

ICONISMUS XI



VAKUUMIST

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



49 let
DVTS

Fig. II.

LJUBLJANA, JUNIJ 2008

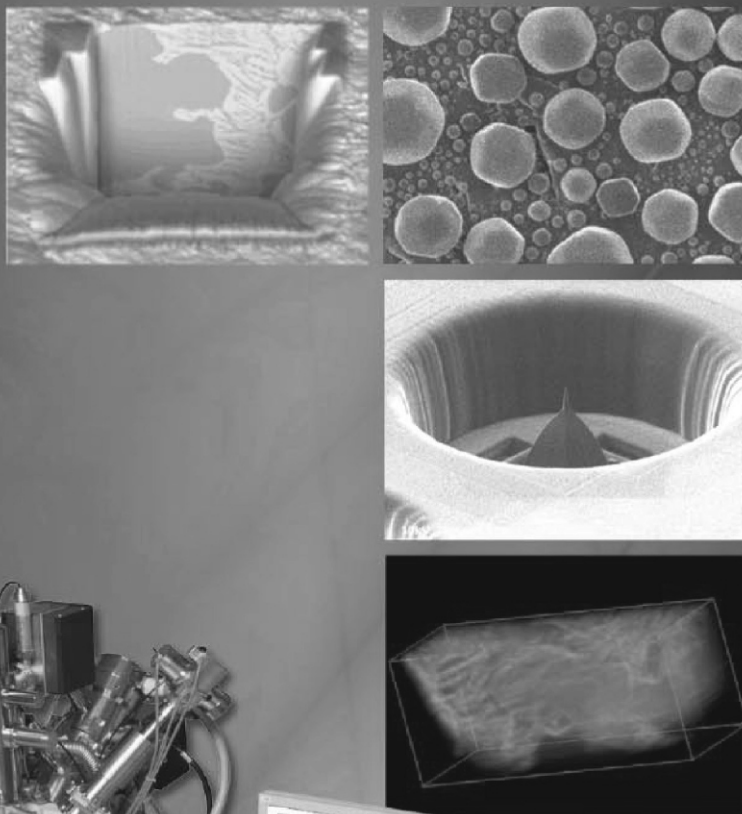
ISSN 0351-9716

LETNIK 28, ŠT. 1-2 2008

UDK 533.5.62:539.2:669-982



INTRODUCING THE NEW JEOL JIB-4500



scan

SCAN d.o.o. Preddvor

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-4-2750200

Fax +386-4-2750420 · scan@siol.net

JEOL

www.jeol.com

MultiBeam

VSEBINA

ČLANKI

* Spremembe površine praškastega premaza zaradi jedkanja s kisikovo plazmo (N. Hauptman, M. Klanjšek Gunde, A. Vesel, M. Kunaver)	4
* Odstranjevanje amorfnih hidrogeniziranih ogljikovih tankih plasti s kisikovimi atomi (A. Drenik, A. Vesel, M. Mozetič, P. Panjan, M. Čekada)	8
* Organske molekule kot korozijski inhibitorji (M. Finšgar, I. Milošev)	12
* Določanje koncentracijskih profilov in difuzijskih parametrov v tankoplastnih strukturah s profilno analizo in modelom MRI (M. Panjan, A. Zalar, J. Kovač, M. Čekada, P. Panjan)	19
* Porazdelitev trdnosti keramičnih materialov (M. Ambrožič)	25
* Plazemski elektrolitski postopki (M. Čekada, P. Panjan)	30
* Površinska obdelava materiala – obstreljevanje s kroglicami (U. Zupanc)	35
* Proslave peterlinove 100-letnice (S. Južnič)	41

NOVICE

* Nova sodobna naprava za nanos trdih PVD-prevlek v Centru za trde prevleke na Institutu "Jožef Stefan" (P. Panjan)	47
* 15. mednarodna konferenca Hrvaška-Slovenija "Vakuumska znanost in tehnika" v Varaždinu, 4. junija 2008 (A. Pregelj)	50

IN MEMORIAM

* Prof. dr. Brana Perović (J. Gasperič)	52
---	----

Obvestilo

Člane DVTS prosimo,
da čim prej poravnate
naročnino za leto 2008
v višini 25,00 EUR

SPONZOR VAKUUMISTA:

– Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo

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 vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске 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: info@dvts.si

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

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

SPREMEMBE POVRŠINE PRAŠKASTEGA PREMAZA ZARADI JEDKANJA S KISIKOVO PLAZMO

Nina Hauptman¹, Marta Klanjšek Gunde¹, Alenka Vesel², Matjaž Kunaver¹

¹Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, ²Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana

POVZETEK

Med pomembnimi uporabami šibko ionizirane kisikove plazme je tudi jedkanje površin različnih kompozitnih materialov. Postopek zahteva uporabo kisikove plazme pri selektivnem jedkanju. Pri delovanju take plazme se odstrani vrhnji sloj veziva, trdni delci (pigmentni delci in drugi trdni dodatki) pa ostanejo nepoškodovani. Pojedkane površine smo posneli z vrstičnim mikroskopom (SEM) in analizirali digitalno sliko. Tako smo dobili informacije o velikosti in porazdelitvi velikosti trdnih delcev v premazu. Ta postopek omogoča določitev stopnje disperzije pigmentov v praškastih premazih. Zanimalo nas je, ali bi lahko informacijo o tem dobili tudi s površinskega profila pojedkanega premaza.

Surface changes of a powder coating caused by selective oxygen plasma etching

ABSTRACT

Weakly ionised oxygen plasma is frequently used for etching of composites of various materials. It requires frequently the application of oxygen plasma at conditions of selective etching. The topmost layer of binder is removed, while solid particles (pigments and additives) remain intact. Suitable magnifications were taken with scanning electron microscopy (SEM) and the images were analysed. In this way we obtained information on size distribution of solid particles in coating. This is one of the only method known for the quantitative determination of the degree of dispersion in powder coatings. The goal of this work was to analyse the surface profile of selectively etched powder coating surfaces and to see whether it can offer an alternative method.

1 UVOD

Med pomembnejšimi uporabami kisikove plazme pri raziskavah kompozitnih materialov je prav gotovo selektivno jedkanje s šibko ionizirano kisikovo plazmo. Metoda temelji na različni verjetnosti oksidacije materialov v kompozitu, kar je povezano z vezavno energijo in se kaže v različni hitrosti jedkanja. Nekateri materiali se jedkajo izjemno počasi oz. se praktično ne jedkajo; taki so delci keramike, stekla in nekatere kovine. Jedkalna hitrost je odvisna tudi od vrste polimera.

Kompozite, ki imajo polimerno matrico in trdne funkcionalne delce (npr. pigmente), imenujemo premazi. Pri jedkanju površin takih kompozitov se najprej odstrani polimerna matrica in nastane strukturirana površina, ki lahko daje kontrastne mikroskopske slike z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). S slikovno analizo teh posnetkov lahko ugotovimo porazdelitev in orientacijo delcev v polimerni osnovi⁽¹⁻⁵⁾.

Praškasti premazi so velikega pomena v industriji premazov zaradi nizke vsebnosti organskih topil in majhnih izgub (5 %) premaza med procesom nanaša-

nja. Tako so praškasti premazi najbolj naravi prijazni premazi. Stopnja disperzije pigmentov v takem premazu je odvisna od samega pigmenta, od veziva in od procesa v ekstruderju. Na dispergiranje vpliva viskoznost veziva, njegova sposobnost omakanja površine pigmenta, privlačne sile med delci pigmenta in sam proces. V proizvodnji praškastih premazov so za končne lastnosti izdelka najpomembnejši trije procesi: predmešanje sestavin, ki so v trdnem stanju (prah), ekstrudiranje taline in mletje strjenega materiala. Med ekstrudiranjem se pigmentni agregati ločijo na manjše delce. Čim višja je stopnja disperzije, tem več agregatov je ločenih v osnovne delce. Seveda pa na disperzijo vplivajo tudi parametri ekstruderja, predvsem strižne sile, ki delujejo pri procesu. Zadnja stopnja proizvodnje, mletje, pa ne vpliva na stopnjo disperzije pigmenta.

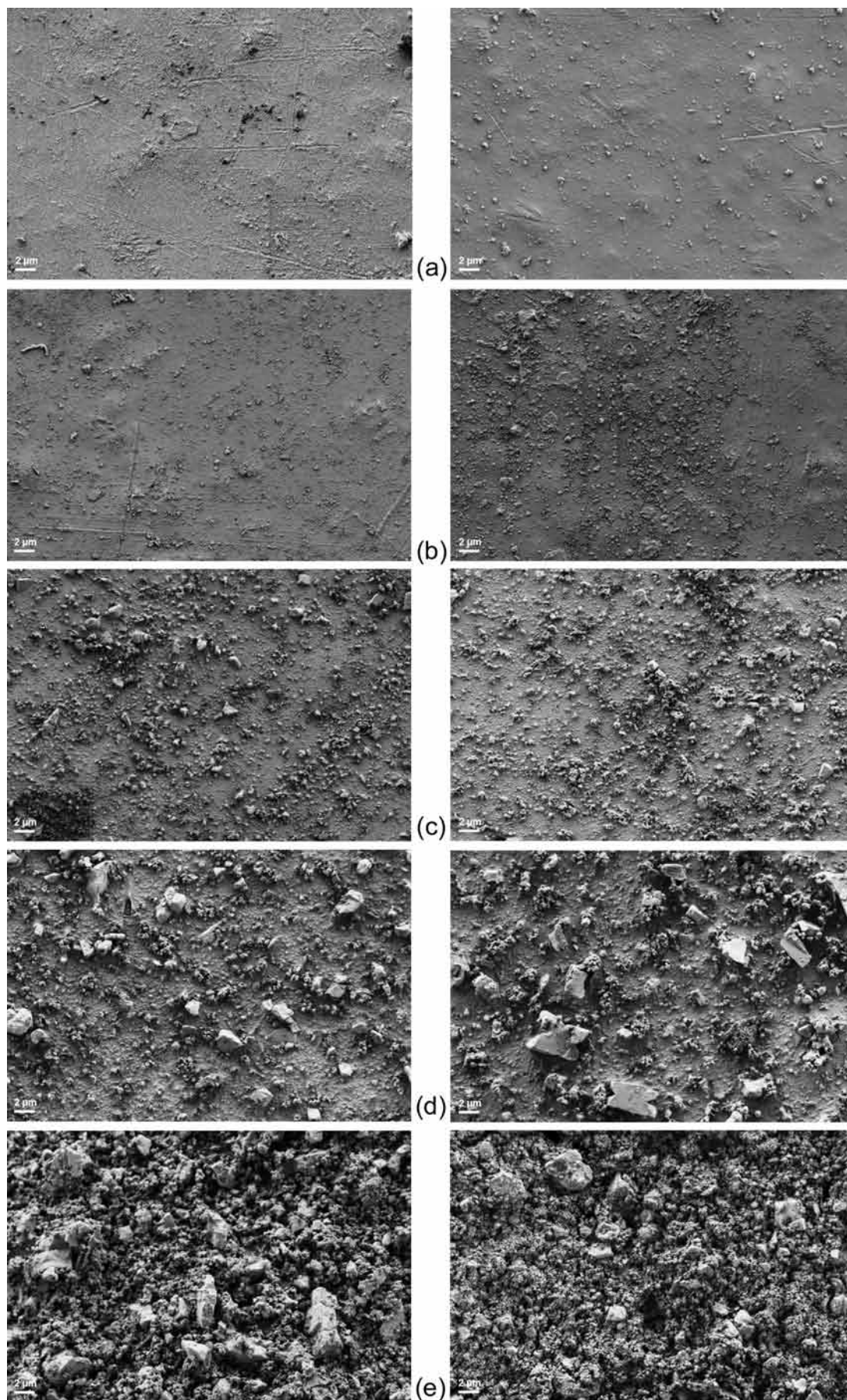
Za oceno stanja disperzije pigmenta ni enostavnih in učinkovitih metod, ki bi bile predvsem pomembne med samim postopkom. Medtem ko pri klasičnih premazih lahko spremljamo disperzijo pigmenta "in situ", lahko pri praškastih premazih to naredimo šele na koncu proizvodnega postopka^(6,7). Zato je selektivno jedkanje površine in slikovna analiza SEM-posnetkov edina do sedaj znana učinkovita metoda za študij stanja disperzije v praškastem premazu.

