju Frideriku IV. Janez Vajkard Turjaški je med sodelovanjem z Guerickejem pri vakuumskih poskusih postal vitez zlatega runa, konferenčni in državni minister. Se vakuumski poskusi splačajo?

3 GUERICKEJEVI VAKUUMSKI POSKUSI V TURJAŠKI LJUBLJANSKI KNJIŽNICI

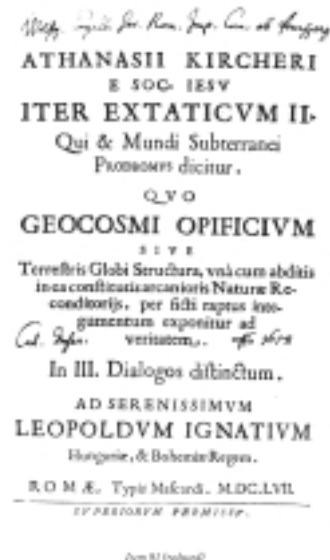
Janez Vajkard Turjaški si je seveda preskrbel prve tiskane opise Guerickejevih poskusov, ki jih je objavil nemški jezuit, Kircherjev učenec Schott. Ta je največ fizike objavil v Zanimivi tehniki, ki jo je posvetil würzburškemu in wormschem knezoškofu, nadškofu ter volilnemu knezu Mainza Johannu Philippu von Schönbornu; prav ta je desetletja prej kupil vakuumsko črpalko od Guerickeja. Podaril jo je jezuitski univerzi v Würzburgu, malo preden je Schott tam začel predavati. Pozneje je Turjačanov tekmeč Wenzel Lobkowitz komaj nagovoril Schönborna, da je dal svoja volilna glasova Leopoldu I. in s tem vendarle prevesil tehtnico za pridobitev cesarskega naslova v njegov prid.

Turjačan je seveda nabavil Schottovo Pnevmatiko mehaniko s prvim natisnjanim opisom Guerickejevih vakuumskih poskusov. Tri leta pred Schottovo izdajo je novopečeni knez Turjaški sodeloval z Guerickejem pri eksperimentiranju v Regensburgu leta 1654. Guericke si je dopisoval s Schottom, osebno pa se nista srečala. Turjačan pa je v cesarjevem spremstvu obiskal Schotta.

Poznejšo posmrtno izdajo Schottove Zanimive tehnike so ljubljanski jezuiti kupili ob ustanovitvi

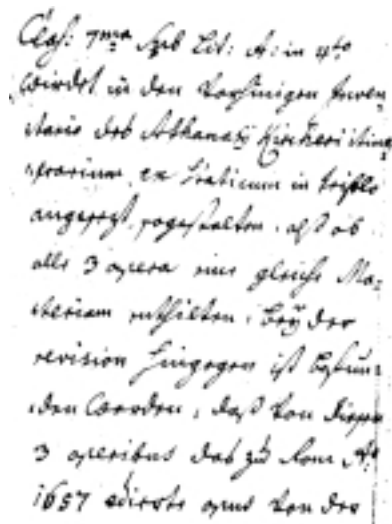
¹⁴ Lana Terzi, 1670; Thorndike, 8: 613

¹⁵ Bircher, 1995, 289, 297



Slika 2: Naslovnica knjige Schottovega učitelja Kircherja iz leta 1657, kjer je Turjačanov knjižničar Schönleben posebej poudaril, da gre za darilo samega pisca Kircherja. Turjačan je imel v Ljubljani kar 19 Kircherjevih knjig, vsaj tri med njimi pa mu je Kircher osebno podaril.

svojih študijev filozofije, Turjačani pa so jo imeli že prej. V tem pomembnem delu je Schott natančno popisal zgodnje vakuumske poskuse v Evropi in Angliji, ki so prvega turjaškega kneza še posebej zanimali. Schott se je skliceval na svojo Hidravlično-pnevmatiko mehaniko in znova zavrnil obstoj vakuuma.¹⁶



Slika 3: Popis Turjačanovih knjig, ki na strani 227 navaja na prejšnji sliki posneto Kircherjevo (1657) delo s številnimi razpravami o vakuumu (leto 1668 po prepisu iz leta 1762, Dunaj, Haus-, Hof- und Staats-archiv, Auersperg-Archiv VII, A/14/4 (Minoritenplatz 1, Haus-, Hof- und Staats-archiv, Dep. Fürstlich Auerspergsches Archiv, VII Laibach, A 14/4 conv. 1 Laibach-Fürstehof 1729-1895) stran 227).