Slikovna analiza daje dobre podatke le, če je proces jedkanja dovolj izdaten in pravočasno ustavljen. Ta podatek je povezan z globino jedkanja oz. s spremembo površinskega profila premaza, ki nastane zaradi jedkanja. Za potrditev teh domnev smo poiskali povezavo med parametri površinskega profila utrjenega premaza, časom jedkanja in rezultati slikovne analize SEM-posnetkov pojedkanih površin.

2 EKSPERIMENT

2.1 Priprava praškastih premazov

Pripravili smo serijo praškastih premazov, katerih sestava je navedena v tabeli 1. Za vezivo je bil uporabljen poliester, BaSO₄ je bil uporabljen kot polnilo, drugo pa so bili pigmenti. Praškasti premaz je bil pripravljen na industrijski liniji z ekstruderjem ZSK 50 z vhodno močjo 43,2 kW. Pripravili smo dve seriji vzorcev. Pri enem smo uporabili 30-odstotno izhodno moč ekstruderja, pri drugem pa 60-odstotno. Praškaste vzorce smo elektrostatsko nanесли na aluminijaste plošče, ki smo jih sušili 10 min pri 180 °C.



Slika 1: SEM-posnetki površine praškastega premaza, ki je bil pripravljen s 30 % (levo) in 60 % izhodno močjo ekstruderja (desno). Nejedkana površina (a), in površine, ki so bile jedkane 10 s (b), 50 s (c), 100 s (d) in 200 s (e).

Tabela 1: Sestava praškastega premaza in povprečna velikost delcev (podatki proizvajalca)

komponenta	utežni %	povprečna velikost osnovnih delcev (μm)
vezivo	69,7	–
BaSO ₄	22,46	3
TiO ₂ (rutil)	1,01	~ 0,3
sintetične saje	0,01	0,056
Fe ₂ O ₃	6,5	0,3
irgazin rdeče	0,25	~ 0,3

Za analizo površine polimera pri jedkanju smo pripravili tudi vzorec premaza brez trdnih delcev.

2.2 Obdelava s kisikovo plazmo

Vzorci so bili neposredno obdelani v kisikovi plazmi pri tlaku 60 Pa. Plazmo smo generirali v cevi iz borosilikatnega stekla dolžine 600 mm in s premerom 40 mm z radiofrekvenčnim generatorjem, ki je bil sklopljen s tuljavo s 14 navoji. Vzorci so bili postavljeni na sredino tuljave. Končni tlak v sistemu je bil 6 Pa. Da se vzorci ne bi pregreli, je plazma delovala v intervalih, in sicer 1×10 s, 5×10 s, 10×10 s in 10×20 s.

Vzorec premaza brez trdnih delcev smo jedkali pri 30, 100, 200, 300 in 600 s.

2.3 Površinska hrapavost

Za ugotavljanje površinskega profila smo uporabili profilometer Talysurf (Rank Taylor Hobson Series 2). Ima diamantno konico, ki drsi po površini in pretvori podatke v višinski profil površine $z(x)$. Povprečna hrapavost R_a opisuje amplitudo profila (povprečni navpični odmik od srednjega nivoja površine). Ta parameter imenujemo tudi povprečna hrapavost površine. Izračuna se po formuli:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$$

kjer je $z(x)$ vrednost navpične osi (z) v odvisnosti od odmika (x -os), ki jo izmeri merilnik, L pa je dolžina profila pri merjenju. Za meritve naših vzorcev smo izbrali $L = 1$ mm.

2.4 Slikovna analiza

Jedkane vzorce smo pogledali pod vrstičnim elektronskim mikroskopom Zeiss Supra 35VP. Tako dobljene posnetke smo analizirali s programom Image J, ki je prosto dostopen ⁽⁸⁾. Program prepozna delce pigmentov, izračuna njihovo površino in izriše graf porazdelitve površine delcev. To naredimo v naslednjih korakih:

1. SEM-sliko pretvorimo v črno/belo kontrastno sliko;
2. program Image J prepozna delce;
3. programu nastavimo parametre;
4. kalibriramo skalo na sliki;
5. dobimo graf porazdelitve površine delcev;
6. pretvorimo rezultate iz image J v porazdelitev velikosti delcev ⁽⁶⁾.

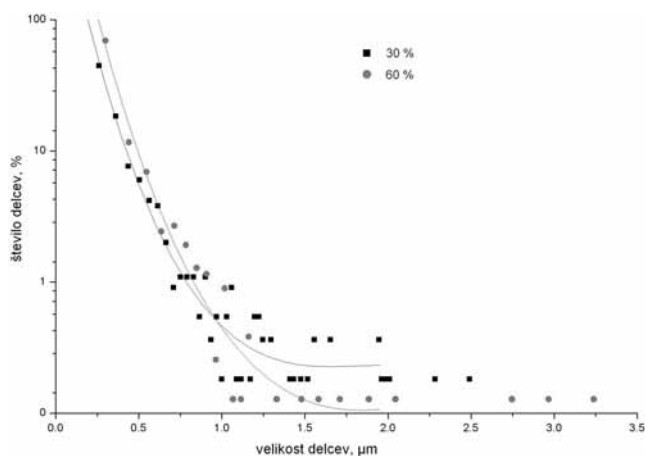
Za potrebe slikovne analize smo uporabili vzorce, ki so bili jedkani s kisikovo plazmo 100 s.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

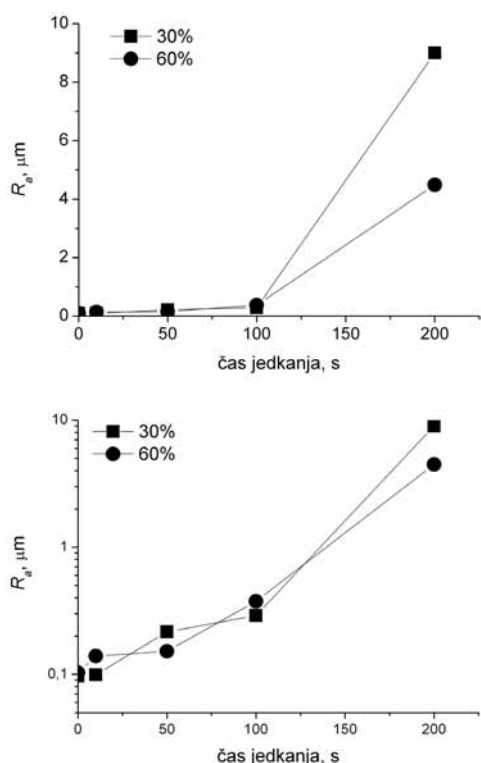
SEM-posnetki premazov, ki sta bila pripravljena pri 30-odstotni in pri 60-odstotni izhodni moči ekstruderja, so prikazani na sliki 1. Nejedkana površina se na videz ne razlikuje od površine, ki je bila jedkana 10 s. Po 50 s jedkanja se že pokažejo pigmentni delci, ki so najlepše vidni pri 100 s jedkanja. Če je čas jedkanja še daljši, se delci pričnejo sesedati, manjši pa lahko odpadejo s površine. Ta pojav opazimo pri vzorcu, ki smo ga jedkali 200 s. SEM-posnetki površin, ki so bile jedkane enako dolgo, so podobne, ne glede na to, pri kateri izhodni moči ekstruderja je bil pripravljen praškasti premaz. Kvantitativno primerjavo smo napravili na dva načina: s slikovno analizo in z merjenjem površinske hrapavosti.

Za slikovno analizo smo uporabili SEM-posnetke vzorcev, ki sta bila jedkana 100 s (slika 1 d). Rezultat te analize je prikazan na sliki 2. Z grafa je razvidno, da ima vzorec, pripravljen s 30-odstotno izhodno močjo ekstruderja, več delcev v območju $1,5\text{--}2,5 \mu\text{m}$. To pomeni, da je malo slabše dispergirano od drugega vzorca, vendar sta primerljiva.