Slika 6: Schwenterjev termometer in barometer v turjaški knjižnici (Schwenter, Harsdörffer, 1636, 456)



Slika 7: Schwenterjev termometer in barometer (Harsdörffer, 1651, 2: 465)



jih je Turjačan gotovo s pridom prebiral med megljanimi ljubljanskimi zimskimi večeri.

Prvi del *Deliciae*, knjige o zabavni matematiki in fiziki, je bila predvsem Schwenterjevo delo, čeprav jo

je Turjačanov knjižničar pripisal uredniku Harsdörfferju. Leta 1636 je Schwenter v *Deliciae* opisal izboljšavo mikroskopa s sukanjem po zgledu človeškega očesa, v istem delu pa je med prvimi opisal



Slika 8: Schwenterjev termometer in barometer (Harsdörffer, 1651, 2: 659)

nalivno pero,¹⁷ številne vakuumske poskuse in let ptiča, napolnjenga z zrakom.¹⁸

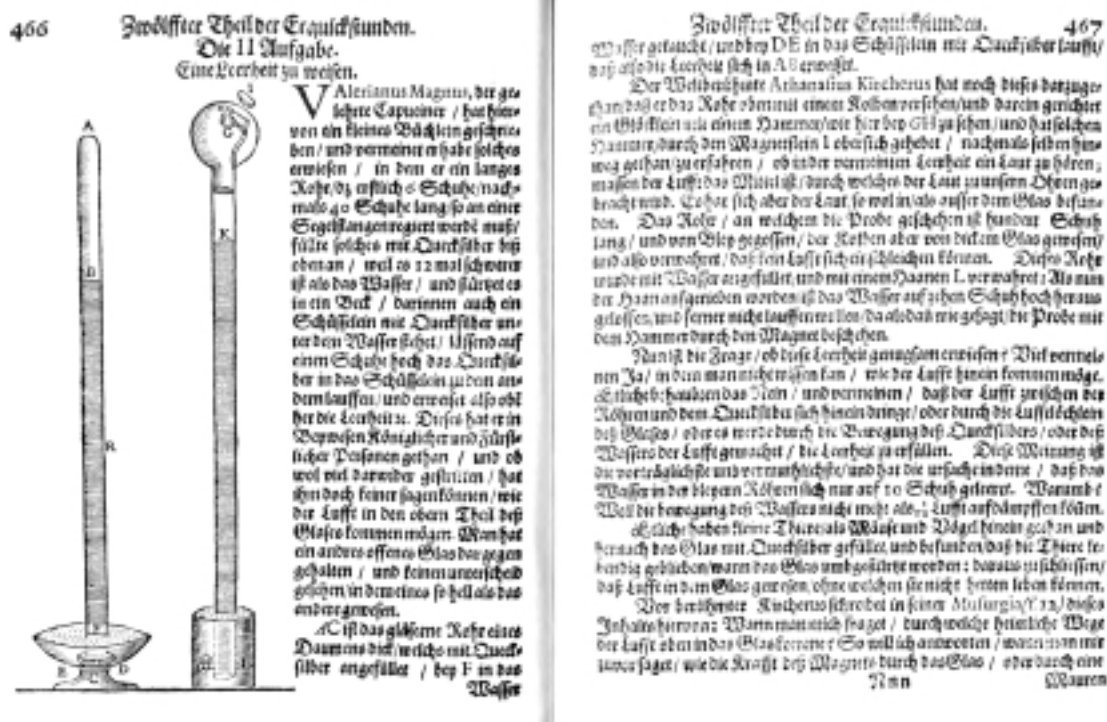
Daniel Schwenter (* 31. 1. 1585 Nürnberg; † 19. 1. 1636) je bil trgovčev sin, študiral pa je pri Danielu Gelegengeimu v domačem Altdorfu. Med Schwenterjevimi profesorji je bil tudi Johannes P. Praetorius (* 1537; † 1616), katerega knjige je Turjačan prav tako nabavljal. Schwenter je postal profesor jezikov starega vzhoda in matematike na univerzi Altdorf pri Nürnbergu. Leta 1626 je opisal meritve s sorazmernostnimi šestili po Galilejevem vzoru; Turjačan jih ni nabavil, saj je imel že domala ducat knjig o tem problemu.

Harsdörffer je v Schwenterjevo *Deliciae* leta 1651 in 1653 dodal zvezka 2 in 3. Turjačani ju niso nabavili, imeli pa so ju drugi Ljubljanci tako v prvi kot v drugi izdaji. Harsdörffer se je zanimal za Magnijeve in Kircherjeve poskuse z vakuumom nad stolpom živega srebra, vendar pri tem ni omenil Guerickeja.¹⁹ Opisal je tiste čase priljubljen poskus s cevjo, polno živega srebra, ki jo zapremo s prstom in

nato obrnemo. Zanimali so ga Magnijevi in Mersennovi poskusi s Torricelijevim vakuumom, Pascalovo barometriško merjenje višin in Bremerjeve poskuse z vakuumom.²⁰

Za Benjamina Bramerja (* 1588 Felsberg; † 1652 Ziegenhain) je po očetovi smrti skrbela sestra, ki je bila poročena z Bürgijem. Joost Bürgi (Jobst, Jöst, * 28. 2. 1552 Lichtensteig v Švici; † 31. 1. 1632 Kassel) je leta 1604 vzel Bramerja s seboj v Prago, kjer je mladenič ostal pet let. Bürgi je bil med letoma 1603 in 1612 Keplerjev pomočnik pri računanju v Pragi; ukvarjal se je z logaritmi in balistiko. Po vrnitvi iz Prage je Bramer v Marburgu objavil knjigo o vakuumu. Zasnoval je poskus, podoben poznejšemu Guerickejevemu; menil je vakuum predvsem zrak, ki ga iztisnemo iz teles z vodo ali ognjem.

¹⁷ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 519–520
¹⁸ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 454, 472
¹⁹ Thorndike, 7: 594; Harsdörffer, 1651, 2: 464–467
²⁰ Harsdörffer, 1653, 3: 659, 466



Slika 9: Schwenterjev termometer in barometer (Harsdörffer, 1651, 2: 466)

4 SKLEP

Po pričakovanju je prvi ljubljanski vakuumist nabavil številne knjige o vakuumskih poskusih. Svoje zanimanje za znanstvene eksperimente je kronal z gmotno podporo prvemu nemškemu prevodu Baconovega dela, ki je omogočilo prodor novih idej tudi v Ljubljano.

Literatura

Bacon de Verulam, Francis. 1609. *De sapientia veterum liber*. Londini: Robert Barker. Prevod Johanna Wilhelma grofa Stubenberga: 1654. *Francisci Baconi Graefens von Verulamio, wieland Englischen Reichcantzlers... Fürtrefflicher Staats-Vernunftt und Sitten-Lehr-Schriften. I. Von sed Alten Weissheit. II. Etliche Einrathungen, aus den Sprüchen Solomonis. III. Die Farben (oder Kennzeichen) des Guten und Bösen. Ueberetzt durch Ein Mitglied der Hochlöblichen Fruchtbringenden Gesellschaft den Unglücklichen*. Nürnberg: Michael Endter (s posvetilom Janezu Vajkardu Turjačanu)

Bartoli, Daniello. 1677. *La tensione e la pressione disputanti qual di loro sostenga (fostenga) l'argentovivo ne'cannelli dopo fattone il Vuoto. Discorso del P. Daniello Bartoli della compagnia di Gesu*. Bologna: Gioseffo Longhi

Bramer, Benjamin. 1617. *Kurze Meynung de vacuo, oder lährem Orte*. Marburg

Cornaeus, Melchior. 1657. *Curriculum philosophiae peripateticae uti noc tempore in scholis decurri solet, multis figures et curiositatibus a mathesi petitis, et ad physin reductis, illustratum Auctore R. P. Michaelae Corneo, Soc. Jesu SS. Theologiae doctore, ejusdemque in Alma Universitate Herbipolensi Professore Ordinario*. Herbipoli (Würzburg): Elia Michaelis Zinck

Galilei, Galileo. 1612. *Galilaei de Galilaeis. Patritii Florentini, mathematicum in gymnasio Patavino... De proportionum instrumento a se invento, quod meritò compendium dixeris universae geometriae, tractatus ... ex Italica in Latinam linguam nunc primum translatus, rogatu philomathematicorum a Mathia Berneggero ex italica in latinam linguam nunc primum translatus: adjunctis etiam notis*

illustratus, quibus & artificiosa instrumenti fabrica, & usus ulterior exponitur. Strasbourg: Carol Kieffer