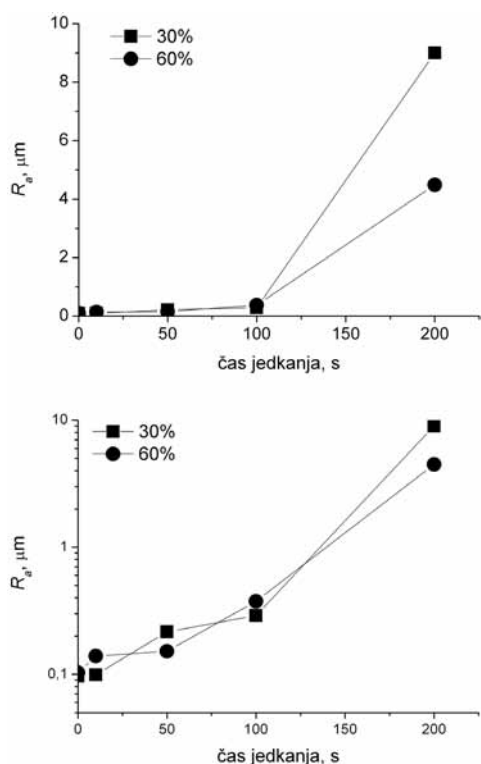
Iz meritev površinskega profila smo izračunali površinsko hrapavost R_a v odvisnosti od časa jedkanja.



Slika 2: Porazdelitev velikosti delcev na površini premazov, ki sta bila pripravljena z 30 % in 60 % močjo ekstruderja. Porazdelitve so bile dobljene s slikovno analizo SEM-posnetkov vzorcev, ki sta bila jedkana 100 s. Posnetek vzorca s 30 % izhodno močjo je prikazan na sliki 1d.



Slika 3: Povprečna hrapavost vzorcev v odvisnosti od časa jedkanja v linearni (zgoraj) in logaritemski skali (spodaj).



Slika 4: Površinska hrapavost (R_a) plasti premaza brez trdnih delcev v odvisnosti od časa jedkanja v linearni (zgoraj) in logaritemski skali (spodaj).

Rezultati so prikazani na sliki 3. Do 100 s jedkanja imata oba vzorca približno enako površinsko hrapavost. Nato se hrapavost vzorca, ki je bil pripravljen s 30-odstotno močjo ekstruderja, eksponentno poveča. Ta ugotovitev se ujema z rezultatom slikovne analize.

Na površinsko hrapavost vzorcev R_a lahko vpliva tudi hrapavost polimera. Ta se lahko spreminja s časom jedkanja. Da bi ugotovili velikost tega pojava, smo analizirali vzorec premaza brez trdnih delcev. Jedkali smo ga 30, 100, 200, 300 in 600 s in izmerili površinsko hrapavost R_a . Rezultat je prikazan na sliki 4. Hrapavost polimera s časom jedkanja eksponentno narašča, vendar je R_a polimerne plasti za faktor 100 manjši od hrapavosti pigmentiranega premaza (primerjaj sliki 3 in 4). Zato lahko z gotovostjo trdimo, da je vpliv hrapavosti polimera zanemarljiv oziroma je v okviru eksperimentalne napake merjenja R_a za premaz, ki vsebuje trdne delce.

4 SKLEPI

Stopnjo dispergiranja praškastih premazov lahko uspešno analiziramo z uporabo slikovne analize SEM-posnetkov površin, ki jih pojedkamo do prave globine.

S časom jedkanja eksponentno narašča hrapavost površine premaza. Pokazali smo, da je merjenje površinskega profila lahko učinkovita metoda za študij dispergiranja praškastega premaza. Osnovni parameter površinskega profila R_a namreč daje kvalitativno primerljive rezultate, kot jih dobimo s slikovno analizo.

S časom jedkanja eksponentno narašča tudi hrapavost samega polimera. Ker je R_a polimera za dva reda velikost manjši od hrapavosti pigmentirane premazne plasti, je v celotnem procesu ta efekt zanemarljiv.

5 LITERATURA

- ¹M. Mozetič, U. Cvelbar, A. Zalar, M. K. Gunde, M. Kunaver, *Materials forum* **29** (2005) 438–440
- ²U. Cvelbar, M. Mozetič, M. K. Gunde, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33** (2005) 236–237
- ³M. Mozetič, P. Panjan, *Vakuumist* **20** (2000) 9–11
- ⁴M. Mozetič, *Informacije MIDEM* **33** (2003) 222–227
- ⁵M. Kunaver, M. Mozetič, M. K. Gunde, *Thin Solid Films* **459** (2004) 115–117
- ⁶M. Kunaver, M. K. Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, *Dyes and Pigments* **57** (2003) 235–243
- ⁷M. K. Gunde, M. Kunaver, M. Čekada, *Dyes and Pigments* **74** (2007) 202–207
- ⁸<http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>

ODSTRANJEVANJE AMORFNIH HIDROGENIZIRANIH OGLJIKOVIH TANKIH PLASTI S KISI KOVIMI ATOMI

Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Miran Mozetič, Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

POVZETEK

Amorfne hidrogenizirane ogljikove tanke plasti (a-C:H) so pereč problem v sodobnih fuzijskih napravah s stenami iz ogljika. Nastanejo, ko pride do kemijske erozije ogljikovih atomov s stene, le-ti pa se nato spet nanesejo na steno reaktorja in pri tem vežejo vodikove atome iz plazme. Nastajanje a-C:H je tako nepredvidljiv ponor vodika v reaktorju, kar otežuje nadzor nad količino goriva v njem, še bolj problematično pa je s stališča zajemanja radioaktivnega tritija, ki onemogoča neprekinjeno delovanje, saj radioaktivnost reaktorja hitro naraste čez dovoljene meje. Zato je treba razviti tehnologijo za sprotno odstranjevanje tankih plasti a-C:H iz reaktorja. Zadostne količine vzorcev, ki jih zahteva ta raziskava, ni mogoče pričakovati iz obstoječih tokamakov, zato je treba razviti tudi laboratorijsko tehniko za ustvarjanje vzorcev v večjih količinah. V našem eksperimentu smo preučevali odstranjevanje laboratorijsko ustvarjenih amorfnih tankih plasti iz čistega ogljika v atmosferi delno disociiranega kisika v odvisnosti od temperature površine. Vir kisikovih atomov je bila radiofrekvenčna razelektritev v kisiku pri sobni temperaturi in tlaku 75 Pa. Jedkanje smo opazovali kot spremembo emisivnosti površine vzorca. Izmerjene hitrosti jedkanja so bile med 1 nm/s pri 150 °C in 10 nm/s pri 350 °C.

Removal of amorphous hydrogenated carbon thin films by oxygen atoms

ABSTRACT

Amorphous hydrogenated carbon deposits (a-C:H) are a present problem in modern-day fusion devices with carbon walls. They appear when chemical erosion of carbon atoms from reactor walls occurs. The eroded atoms enter the plasma and are subsequently re-deposited on the walls, binding hydrogen atoms into the deposit. Creation of a-C:H is an unpredictable source of hydrogen retention which makes fuel density control difficult. More importantly, with tritium retention the radioactivity of the reactor soon rises above allowed levels. For that reason there is a need of development of a technology for regular removal of a-C:H. It is unreasonable to expect sufficient quantities of a-C:H samples for the experiments from real tokamak deposits, thus a laboratory technique for large scale a-C:H production must also be developed. In our experiment we studied removal of hard carbon deposits in an atmosphere of partially dissociated room temperature oxygen. The source of oxygen atoms was a radiofrequency glow discharge in oxygen at pressures in the vicinity of 75 Pa. The etching efficiency was observed as surface emissivity variations. Etching rates were in the range from 1 nm/s at 150 °C to 10 nm/s at 350 °C.

1 UVOD

1.1 Ogljik v tokamaku

Tokamak je plazemski reaktor, namenjen za doseganje izjemno visokih temperatur plazme. Ime *tokamak* izvira iz ruske besedne zveze *тороидальная камера в магнитных катушках*, torej toroidna komora v magnetnih ovojih. Značilnosti tokamaka sta azimutna (rotacijska) simetrija in uporaba toka plazme

za ustvarjanje spiralne komponente magnetnega polja, ki je potrebna za stabilno ravnotežje. Magnetno polje za omejevanje plazme je potrebno, ker zaradi izjemno visokih temperatur, ki jih ta doseže, stika z njo ne prenese nobena trdna snov. Na tem mestu velja opazka, da se stiku plazme s steno reaktorja kljub močnemu magnetnemu polju ni mogoče popolnoma izogniti. Večina energije je sicer zadržana v t. i. magnetni kletki, a je kljub temu toplotno breme na mestih, kjer nastane stik s plazmo, zelo veliko ^(1,2).

Ioni iz plazme, ki udarjajo ob steno, iz nje izbijajo atome gradnike stene, kar vodi v vnašanje nečistoč v plazmo. Nečistoče so v plazmi neželene iz dveh poglavitnih razlogov: redčenja goriva in sevalnih izgub. Moč, ki jo plazma oddaja s sevanjem, je sorazmerna s kvadratom vrstnega števila atomov, ki jo sestavljajo ⁽³⁾. Plazma, ki je onesnažena s težjimi atomi, tako izgublja večji delež prejete toplote s sevanjem in je zato za isti učinek potrebno dovajati več energije oz. onesnažena plazma prej izgubi dovedeno energijo. V skrajnem primeru nečistoče povsem onemogočijo normalno delovanje reaktorja.

Manj izraziti, a prav tako pomembni problemi, ki jih povzročijo nečistoče v plazmi, so to, da delci nečistoč vplivajo na trke in tako spremenijo vedenje plazme, kar oteži nadzor nad eksperimenti. Nečistoče vplivajo tudi na električno upornost plazme, ki je ključnega pomena tako za magnetno omejevanje kot za ohmsko gretje.

Na tem mestu se v zgodbi prvič pojavi ogljik. Ugotovili so namreč, da če prekrijejo stene s tanko plastjo ogljika, to bistveno zmanjša vsebnost kovinskih ionov v plazmi. Edina preostala nečistoča je bila ogljik, katerega vrstno število je 6, tako da so bile tudi sevalne izgube bistveno manjše. Karbonizacijo zidov, tj. nanos tanke plasti a-C:H na steno tokamaka, so izvedli tako, da so v tokamaku ustvarili svetlečo razelektritev v mešanici helija in metana ⁽⁴⁾. Zaradi dobrih izkušenj z ogljikom so začeli celo nadomeščati kovinske komponente z grafitnimi. Kasneje so postopek nanašanja a-C:H nadgradili v boriranje, kjer so s svetlečo razelektritvijo v mešanici helija, metana in B₂H₆ (kasneje so uporabljali druge, manj nevarne prekursorje, kot so B(CD₃)₃, B₁₀H₁₄, C₂B₁₀H₁₂) ustvarjali a-C/B:H. Te tanke plasti so bile pri ščitenu plazme pred onesnaženjem s kovinskimi atomi prav tako učinkovite kot a-C:H, zaradi močne vezi med

borom in ogljikom pa se je močno zmanjšala tudi vsebnost ogljika v plazmi ^(5,6).