Galilei, Galileo; Manolesi, Carlo (ur.). 1655–1656. *Opere di Galileo Galilei Linceo nobile fiorentino, già lettore delle matematiche nelle Università di Pisa, e di Padova, di poi sopraordinario nello Studio di Pisa, primario filosofo, e matematico del serenissimo Gran Duca di Toscana: in questa nuova edizione insieme raccolte, e varij trattati dell' istesso autore non più stampati accresciute ... 2 vol*. Bologna: H. H. del Dozza

Gorman, Michael John. 1994. Jesuit Explorations of the Torricellian Space: Carp-Bladders and Sulphurous Fumes. *MEFRIM*. 106/1: 7–32

Von Guericke, Otto. 1896. *Neue "Magdeburgische" Versuche über den leeren Raum*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H.

Harsdörffer, Georg Philipp; Schwenter, Daniel. 1636. *Daniel Schwenter... Deliciae mathematicae et physicae, oder, Mathemat. Und philosophische Erquickstunden darinnen sechs-hundert drey und sechsig schöne, liebliche und annehmliche Kunststücklein*. Nürnberg: Jeremia Dümler. Drugi in tretji Harsdörfferjev del: 1651

Kepler, Johannes. 1604. *Ad Vitellionem paralipomena, quibus astronomiae pars optica traditur: potissimum de artificiosa observatione et aestimatione diametrorum deliquiorumq; solis & luane cum exemplis insignium eclipsium. Habes hoc libro, lector, inter alia multa nova, tractatum luculentum de modo visionis, & humorum oculi usu, contra opticos & anatomicos ...* Frankfurt: Claude Marnius & Haeradam Joannis

Kircher, Athanasius. 1657. *Iter Extaticum II. Qui et Mundi Subterranei Prodromus dicitur. Quo Geocosmi opificium sive Terrestris Globi Structura... In III. Dialogos distinctum (Structura globis terrestris)*. Romae: Mascardi

de Lana, Francesco Tertio. 1670. *Prodromo ovvero saggio di alcune invenzioni nuove premesso dell'Arte Maestra*. Brescia

Lefèbvre, Jean Rodolph (Fabro, Fabri, Faber, Johannes Rudolphus). 1625. *Cursus physicus...* Genevae

Mayr, Joannis Baptistae. 1678. *Catalogus Librorum qui Nundinis Labacensibus Autumnalibus in Officina Libraria Joannis Baptistae Mayr. Ljubljana*: Mayr

Mecenseffy, Grete. 1938. Im Dienste dreier Habsburger. Leben und Werken des Johann Weikhard Auersperg (1618–1677). *Archiv für Österreichische Geschichte*. 114/2: 295–509

Von Radics, Peter. 1878. Die Hausbibliothek der Auersperge. *Neuer Anzeiger für Bibliographie und Bibliothekwissenschaft* (ur. Petzholdt, Julius, Dresden: G. Schönfeld's Verlagsbuchhandlung). 10–17, 50–55

- Schott, Gaspar. 1657. *P. Gasparis Schotti Mechanica hydraulico-pneumatica qua praeretur quod aequi elementa natura, proprietas, vis motrix, atque occultis cum aëre conflictus, à primis, fundamentis demonstratur: omnis quoque generis experimenta Hydraulico-pneumatica recluduntur: & absoluta machinarum aquâ & aëre animandarum ratio ac methodus praescribitur: opus bipartitum, cujus Pars I., Mechanicae hydraulico-pneumaticae theoriam continet: Pars II., Ejusdem praxin exhibet, machinasque aquarias innumeras, uti & organa, aliaque instrumenta, in motum ac sonum concitat: nec non varia technasmata, quae motum perpetuum v aquae spondent, exponit: accessit experimentum novum Magdeburgicum, quo vacuum alij stabilire, alij evertere conantur.* Francoforti ad Moenum: Heredum Joannis Godefridi Schönwetteri excudebat Henricus Pogrin, Typographus Herbipoli.
- Schott, Gaspar. 1664. *Technica curiosa, sive mirabilia artis libris XII. Comprehensa; quibus varia experimenta, variaque technasmata pneumatica, hydraulica, hydrotechnica, graphica, cyclometrica, chronometrica, automatica, cabalistica aliaque artis arcana ac miracula, rara et antehac inaudita eruditi orbis utilitati, delectationi disceptationique proponuntur. Pars I. II.* Herbipoli: Hertz. Ponatis: 1687. Herbipoli: Endter
- Sousedík, Stanislav. 1983. *Valerian Magni (1586-1661).* Praga: Clara Vušehrad
- Thorndike, Lynn. 1941–1958. *History of Magic and Experimental Science.* 5–8. del. New York: Columbia University Press