Z večanjem dosežene temperature plazme in predvsem z daljšanjem doseženega časa plazemskih pulzov pa je prišla do izraza druga lastnost ogljikovih materialov – odpornost proti visoki temperaturi in dobra toplotna prevodnost. Sprva grafit, nato pa kompozite iz ogljikovih vlaken (CFC) so uporabljali za gradnjo limitorjev in divertorjev notranjih sten, tj. mest, kjer je toplotna obremenitev stene največja. Kazalo je, kot da je CFC idealen material za tovrstno uporabo, sploh pa v slovitim, prihajajočem ITER-ju, a žal ni tako. Vodik je namreč zelo učinkovit pri jedkanju ogljika. Odjedkani ogljikovi atomi pridejo v plazmo, kasneje pa se naložijo drugod na stenah reaktorja in hkrati nase vežejo še vodikove atome, tako nastanejo amorfni ogljikovodikovi nanosi. Odvisno od mesta, kjer se nahajajo – in s tem izdatnosti stika s plazmo – imajo različne vsebnosti vodika. Jedkanje ogljika in posledična tvorba nanosov a-C:H je problematična z različnih stališč, začevši z zmanjšano trajnostno dobo ogljikovih komponent, največja težava pa je kopičenje tritija v tokamakih, kjer dejansko nastane fuzija (in se plazma ustvarja v zmesi D – T). Tritij je radioaktiven in z nalaganjem le-tega na stene reaktorja postane radioaktivnost samega reaktorja hitro prevelika za varno obratovanje ⁽⁷⁾. Za neprekinjeno obratovanje je torej treba iznajti dovolj učinkovit način odstanjevanja a-C:H.

Čeprav je problem zadrževanja tritija poznan že kakih 20 let, pa so se dejavnosti v smeri njegovega reševanja okrepile šele v zadnjih letih. Po eni strani je to razumljivo, saj v sedaj delujočih tokamakih ne uporabljajo tritija oz. ne dovolj pogosto, da bi njegovo zadrževanje povzročalo resne težave, po drugi strani pa bo brez rešitve ITER lahko nemoteno deloval le mesec dni. Končna rešitev problema je očitno še dokaj oddaljena, jasno pa je, da ne bo vsebovala zgolj ene metode, ampak bo treba poseči po različnih čistilnih tehnikah.

Eden izmed delov sestavljanke bi utegnili biti oksidacija sonanosov oziroma čiščenje a-C:H s kisikom. Zračenje in žganje tokamakov je že dolgo uveljavljena rešitev ⁽⁴⁾, pred leti pa so v tokamaku TEXTOR izvedli eksperiment, pri katerem so preučevali čiščenje s svetlečo razelektritvijo v mešanici kisika in helija ^(8,9). Eksperiment je bil deloma uspešen. S tem da so med razelektritvijo zaznali optična emisij-ska vrha CO in CO₂, so sicer dokazali, da nastane erozija ogljika v reaktorju, vendar pa je bil reaktor takoj po čiščenju neprimeren za normalno obratovanje in so morali izvajati še obdelavo sten (*wall conditioning*) s svetlečo razelektritvijo v heliju in vodiku. Kljub tej neprijetnosti pa bi si želeli avtorji članka med procesom čiščenja večje količine oz. koncen-

tracije kisika v reaktorju – večje, kot je možno zaradi narave svetleče razelektritve in razelektritve z ionsko ciklotronsko resonanco – saj je hitrost jedkanja očitno prenizka.

Na splošno je fuzijski svet glede tega vprašanja razdeljen na dva pola. Prvi zagovarja uporabo ogljikovih komponent v ITER-ju in posledično uporabo kisika za čiščenje a-C:H, drugi pa trdi, da je nevarnost oksidacije drugih komponent – predvsem berilija, ki je geter za kisik – prevelika in da bi bilo treba najti ustrezen nadomestek za ogljikove komponente.

1.2 Izkušnje plazemskega laboratorija IJS z ogljikovodiki

Nasprotno od fuzijskih strokovnjakov, ki se pretežno ukvarjajo z zelo vročimi vodikovimi plazmami, ima plazemski laboratorij odseka F4 Instituta "Jožef Stefan" bogate izkušnje s šibko ionizirano kisikovo plazmo in interakcijami le-te s trdnimi snovmi, sploh s polimeri, ki so tako kot a-C:H pretežno sestavljeni iz ogljika in vodika. Na tem mestu velja poudariti dve lastnosti: razmeroma visoke hitrosti jedkanja – do 20 nm/cm² ⁽¹⁰⁾ in visoko selektivnost jedkanja ^(11–13). Šibko ionizirano plazmo odlikuje predvsem visoka stopnja disociacije (tudi 100 %) pri razmeroma nizki stopnji ionizacije (10⁻⁴) in sobni temperaturi vseh plazemskih delcev, razen elektronov, katerih temperatura je okoli 4 eV. Ni vrag, da s takim virom prostih kisikovih atomov ne bi mogli odstraniti še amorfnih hidrogeniranih ogljikovih sonanosov. Na žalost pa naloga ni tako enostavna, kajti tokamaka ni mogoče kar tako razdreti in ga po kosih vstavljati v plazemske reaktorje Instituta "Jožef Stefan". Zato so se raziskovalci IJS odločili za nasproten način – naredili bodo prenosni vir šibko ionizirane kisikove plazme, ki jo bodo vpuščali v tokamake in tako čistili hidrogenizirane ogljikove obloge.

Preden se prične načrtovanje prenosnega vira, pa je treba temeljito preučiti parametre jedkanja sonanosov. Odvisno od parametrov razelektritve je lahko kisikova plazma precej agresivna in bi utegnili med odstanjevanjem sonanosov poškodovati tudi konstrukcijske elemente tokamaka (jedkanje grafitnih komponent, oksidacija kovin itd.), čemur pa se je seveda treba izogniti. Tako bo v plazemskem laboratoriju F4, IJS, potekala obsežna raziskava hitrosti jedkanja amorfnih hidrogeniziranih ogljikovih sonanosov s šibko ionizirano kisikovo plazmo. Cilj raziskave bo najti takšne razmere, pri katerih se a-C:H jedkajo zadovoljivo hitro, hkrati pa ne nastanejo bistvene poškodbe konstrukcijskih elementov. Ključni dejavniki v raziskavi bodo gostota toka kisikovih atomov na površino vzorcev, temperatura površine in vsebnost vodika v sonanosih.

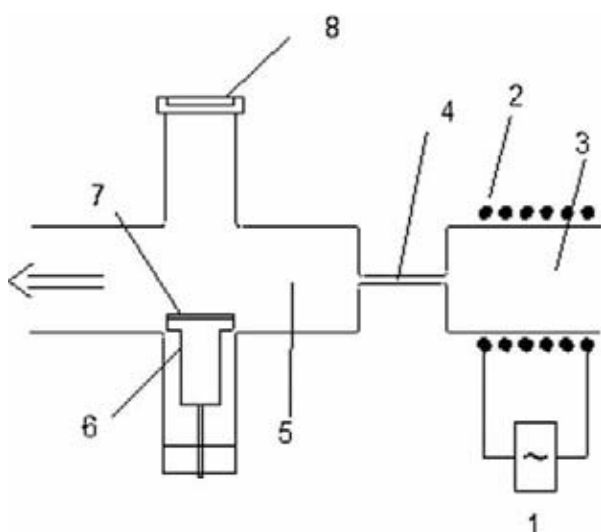
Za raziskavo bo tako potrebnih precej kvalitetnih vzorcev z različnimi in dobro definiranimi vsebnostmi vodika, česar pa ni mogoče pričakovati od vzorcev, ki pridejo iz tokamakov. Le-ti so plod dolgotrajnega, včasih tudi večletnega delovanja tokamaka in jih zato ni na razpolago v velikem številu, vsaj ne v dovolj velikem, da bi jih bilo dovolj za vse raziskovalne skupine, ki bi rade delale z njimi. Poleg tega so vzorci iz tokamakov, preprosto rečeno, takšni kakršni pač so, kar pomeni, da nimamo vpliva na vsebnost vodika, ki bo eden od predmetov raziskave.

Zato je bil odseku F3 Instituta "Jožef Stefan" dodeljen evropski projekt z naslovom *Synthesis and characterization of hydrogenated carbon deposits* (Sinteza in karakterizacija hidrogeniziranih ogljikovih depozitov). V okviru tega projekta bodo raziskovalci z odseka F3 razvili metode za laboratorijsko pripravljanje nanosov, ki bodo po sestavi kar se da blizu pravim vzorcem iz tokamakov, s čimer bodo tudi zadostili potrebam po vzorcih za raziskave odstranjevanja sonanosov.

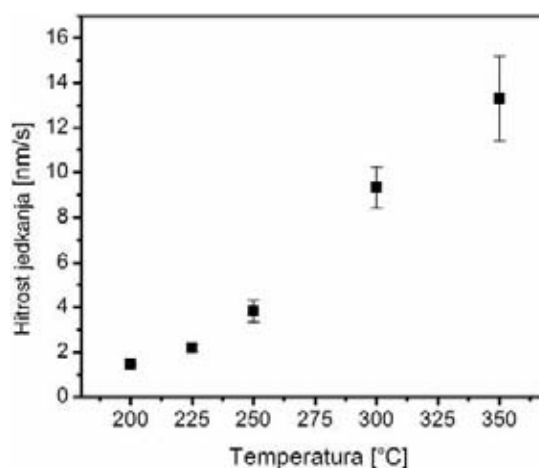
2 ODSTRANJEVANJE a-C:H

Hkrati z razvojem metode za pripravo nanosov na odseku F4 potekajo tudi priprave na raziskovanje odstranjevanja a-C:H. V laboratoriju za plazmo smo že izvedli uvodne eksperimente jedkanja amorfnih nanosov s kisikovimi atomi, pri čemer smo uporabili nanose iz čistega ogljika in raziskovali odvisnost hitrosti jedkanja od temperature površine. Pri tem smo uporabili eksperimentalno postavitve, kot jo prikazuje slika 1.

Vir kisikovih atomov je bila šibko ionizirana plazma, ki smo jo v čistem kisiku pri 75 Pa ustvarili z



Slika 1: Skica eksperimentalne postavitve: 1 – radiofrekvenčni generator, 2 – tuljava, 3 – razelektritvena komora, 4 – ločevalna cev, 5 – eksperimentalna komora, 6 – grelnik, 7 – vzorec, 8 – za IR prepustno okno. Puščica označuje smer črpanja.



Slika 2: Hitrosti jedkanja a-C v odvisnosti od temperature

induktivno sklopljenim radiofrekvenčnim generatorjem, čigar delovna frekvenca je 27,12 MHz, izstopna moč pa 200 W. Glavni del eksperimentalnega sistema je okrogla cev iz borosilikatnega stekla premera 36 mm, ki jo zožitev (6 mm) loči na razelektritveno in eksperimentalno komoro. Plazmo smo ustvarjali v razelektritveni komori, od koder jo je tok plina porinil proti eksperimentalni komori. Zaradi zožitve med obema komorama so od plazemskih delcev v eksperimentalno komoro prispeli le nevtralni atomi, drugi pa so se pri trkih ob steno na mestu zožitve rekombinirali ali relaksirali.

Vzorci smo postavili na grelnik oz. temperaturni stabilizator, katerega temperaturni razpon je od sobne temperature do približno 400 °C. S pirometrom smo med eksperimentom merili gostoto toplotnega toka, ki ga je izsevala površina vzorca. S tem smo lahko opazovali spremembo emisivnosti površine, ki jo povezujemo s pokritostjo površine z nanoseno snovjo, in tako lahko določili začetek in konec jedkanja. Slika 2 prikazuje na opisani način dobljene rezultate.

S slike 2 je razvidno, da je hitrost jedkanja močno odvisna od temperature površine. V razponu 150 °C se hitrost jedkanja spremeni za red velikosti. Ker je odpornost proti kemični eroziji pri večji vsebnosti vodika manjša ⁽¹⁴⁾, pričakujemo, da bodo pri istih temperaturah hitrosti jedkanja v z vodikom bolj bogatih a-C:H večja, kar bi pomenilo, da obstaja možnost dobre selektivnosti jedkanja, tj. jedkanja zgolj a-C:H brez hujših poškodb grafitnih konstrukcijskih elementov tokamaka.

3 SKLEP

Ogljik v tokamakih igra tako pozitivno kot negativno vlogo. Zaradi nizkega vrstnega števila ga uporabljajo za prevleke kovinskih sten, s čimer preprečijo vstop težkih atomov v plazmo, zaradi odličnih

toplotnih lastnosti pa ga uporabljajo za konstrukcijske elemente tistih delov stene, kjer pride do najmočnejšega stika s plazmo. Vendar pa so ogljikovi atomi zelo dovzetni za kemijsko erozijo zaradi vodikovih atomov. Tako odjedkani atomi se nato nalagajo nazaj na steno reaktorja in pri tem vežejo vodikove atome. V fuzijskih reaktorjih, kakršen bo ITER, to povzroči nabiranje tritija, zaradi česar postane reaktor po razmeroma kratkem času neuporaben zaradi povečane radioaktivnosti.

Na Institutu "Jožef Stefan" razvijamo tehnologijo za sprotno odstranjevanje amorfnih ogljikovih sonanosov (a-C:H) s prostimi kisikovimi atomi. Prva faza pri tej raziskavi je preučevanje dinamike jedkanja a-C:H v laboratoriju. Za to bodo potrebne velike količine vzorcev a-C:H, zaradi česar na Institutu hkratio poteka tudi razvoj tehnike za laboratorijsko proizvodnjo tankih plasti, ki bodo ekvivalentne a-C:H iz tokamakov.

Uvodne raziskave kažejo razmeroma dobre hitrosti jedkanja a-C in močno temperaturno občutljivost. Več bo znano, ko bo eksperiment ponovljen z vzorci z različnimi vsebnostmi vodika.

4 LITERATURA

- ¹R. C. Wolf, A Tokamak Reactor Based On Advanced Concepts, Poglavlje v predavanjih Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics, 2003
- ²Y. Gohar, J. N. Brooks, Transactions of the American Nuclear Society 38 (JUN): 232–233, 1981
- ³J. Winter, Plasma Phys. Control. Fusion 38 1503–1542, 1996
- ⁴J. Winter, J. Nucl. Mater. 145–147 131, 1987
- ⁵F. Waelbroeck, J. Winter, G. Esser et al, Plasma Phys. Control. Fusion 31 (2), 185–192, 1989
- ⁶J. Seggern, P. Wienhold, H. G. Esser et al, J. Nucl. Mater. 176–177 357, 1990
- ⁷G. Counsell, P. Coad, G. Grisola, C. Hopf, W. Jacob, A. Krischner, A. Kreter, A. Krieger, J. Likonen, V. Philipps, J. Roth, M. Rubel, E. Salanon, A. Semerok, FL Tabares, A. Widdowson and JET EFDA contributors, Plasma Physics and Controlled Fusion 48 (12B) (2006), B189-B199
- ⁸V. Philipps, G. Sergienko, A. Lyssoivan, H. G. Esser, M. Freisinger, H. Reimer and U. Samm, 32nd EPS Conference on Plasma Phys. Tarragona, 27 June – 1 July 2005 ECA Vol. 29C, P-1.024 (2005)
- ⁹V. Philipps, G. Sergienko, A. Lyssoivan, H. G. Esser, M. Freisinger, A. Kreter, U. Samm, Journal of Nuclear Materials 363–365 (2007), 929–932
- ¹⁰M. Mozetič, Vacuum, 71 (2003), 237–240
- ¹¹M. Kunaver, M. Klanjšek-Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, Dyes and Pigments, 57 (2003), 235–243
- ¹²M. Kunaver, M. Mozetič, M. Klanjšek-Gunde, Thin Solid Films 459 (2004), 115–117
- ¹³U. Cvelbar, M. Mozetič, M. Klanjšek Gunde, IEEE trans. plasma sci. 33(2005)2, 236–237
- ¹⁴U. Samm, Plasma-wall interaction in magnetically confined fusion plasmas, Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics, 2007

ORGANSKE MOLEKULE KOT KOROZIJSKI INHIBITORJI

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Hitrost korozijske reakcije je možno zmanjšati z uporabo nekaterih organskih snovi (korozijski inhibitorji), ki se adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo zaščitno plast. Uporaba korozijskih inhibitorjev je zelo prikladna, saj jih lahko vključimo v medij določenega industrijskega procesa in s tem zaščitimo kovino. Najpogostejše se uporabljajo molekule, ki imajo v svoji strukturi žveplov, dušikov ali kisikov atom, vendar je njihova slaba lastnost, da so pogosto toksične. Danes je poseben izziv iskanje primerne molekulske strukture, ki bi zagotavljala visoko stopnjo korozijske zaščite in bi bila okolju prijazna.

Organic molecules as corrosion inhibitors

ABSTRACT

Diminishing the corrosion rate is possible with the use of organic molecules (corrosion inhibitors), which adsorb on the metal surface and form a protective film. The use of corrosion inhibitors is very convenient, because we can incorporate them into the industrial process and thus protect the metal. Sulfur, nitrogen and oxygen containing molecules are the most effective inhibitors, however they are often toxic. Nowadays it is a big challenge to find appropriate molecular structure, which would ensure high level of corrosion protection and is environmentally friendly.

1 UVOD

Kontrola in zaščita pred korozijo je predmet številnih tehnoloških in ekonomskih problemov. Že dolgo je znano, da dodatek določenih organskih snovi raztopinam, ki so korozivni medij za kovine, zmanjša hitrost korozivnega propadanja.

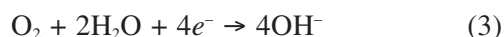
Pri koroziji imamo vedno opravka z dvema reakcijama, z anodno in s katodno (korozijski par), in pri tem ne gre za oksidacijo in redukcijo iste elektroaktivne vrste. Torej, korozijski proces ne pomeni ravnotežnega stanja, ampak stacionarno stanje. Hitrost anodnega raztapljanja kovine mora biti vedno enaka, vendar v nasprotni smeri, kot je hitrost katodne reakcije (in nasprotno). Tako bo ena izmed reakcij tista, ki bo določala hitrost (*angl.* rate-determining step). Torej dobimo pri koroziji, ki je elektrokemijski sistem, nek korozijski tok j_{kor} , ki teče med anodnimi in katodnimi mesti na kovini in je merilo za hitrost kovinskega propadanja. Prav tako pa se na kovini, ki je potopljena v raztopino, vzpostavi korozijski potencial (E_{kor}). E_{kor} je narava določenega sistema, ki je odvisen od kovine in medija.

Anodna reakcija pri koroziji je vedno raztapljanje kovine. Katodna reakcija korozijskega para pa je lahko teoretično vsaka reakcija, katere ravnotežni potencial je bolj pozitiven od potenciala za raztapljanje kovine. Pravzaprav se reducira elektronsko-akceptorska elektroaktivna vrsta, ki je v elektrolitu, v

katerem kovina korodira. V vodnih raztopinah so ioni H_3O^+ in raztopljen kisik, katerih redukcija je pogosto katodna reakcija korozijskega para. V kislih raztopinah poteka katodna reakcija po reakcijah (1) in (2):



v alkalnih raztopinah pa po reakciji (3):



Večina snovi, ki imajo sposobnost zaustaviti korozijo, so pogosto kompleksne organske spojine. O korozijskem inhibitorju govorimo takrat, kadar se molekula adsorbira na kovinsko površino. Znano je, da je adsorpcija organskih molekul na kovino (ali oksidno plast na kovini) maksimalna pri pzc-potencialu (*angl.* pzc – potential of zero charge). Iz tega bi lahko sklepali, da je inhibitor učinkovit le takrat, kadar je pzc-potencial blizu korozijskega. Tako je pred študijo učinkovitosti inhibitorja smiselno preveriti stopnjo pokritosti θ v odvisnosti od potenciala E , ki je blizu E_{kor} . Idealni korozijski inhibitor bi imel torej maksimum na krivulji $\theta - E$ pri korozijskem potencialu. Merjenje krivulj $\theta - E$ je mogoče s tehnikami, kot sta elipsometrija in infrardeča spektroskopija, sklopljenima s potenciostatom za vzpostavljanje zelenega potenciala. Na podlagi teh krivulj je bilo ugotovljeno, da imajo nekatere aromatske organske molekule široko potencialno področje (več kot 1 V), kjer je stopnja adsorpcije zelo visoka ⁽¹⁾.