POLIRANJE ORODNEGA JEKLA

Veliko orodij in strojnih delov mora biti visokopoliranih. Primer so zlasti orodja za oblikovanje plastike, kjer se pogosto zahteva ekstremna gladkost površine kalupa (npr. kalupi za izdelavo leč). Poleg gladke površine izdelka so prednosti visokopolirane površine še naslednje:

- lažje zapolnjevanje kalupov orodij s talino plastike;
- zmanjšanje nevarnosti lokalne korozije;
- zmanjšanje nevarnosti zloma.

V nadaljevanju bomo opisali, kako na ekonomičen način dosežemo maksimalno gladkost površine orodja in kateri so tisti parametri poliranja, ki najbolj vplivajo na kvaliteto površine. Pri doseganju želene gladkosti površine pa so ključnega pomena veččine in izkušnje operaterja. Pri ocenjevanju stopnje gladkosti obdelovalne površine kalupa sta pomembni dve zahtevi. Prva je, da mora imeti površina pravilno geometrično obliko brez kakršnihkoli dolgih makrovalovitih črt, ki so pogosto posledica predhodnega brušenja. Druga zahteva pa je, da mora biti površina kalupa zrcalno gladka brez prask, por, t. i. pomarančnolupinskega efekta, vdolbin itn. Stopnjo poliranosti površine se po navadi ocenjuje s prostim očesom, kar pa je pogosto nezanesljivo. Najbolj primerno je, da izmerimo stopnjo hrapavosti s profilometrom.

Poliranje orodnega jekla je odvisno od:

- kvalitete orodnega jekla
- njegove toplotne obdelave
- polirne tehnike

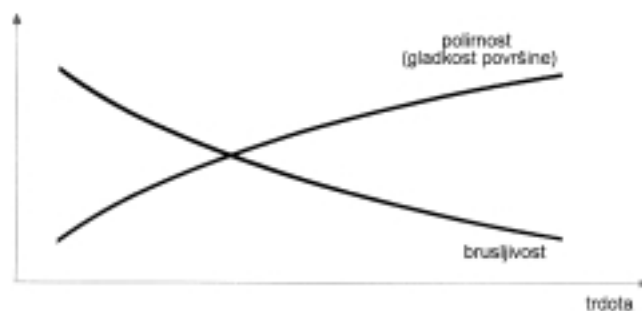
V splošnem velja, da so polirne tehnike najbolj pomemben faktor. V primeru, da je bila uporabljena nepravilna tehnika, se lahko zgodi, da še tako dobro pripravljeno jeklo uničimo.

Probleme med poliranjem lahko povzročajo karbidni vključki in druge nečistoče (npr. ostanki žlindre), ki so trši od feritne matrice in imajo drugačno kemijsko sestavo. Polirne lastnosti jekla so lahko boljše, če je jeklo izdelano s tehnikami, ki omogočajo dobro razplinjenje in ki zmanjšajo koncentracijo žlindre (npr. postopek vakuumskega razplinjanja, obločno pretaljevanje). Vakuumsko razplinjanje preprečuje možnost nastajanja velikih vključkov žlindre in vodikovo krhkost, medtem ko je homogenost jekla veliko boljša.

Tudi toplotna obdelava jekla lahko vpliva na poliranje. Kaljeno jeklo, ki je bilo prekomerno naogljiveno, ima pogosto neprimerno strukturo za poliranje.

Pod površjem jekla nastanejo majhni oksidni delci, ki povzročijo težave pri poliranju. Razogljivenje, ki nastane med toplotno obdelavo, lahko povzroča nehomogenost trdote, ki je lahko razlog za težave med poliranjem.

Preden začnemo polirati, moramo površino čim bolj fino zbrusiti. Še bolj pomembno pa je, da poliranje prekinemo takoj, ko odstranimo zadnjo razo. Jekla z večjo trdoto se težje brusijo, vendar so po poliranju bolj gladka. Seveda moramo trša jekla polirati dalj časa. Tudi nevarnost "prepoliranja" je manjša kot pri jeklih z manjšo trdoto (slika 1).