Naslednja pomembna stvar pri študiju delovanja inhibitorjev je opredelitev hitrosti določujoče reakcije korozijskega para. S tem dobimo informacijo, ali mora inhibitor vplivati na anodno ali katodno reakcijo. Na primer če imamo opravka z anodnim inhibitorjem, to pomeni, da je pred dodatkom inhibitorja anodna reakcija določala hitrost korozivnega propadanja.

Učinkovitost posameznega inhibitorja je odvisna od moči vezi inhibitor-kovina. Preden pa se inhibitor v vodnih raztopinah veže na površino, mora najprej odstraniti določeno število molekul adsorbirane vode. Ta mehanizem si lahko predstavljamo, kot to prikazuje enačba (4):



Najpogostejše uporabljeni inhibitorji so aromati, alifatske nenasičene spojine (npr. acetileni), aliciklične molekule (npr. piroli), aromatski heterocikli in molekule, ki vsebujejo žveplov (npr. tiourea) ali dušikov atom (npr. triazoli). Boljše inhibicijske lastnosti

imajo molekule, ki vsebujejo stranske skupine z visokim dipolnim momentom, ali molekule z dolgo stransko verigo (do 11 atomov C). Med inhibitorji pogosto najdemo tudi molekule, ki imajo sposobnost donirati prosti elektronski par. S teoretskega stališča so dobri inhibitorji molekule, ki imajo energijo najvišje zasedene molekulске orbitale (HOMO) na primerljivem nivoju, kot je energija najnižje nezasedene molekulске orbitale (LUMO) kovine. Dober inhibitor ni nujno molekula z vsemi naštetimi lastnostmi, vendar mora imeti vsaj eno od teh.

Organske molekule se na kovinsko površino pogosto vežejo preko donorsko-akceptorskih interakcij (π - ali n-elektroni molekule s praznimi d-orbitalami kovine). Pri vezavi je prav tako lahko pomemben vpliv aromatskega značaja. Znano je, da so aromatski triazoli zaradi resonančne stabilizacije benzenovega obroča bolj učinkoviti kot nearomatski. Na vezavo pa lahko vpliva tudi medij, kot so kloridni ioni, ki se močno adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo orientirane dipole ter ustvarijo negativno nabito kovinsko površino. V tem primeru so lahko kot korozijski inhibitorji učinkovite pozitivno nabite organske molekule.

Inhibicijska učinkovitost določene organske snovi pa je seveda odvisna tudi od koncentracije in od topnosti (za slabo topne snovi). Pri topnosti po navadi velja, da je tendenca za adsorpcijo večja, kadar je molekula slabo topna. Za uporabo določenega inhibitorja je zelo pomembno določiti koncentracijo inhibitorja, pri kateri dosežemo nasičenje kovinske površine. S tem lahko zmanjšamo predoziranje nekega industrijskega sistema, zmanjšamo stroške in onesnaževanje okolja. Pogosto je to koncentracijsko področje od 10^{-6} M do 10^{-3} M.

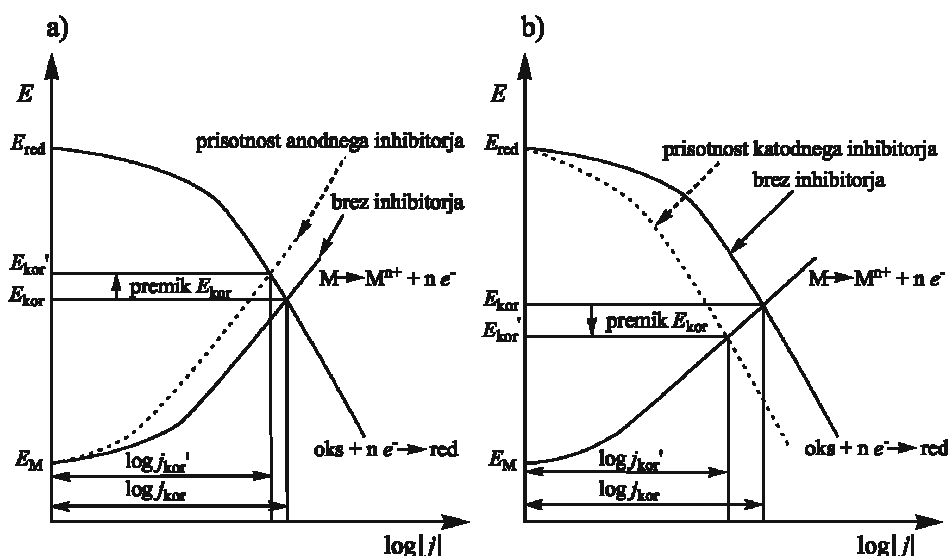
2 TIPI INHIBITORJEV

Organske molekule, ki so korozijski inhibitorji, se lahko na kovino adsorbirajo in tvorijo zaščitno plast, tvorijo oborino ali promovirajo tvorbo pasivne plasti. Opredelimo jih lahko glede na vpliv na vrsto elektrokemijske reakcije (na anodno ali katodno) in glede na način vezave ter vnosa (obarljalni ali hlapni inhibitorji).

Na sliki 1 je prikazana superpozicija anodne in katodne reakcije korozijskega para (t. i. Evansov diagram). Vidimo, da za krivuljo, ki pomeni raztapljanje kovine ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) pri potencialu višjem od E_M (ravnotežni potencial za kovino), tok naraste – anodni tok. Pri krivulji, ki pomeni redukcijo elektron-akceptorske vrste, pa tok narašča, kadar gremo s potencialom pod E_{red} (ravnotežni potencial za oks + $n e^- \rightarrow red$) – katodni tok. Prekinjene črte na sliki predstavljajo anodno in katodno reakcijo v prisotnosti inhibitorja.

Anodni inhibitorji delujejo tako, da se vežejo na anodna mesta kovinske površine. Na diagramu $E - \log |j|$ (slika 1a) opazimo, da pride pri dodatku anodnega inhibitorja do premika anodne polarizacijske krivulje k bolj pozitivnim potencialom (včasih pa tudi le manjši vpliv na katodno polarizacijsko krivuljo). Kot rezultat dobimo višji E_{kor} in nižjo korozijsko hitrost (saj je gostota korozijskega toka j_{kor} manjša). Premik potenciala proti bolj pozitivnim vrednostim pogosto promovira nastanek pasivnih plasti. Pri tem tipu inhibitorja je posebej nevarno, kadar je koncentracija prenizka in ostanejo določena mesta nezaščitena. Ker lahko pri tem nastane povečana hitrost lokalne korozije, je zelo pomembno, da se pogosto preverja kritična koncentracija inhibitorja v tej raztopini.

Katodni inhibitorji vplivajo na korozijski proces tako, da zmanjšajo hitrost katodne reakcije korozij-



Slika 1: Evansovi diagrami za korozijski par a) v prisotnosti anodnega inhibitorja in b) v prisotnosti katodnega inhibitorja

skega para. Na diagramu $E - \log |j|$ (slika 1b) opazimo, da nastane pri dodatku katodnega inhibitorja premik katodne polarizacijske krivulje k bolj negativnim potencialom. Vrednosti za E_{kor} in j_{kor} so v inhibirani raztopini prav tako kot v prejšnjem primeru nižje. Najpogosteje tvorijo oborino na katodnih mestih ali vplivajo na reakcijo izločanja vodika (primer uporabe dimetilsulfoksida). Ena izmed možnosti je tudi zmanjšanje količine reducirajoče vrste v raztopini (na primer če pomeni redukcija kisika reakcijo, ki določa hitrost, bo dodatek hidrazina zmanjšal koncentracijo raztopljenega kisika in upočasnil korozijsko hitrost).

Pogosto pa tudi inhibitorji vplivajo na obe, anodno in katodno reakcijo korozijskega para. Takrat jih imenujemo inhibitorji mešanega tipa (*angl.* mixed type inhibitors). Tak primer je benzotriazol v šibko kislem kloridnem mediju ⁽²⁾.

Obarjalni inhibitorji delujejo tako, da tvorijo plast na kovini z nastankom močnih vezi inhibitor-kovina in pomenijo fizično pregrado za mobilnost ionskih vrst med anodnimi in katodnimi mesti. Tako se z zmanjšanjem prevodnosti korozijska hitrost upočasni. Pogosto so ta tip inhibitorja amini in sulfonati.

Hlapni korozijski inhibitorji (*angl.* volatile or vapor phase inhibitors) so snovi, ki jih je možno nanašati na določeno kovino z naparevanjem. Primer uporabe tega tipa inhibitorja je brizganje pare, ki vsebuje organske molekule, neposredno v industrijski sistem. Tako je (v primerjavi z drugimi tipi inhibitorjev) vnos zelo olajšan. Seveda pa je zahteva, da so organske molekule hlapne in pri povišani temperaturi tudi stabilne.

3 ŠTUDIJA S SIMULACIJSKIMI METODAMI

Z razvojem računalnikov imamo danes nove možnosti. S kvantnomehanskimi simulacijami lahko predvidimo vezavo molekul na določeno površino glede na njihovo strukturo in fizikalno-kemijske lastnosti. Pri *ab initio* izračunih pa smo na žalost zaradi trenutne nezmogljivosti računalnikov omejeni na študije majhnih molekul v razmeroma preprostih sistemih. Je pa lahko modeliranje zelo uporabno kot komplementarna študija eksperimentalnim tehnikam, ko pri računanju uporabljamo izmerjene podatke. Tako je možno načrtovati nove potencialne korozijske inhibitorje.

Znano je, da se proton reducira in ostane vezan na kovino kot en sam atom. Da dobimo molekulo H_2 , se morata desorbirati in povezati dva vodikova atoma. Kutej in sodelavci ⁽³⁾ so z uporabo simulacijskih metod študirali vpliv dimetilsulfoksida (DMSO) za korozijsko zaščito železa. Ugotovili so, da je izločanje vodika reakcija, ki določa hitrost, zato mora izbrani inhibitor upočasniti katodno reakcijo. Za simulacijsko

študijo so izbrali površino 96 atomov Fe na kateri je možno opazovati spremembe atomov H. Na izbranem primeru so ugotovili, da adsorbirani DMSO odteguje elektrone iz Fe in s tem povečuje moč vezave atomov H. Tako zmanjšuje izločanje vodika in s tem raztapljanje kovine, ki je anodna reakcija korozijskega procesa.