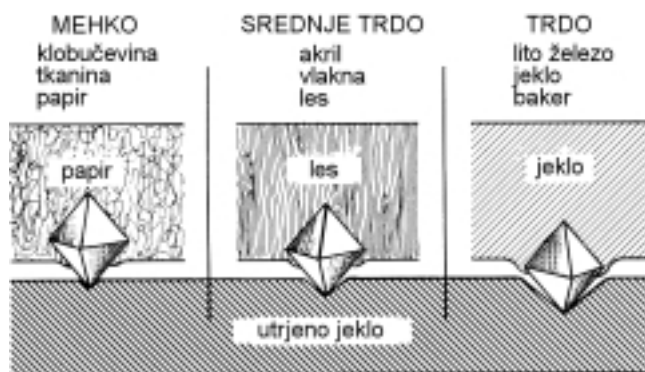


Slika 1: Zveza med trdoto jekla ter njegovo primernostjo za brušenje in poliranje

Kalupe lahko naredimo s frezanjem, potopno erozijo ali honanjem. Zelo gladko površino dobimo:

- če frezanju sledi grobo in fino brušenje ter poliranje;
- če potopni eroziji sledi fino brušenje in poliranje;
- če honanju in toplotni obdelavi sledi poliranje.

Poudariti moramo, da je brušena površina dobra osnova za uspešno poliranje. Pri brušenju se moramo izogniti velikim pritiskom in segrevanju, ker se lahko spremeni struktura in trdota jekla, zato je potrebno intenzivno hlajenje. Za trda jekla moramo uporabiti čisto brusilno orodje. Po vsaki menjavi brusnega papirja z bolj fino gradacijo moramo očistiti obdelovalnec in si umiti roke, da preprečimo prenos grobih abrazivnih delcev in prahu na brusni papir z bolj fino gradacijo. Bolj kot je fin brusni papir, bolj pomembno je čiščenje med menjavo brusnega papirja. Ko zamenjamo brusni papir z bolj finim, moramo obdelovanec brusiti pod kotom 45° glede na predhodno smer brušenja, vse dokler na površini ni več vidnih raz. Ko raze izginejo, je priporočljivo brusiti še približno 25 % časa dlje, preden zamenjamo brusni papir. Tako odstranimo deformirano plast, ki je



Slika 2: Trdota orodja za poliranje določa hitrost odzemanja materiala

nastala med predhodnih brušenjem. Zamenjava smeri brušenja je pomembna tudi zato, da se izognemo nastajanju nepravilnosti in da se na površini orodja ne pojavi relief.

Za poliranje se najbolj pogosto uporablja diamantna pasta. Optimalen učinek le-te dosežemo le, če uporabimo pravo pasto na primernem orodju za poliranje. Najprimernejša oblika orodja za poliranje so bati, blazinice in bloki za ročno poliranje ter nihala, krtače in diski za strojno. Orodja za poliranje so različno trda, narejena pa so bodisi iz kovine, lesa ali klobučevine. Trdota orodja za poliranje določa hitrost odzemanja materiala (slika 2).

Drago in zamudno poliranje lahko skrajšamo, če upoštevamo naslednje:

- polirati moramo v čistih prostorih brez prepriha, ker se tako izognemo negativnemu vplivu trdih prašnih delcev, ki kontaminirajo površino in poškodujejo površino, ki je visoko polirana;
- vsako polirno orodje, ki naj bo namenjeno samo za določeno gradacijo paste, mora biti shranjeno v neprepustno zaprti posodi;
- polirno orodje se sčasoma "impregnira" s polirno pasto in njegov učinek se izboljša;
- po vsakem prehodu na bolj fino pasto moramo roke in obdelovanec skrbno očistiti;
- pri ročnem poliranju moramo nanesti polirno pasto na orodje za poliranje, pri strojnem pa moramo pasto nanesti na obdelovanec;
- pritisk moramo prilagoditi trdoti polirnega orodja in gradaciji paste; pri najbolj fini pasti zadostuje teža polirnega orodja;
- obdelovanci iz trdega orodnega jekla zahtevajo uporabo polirnih orodij iz trdih materialov in grobo polirno pasto;
- poliranje moramo začeti vedno v kotih, robovih oz. na težje dostopnih delih orodja;
- pazljivi moramo biti na ostre robove in kote, da jih ne zaobljimo; priporočljiva je uporaba trših polirnih orodij.