Danes je poseben izziv študiranje povezave že znanih eksperimentalnih podatkov o učinkovitosti posameznih inhibitorjev z njihovimi molekulskimi lastnostmi. Tako bi bilo možno ustvariti učen graf potencialnih inhibitorjev, s katerim bi lahko z izbiro molekul predvideli njihovo učinkovitost v določenem sistemu. Ta način bi pomenil velik napredek na tem področju, vendar kot kaže danes, so eksperimentalne tehnike še vedno bolj zanesljive.

4 METODE ZA PREIZKUŠANJE UČINKOVITOSTI KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Pri izbiri ustreznega inhibitorja iz množice potencialnih molekul je potrebna najprej izvedba preprostih preizkusov za ugotavljanje neustreznih kandidatov, ki se jih za nadaljnje preizkušanje izloči. Izbira inhibitorja poteka najprej glede na njegove fizikalne lastnosti. Pri tem si je pomembno odgovoriti na vprašanja, kot so: Ali molekula razpade po določenem času ali pri določeni temperaturi? Je topnost pomembna? Ali mora biti inhibitor prisoten kot tekočina ali trdna snov? Sta temperaturi tališča in vrelišča pomembni lastnosti? Mora biti kompatibilen z drugimi snovmi v sistemu? Ko si odgovorimo na ta vprašanja za izbran preiskovani sistem, lahko že pred preizkusom izločimo nekatere kandidate.

4.1 Izbira materiala

Zelo pomembno je določiti izvedbo eksperimentov, ki bodo najboljše izražali realen sistem. Za preiskovani vzorec je pomembno, da je iz enakega materiala, kot je kovina izbranega sistema. Majhne spremembe v kemijski sestavi kovine lahko prispevajo k velikim razlikam v učinkovitosti inhibitorja. Tako ne moremo določeni molekuli pripisati isto inhibicijsko sposobnost za neko vrsto zlitine (na primer za različna jekla). Korelacijo pa lahko najdemo pri določeni vrsti kovine, kjer gre le za razlike v razporeditvi atomov (na primer za različne kristalne strukture – velikost celice in orientacija).

Prav tako je pomembno, da je površina vzorca primerljiva preiskovanemu sistemu. Čiščenje vzorca mora biti zelo natančno načrtovano in ne preveč intenzivno (razen v posebnih primerih). Po navadi samo odstranimo organske kontaminante s površine (ultrazvočna kopel, elektroliza v alkalni kopeli).

4.2 Določanje korozijske hitrosti

Korozijsko hitrost se podaja v enotah milimeter na leto (v ZDA uporabljajo enoto mpy – *angl.* mils per year, 1 mil je 0,0254 mm). Inhibicijska učinkovitost IU (*angl.* IE – inhibition efficiency) se določi tako, da izmerimo korozijsko hitrost v prisotnosti in odsotnosti inhibitorja in jo izrazimo v odstotkih, kot to prikazuje enačba (5).

$$IU = \frac{\text{hitrost}_{(\text{neinhibirana raztopina})} - \text{hitrost}_{(\text{inhibirana raztopina})}}{\text{hitrost}_{(\text{neinhibirana raztopina})}} \cdot 100 \quad (5)$$

Tako lahko primerjamo učinkovitosti različnih inhibitorjev.

Določene snovi lahko kot inhibitorje uporabljamo kontinuirno (vedno konstantna in točno določena koncentracija inhibitorja) ali nekontinuirno, kjer se tvori bolj ali manj trajna zaščitna plast, katere lastnosti kasneje preverjamo v neinhibiranih korozivnih medijih (*angl.* film persistency test).

Pri nekontinuirnem preizkusu je kovina najprej izpostavljena določen čas raztopini, ki vsebuje inhibitor. Po tvorbi zaščitne plasti na kovinski površini se vzorec prenese v raztopino brez inhibitorja. Na primer pri tem tipičnem preizkusu bomo kovino za eno uro potopili v raztopino z masno koncentracijo inhibitorja 0,1 %. Po eni uri bomo kovino vzeli iz raztopine in jo zelo dobro sprali (npr. z deionizirano vodo) ter jo kasneje potopili v izbrani korozivni medij in merili korozijsko hitrost. Ta preizkus je uporaben za ugotavljanje lastnosti tvorjene plasti inhibitorja, ki je sposobna zaščititi kovino.

Hitrost korozije je možno meriti na tri načine. Pri prvem merimo izgubo mase kovine po določenem času izpostave korozivnemu mediju, pri drugem merimo koncentracijo sproščenih produktov, tretji način pa so elektrokemijske meritve. Prvi dve metodi sta direktni (dobimo takojšna informacija o hitrosti korozijske reakcije), pri tretji pa potrebujemo za razlago rezultatov predhodno izdelan model. Pogosto se študira stopnja korozije s primerjavo vseh treh metod. Za boljše razumevanje o dejanski situaciji na površini kovine pa vse omenjene metode dopolnjujejo še nekatere spektroskopske tehnike (XPS, SEM, EDXS, IR, Raman, optična mikroskopija).

4.3 Metoda z izgubo mase

Pri tej metodi (*angl.* weight loss method) se izgubo mase določi gravimetrično. Ta preizkus lahko izvedemo pri dinamičnih ali stacionarnih razmerah. Čeprav je za industrijsko uporabo prvi način bolj uporaben, se v laboratoriju zaradi komplikacij pri izvedbi in zaradi potrebnih aparatov ne uporablja zelo pogosto.

Pred izvedbo preizkusa je treba površino vzorca na primeren način očistiti. Za čiščenje kovinske površine obstajajo postopki, ki jih lahko najdemo v knjigi standardov ASTM. Primerno pripravljene vzorce nato stehamo (vsaj na 0,1 mg natančno) in potopimo v zatesnjeno posodo, kjer je korozivni medij v prisotnosti in odsotnosti inhibitorja. Volumen raztopine mora biti vsaj 20-krat večji (v mL) kot je površina vzorca (v cm²), da se izognemo nasičenju raztopine s korozijskimi produkti. Po določenem času izpostave kovine vzorec speremo in očistimo korozijske produkte. Pri tem je potrebna previdnost, da pri čiščenju ne odstranimo tudi kaj nekorodirane kovine. Po čiščenju vzorec ponovno stehamo in določimo razliko mase Δm (v g) ter iz enačbe (6) izračunamo korozijsko hitrost.

$$\text{Korozijska hitrost [mm/leto]} = \frac{10\Delta m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (6)$$

Gostota je ρ (v g/cm³), A je površina kovine pred preizkusom (v cm²) in t je čas izpostave v letih. Pri tem testu so potrebne vsaj tri meritve, da lahko določimo standardno deviacijo. Visoka vrednost za standardno deviacijo v tem primeru ni nujno merilo, da imamo pri eksperimentu opraviti z ubežniki, ampak je lahko tudi pokazatelj, da je prevladujoči tip korozije lokalna korozija.

4.4 Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode, ki se uporabljajo pri študiju inhibitorjev, so enake tehnikam za preiskovanje korozije v neinhibiranem mediju. Ta način preizkušanja ima prednost v tem, da lahko pridobimo zanesljive podatke zelo hitro (v nekaj minutah). Z uporabo teh metod lahko študiramo tudi mehanizem vezave inhibitorja na kovino. Prav tako lahko z elektrokemijskimi metodami določimo, za katero vrsto inhibitorja gre (anodni ali katodni), kar je za industrijsko uporabo zelo pomembno. Za razlago rezultatov potrebujemo izdelan model, kar pa danes ni problem, saj je bila večina tehnik odkrita že pred približno 100 leti ⁽⁴⁾ in imajo skoraj vse zelo dobro izdelano teoretično ozadje ^(5,6). Edina omejitev za uporabo teh metod pa je električna prevodnost medija, kot je na primer slana voda. Meritev tako ne moremo izvajati v neprevodnih medijih, kot je voda z nizko vsebnostjo soli, ali v ogljikovodikovih topilih.

Osnovne študije učinkovitosti inhibitorjev po navadi izvajamo s klasičnimi elektrokemijskimi metodami, kot so meritve linearne polarizacijske upornosti, Taflovih in potenciodinamskih krivulj. Te metode pa dopolnjujejo še ciklična voltametrika, kronopotencimetrija in kronoamperometrija. Za bolj poglobljen študij uporabljamo elektrokemijsko impe-