Zaporedje postopkov brušenja in poliranja je odvisno od izkušenj operaterja in naprav, ki jih ima na voljo. Za poliranje se v splošnem uporabljata dve metodi:

- najprej izberemo polirno pasto z določeno gradacijo in trdo polirno orodje, nato pa ga zamenjamo z vse bolj mehkim;
- pri drugi metodi uporabimo srednje trdo polirno orodje in grobozrnato polirno pasto, ki jo nato postopno zamenjamo z vse bolj finozrnato.

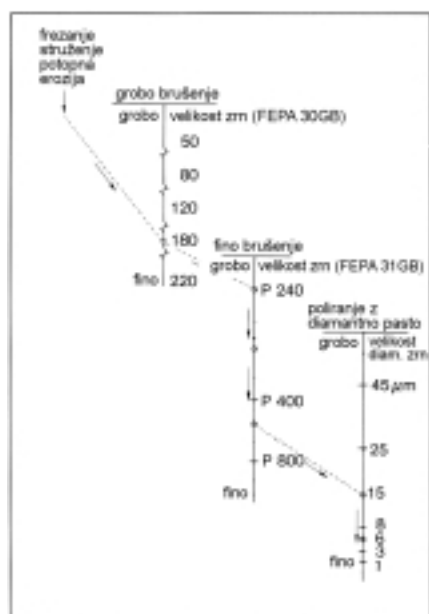
Priporoča se tudi kombinacija obeh metod. Konkreten primer:

- najprej uporabimo trdo polirno orodje in grobo polirno pasto;
- obdržimo isto polirno pasto, polirno orodje pa zamenjamo z mehkejšim;
- v naslednjem koraku obdržimo polirno orodje, polirno pasto pa zamenjamo s srednjezrnato;
- v zadnjem koraku uporabimo mehko polirno orodje in zelo finozrnato polirno pasto.

Tabela 1: Primeri kombinacije polirnega orodja in povprečne velikosti zrn abraziva

Trdota polirnega orodja	Vrsta polirnega orodja	Gradacija polirne paste
zelo trdo	jeklo ojačan najlon	diamantna pasta 45, 15, 6, 3
trdo	najlon z zaščitno prevleko	diamantna pasta 9, 6, 3, 1
trdo	svila	diamantna pasta 15, 6, 3, 1 glinica
trdo	papir	diamantna pasta 15, 6, 3 glinica
mehko	volna	diamantna pasta 6, 3, 1
mehko	gost najlon žamet	diamantna pasta 3
zelo mehko	žamet	diamantna pasta 1 in finozrnata glica, MgO

Površino orodnega jekla, ki je bilo obdelano s potopno erozijo, je bistveno težje zbrusiti kot tista jekla, ki so bila obdelana s klasičnimi postopki obdelave ali tista jekla, ki so bila toplotno obdelana. S tega vidika je pomembno, da je bila zadnja faza potopne erozije narejena pri majhnih tokovih. V nasprotnem primeru ostane na površini debela razkaljena plast, ki je veliko trša in bolj krhka od feritne matrice, zato jo moramo odstraniti. Tudi površino nitiranega jekla je veliko težje zbrusiti, vendar pa je obdelava po poliranju veliko boljša. Pogosto mikroskopsko majhni defekti v plasti onemogočajo pripravo visokopolirane površine. Težave so tudi z jeklenimi kalupi, ki so bili utrjeni s plamenom, oz. tistimi, na katerih so bila poškodovana mesta popravljena z varjenjem. V takih primerih se med obdelanim in neobdelanim področjem pojavijo



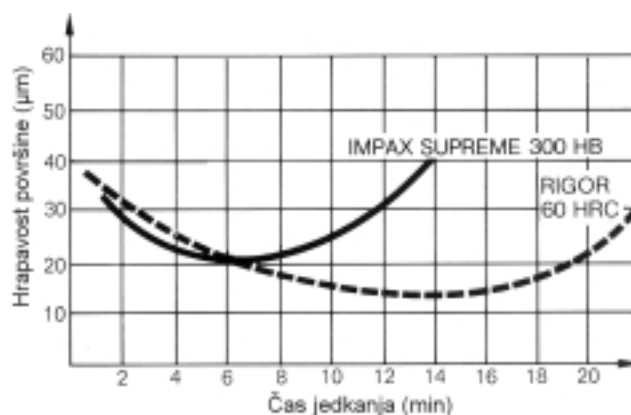
Slika 3: Zaporedje brušenja in poliranja jekla

razkaljane (mehke) cone, ki so razlog za nastanek plitkih utorov med poliranjem. Težavi se izognemo, če uporabimo brusni kamen z večjo površino.

V praksi je ključno vprašanje, kako daleč naj izvedemo brušenje površine pred toplotno obdelavo. Zavedati se moramo, da nastanejo med toplotno obdelavo dimenzijske spremembe, spremeni pa se lahko tudi površina.

Pogost problem pri poliranju jekel je "prepoliranje". Ta pojem uporabimo za stanje, ko se začne po določenem času poliranja gladkost površine jekla slabšati. Razlog sta bodisi t. i. pomarančnolupinski efekt ali pa efekt "pitting". Oba sta zlasti izrazita pri strojnem poliranju.

Pomarančnolupinski efekt (orange peel) nastane pri poliranju jekla, ki je bilo med toplotno obdelavo pregreto ali preogljeno, če je tlak polirnega orodja velik in če so časi poliranja dolgi. Pri tem velja, da je trša faza v jeklu manj občutljiva za velike pritiske in da se mehkejša faza polira hitreje. Raziskave so pokazale, da so časi poliranja, pri katerih se pojavi "prepoliranje" odvisni od trdote materiala, ki ga poliramo (slika 4). Najpogostejša reakcija večine operaterjev na pojav "prepoliranja" je nadaljevanje poliranja v upanju, da bodo površino popravili. V resnici pa jo samo še poslabšajo. Problem "prepoliranja" rešimo samo tako, da poškodovano površino najprej zbrusimo z brusnim papirjem, ki smo ga uporabili dva koraka pred poliranjem, nato pa nadaljujemo bolj fino brušenje in poliranje, vendar pri manjšem pritisku kot pri predhodnem poliranju. Drugi način pa je, da odstranimo napetosti v jeklu tako, da ga popuščamo pri temperaturi, ki je za 25 °C nižja od zadnje temperature popuščanja. Nato površino



Slika 4: Hrapavost v odvisnosti od časa poliranja za dve vrsti orodnega jekla

zbrusimo z brusnim papirjem, ki smo ga uporabili pred poliranjem. Nadaljujemo poliranje, vendar pri manjšem pritisku kot pri predhodnem poliranju. Če to ne pomaga, moramo trdoto jekla povečati bodisi tako, da površino npr. nitriramo, ali pa tako, da ga ponovno toplotno obdelamo na višji temperaturi.

Drugi problem, ki se pogosto pojavi med poliranjem, je t. i. jamičasti (pitting) efekt. Med poliranjem se na površini pojavijo majhne jamice, katerih velikost je primerljiva z velikostjo vključkov. Jamice nastanejo, ker se trdi in krhki vključki oksidov in karbidov med poliranjem iztrgajo s površine orodja. Čim daljši je čas poliranja in čim večji je tlak, več je jamic. Njihova gostota je odvisna tudi od čistote jekla, orodja za poliranje in vrste abraziva. Eden od razlogov, zakaj nastanejo jamice, je v razliki med trdoto vključka in matrice. Ker je trdota vključkov večja od trdote matrice, je med poliranjem hitrost odstranjevanja prvih večja od drugih. Vključki zato štrlijo s površine. Kadar je stična površina med vključkom in feritno matrico majhna, se vključki zaradi velikih strižnih sil iztrgajo s podlage in za seboj pustijo jamico. Ta problem je bolj izrazit, kadar je značilna velikost zrn diamantne paste manjša kot 10 μm in kadar uporabimo mehko polirno orodje (npr. klobučevino). Kadar uporabimo diamantno pasto z velikostjo zrn 10 μm in manj, ne smemo uporabiti mehkega polirnega orodja, pritisk med poliranjem mora biti čim manjši, čas poliranja pa čim krajši.

Na osnovi predloge^(1,2) podjetja Uddeholm prevedel in priredil:

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

LITERATURA

- ¹http://www.uddeholm.com/files/polishing-eng_040608.pdf.pdf
²<http://www.moldmakingtechnology.com/articles/030304.html>

NAVODILA AVTORJEM

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV ZA STROKOVNI ČASOPIS VAKUUMIST

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

PRIPRAVA ROKOPISA

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

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

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

ILUSTRACIJE

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

LITERATURA

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

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

AVTORSKE PRAVICE

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

Uredništvo periodične publikacije Vakuumist:

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

Rokopise pošljite na naslov:

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



ActiveLine

Total pressure measurement in a vacuum



▶ Large variety ▶ Easy integration ▶ Cost effective



Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

SCAN d.o.o. Preddvor

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

www.pfeiffer-vacuum.net