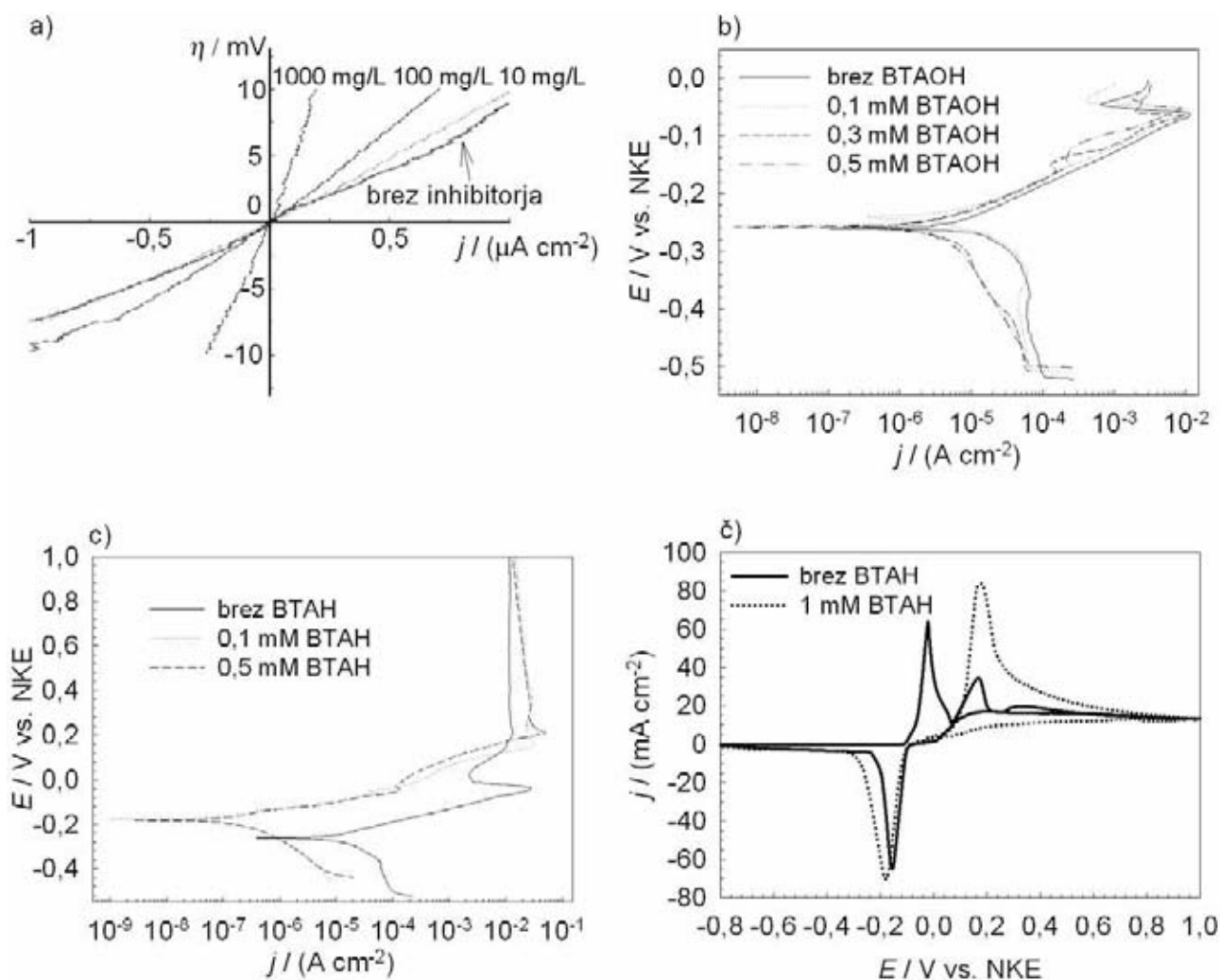
dančno spektroskopijo, meritev elektrokemijskega šuma in elektrokemijsko kremenovo nanotehtnico. Pri pridobivanju zanesljivih podatkov pa moramo tudi pri vseh teh elektrokemijskih metodah izvajati ponovitve eksperimentov.

Kot primeri so nadalje navedene uporabe klasičnih elektrokemijskih metod in ciklične voltametrije. Meritve polarizacijske upornosti (imenovane tudi korozijska upornost) izvajamo na zelo majhnem potencialnem področju okrog E_{kor} (po navadi je prenapetost ± 10 mV), zato je ta metoda bolj ali manj nedestruktivna do kovine. Kot že samo ime pove, dobimo iz naklona krivulje E v odvisnosti od gostote toka j pri E_{kor} (oziroma pri $j = 0$) podatke o polarizacijski upornosti $R_p/(\Omega \text{ cm}^2)$. Vrednost R_p je merilo za upornost kovine, da odda elektron elektroaktivni vrsti v raztopini. Pri dodatku inhibitorja kovino na določen način zaščitimo in posledično dobimo višjo vrednost za R_p v primerjavi z neinhibirano raztopino. Tako lahko po enačbi (7) izračunamo inhibicijsko učinkovitost določene organske molekule.

$$IU = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor}) - R_p(\text{brez inhibitorja})}{R_p(\text{prisoten inhibitor})} \cdot 100 \quad (7)$$

Pri primerjavi enačb (5) in (7) lahko opazimo zamenjavo za inhibirano in neinhibirano raztopino, ker vemo, da je hitrost korozijske reakcije obratno sorazmerna s korozijsko upornostjo. Treba je poudariti, da je ta metoda primerna samo za študij inhibicije enakomerne korozije (*angl.* uniform corrosion), in za nobeno vrsto lokalne korozije.

Primer uporabe prikazuje slika 2a, kjer je 3-odstotni raztopini NaCl dodana 10, 100 ali 1000 mg/L masna koncentracija polietilenimina, ki je korozijski inhibitor za nerjavno jeklo (ASTM 420). Meritve so bile izvedene po enourni stabilizaciji elektrode pri E_{kor} . Opazimo lahko, da je naklon v primeru dodatka inhibitorja večji, kar pomeni da izbrani inhibitor zaščiti kovino pred enakomerno korozijo. Pri uporabi koncentracije 1000 mg/L je tako izmerjena inhibicijska učinkovitost več kot 90-odstotna.



Slika 2: Primeri uporabe elektrokemijskih metod za študij inhibicijske učinkovitosti: a) linearna polarizacijska upornost, b) Taflove krivulje c) potenciodinamske krivulje in d) ciklična voltametrija

Na sliki 2b so prikazane Taflove krivulje za Cu v 3-odstotni raztopini NaCl brez dodatka inhibitorja in z dodatkom inhibitorja 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH) v koncentraciji 0,1 mM, 0,3 mM in 0,5 mM. Krivulje so bile prav tako izmerjene po enourni stabilizaciji elektrode pri E_{kor} . Te meritve se izvajajo na širšem potencialnem področju (± 250 mV vs. E_{kor}). V katodnem delu (pod E_{kor}) pri dodatku 0,3 mM in 0,5 mM koncentracije inhibitorja nastane sprememba naklona krivulje, medtem ko dodatek 0,1 mM koncentracije nima velikega vpliva. V primeru neinhibirane raztopine in pri dodatku 0,1 mM koncentracije BTAOH opazimo na potencialnem področju pod 0,4 V, da je gostota toka skoraj neodvisna od potenciala. To lahko pripišemo difuzno kontrolirani katodni reakciji. V anodnem delu krivulje (nad E_{kor}) izbrani inhibitor nima velikega vpliva. Prav tako dodatek BTAOH bistveno ne premakne vrednosti E_{kor} . Ker tega premika ne opazimo, lahko iz Taflovih krivulj samo domnevamo, da je BTAOH pri koncentraciji, višji od 0,3 mM, in tem mediju inhibitor katodnega tipa, vendar pa tega ne moremo z gotovostjo trditi. Ta inhibitor je torej lahko učinkovit le v primeru, kadar je katodna reakcija tista, ki določa hitrost.

Primer uporabe potenciodinamskih krivulj, ki se izvajajo na širšem potencialnem področju kot prejšnja dva primera, prikazuje slika 2c. V tem primeru je kot korozijski inhibitor za baker v 3-odstotni raztopini NaCl uporabljen benzotriazol (BTAH). S slike je razvidno, da dodatek 0,1 mM in 0,5 mM koncentracije BTAH pomembno zmanjša gostoto katodnega toka in pomakne E_{kor} za približno 80 mV proti bolj pozitivnim potencialom. Še večji vpliv pa opazimo v anodnem delu polarizacijske krivulje (aktivno raztapljanje), kjer se gostota anodnega toka zmanjša približno za tri dekade. Opazimo tudi, da ima dodatek 0,1 mM in 0,5 mM koncentracije BTAH podobno učinkovitost. Iz tega lahko sklepamo, da je BTAH zelo učinkovit inhibitor mešanega tipa, pri katerem prevladuje inhibicija anodne reakcije že pri manjših koncentracijah.

Na sliki 2č sta prikazana ciklična voltamograma za baker v 3-odstotni raztopini NaCl v odsotnosti in prisotnosti 1 mM koncentracije BTAH. To je primer hitrih preizkusov (*angl.* short-time tests), kjer izvedemo eksperiment takoj po potopitvi elektrode v izbran korozijski medij. Za baker v kloridnem mediju je značilno, da pri določenem potencialu oksidira do CuCl (vrh A₁). Nastali CuCl reagira s Cl⁻ in tvori CuCl₂⁻, ki kasneje elektrokemijsko oksidira do Cu²⁺ (vrh A₂). V katodnem delu pa je izražen samo en vrh K₁, ki ustreza redukciji CuCl do kovine. Tako v neinhibirani raztopini opazimo dobro izražena oba anodna in en katodni vrh. Pri dodatku 1 mM koncentracije BTAH se vrh A₁ pomembno zmanjša, vrh

A₂ pa se malo poveča. Zmanjšanje prvega anodnega vrha nastane najverjetneje zaradi predhodne tvorbe Cu-BTA-kompleksa, ki zaščiti Cu pred oksidacijo do Cu⁺, vendar pa pri tej koncentraciji ni učinkovit pri zaviranju oksidacije do Cu²⁺. Iz teh voltamogramov lahko sklepamo, da dodatek 1 mM koncentracije vodi do hitre inhibicije prve stopnje oksidacije bakra, najverjetneje zaradi tvorbe Cu(I)-BTA-kompleksa.

5 PRIMERI UPORABE ORGANSKIH KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Inhibitorji se po navadi uporabljajo v zaprtih sistemih, kjer je možno kontrolirati koncentracijo uporabljene substance. V sistemih, kjer so prisotne različne kovine, je potrebna previdnost, saj ima lahko organske molekule za določeno kovino visoko inhibicijsko lastnost, za druge kovine pa so lahko promotorji korozije.

Zelo pomemben primer uporabe je črpanje nafte v Severnem morju, ki se nahaja globoko pod oceanskim dnem. Kadar se nahajališče nafte na določeni globini morskega dna izčrpa, je nafto mogoče pridobiti samo še na večji globini, kar pomeni, da je treba na nek način odstraniti debelo kamninsko plast. Ker vrtanje na tej globini ni mogoče, je najlažje to plast preprosto raztopiti v HCl pri temperaturi blizu vrelišča. Za izdelavo črpalnih cevi se uporablja material iz jekla, ki pa pri povišani temperaturi, povišanem pritisku, nizkem pH in prisotnosti kloridnih ionov zelo hitro korodira. Za ta primer je treba uporabiti primeren korozijski inhibitor (na primer 1-oktin-3-ol⁽⁷⁾), ki zaustavi korozijski proces in omogoči nemoteno delovanje. Pri tem pa naletimo na problem, ker se velike količine organskega inhibitorja sproščajo v morje, kar pa zaradi pogoste toksičnosti izbranih molekul ogroža okolje. Zato je danes zelo velik interes odkriti organsko substanco, ki je učinkovita in tudi okolju prijazna.

Kislinsko čiščenje kovinskih površin se pogosto uporablja za odstranjevanje določenih plasti, ki so nastale v industrijskem procesu⁽⁸⁾ – dekapiranje (*angl.* pickling). Pri tem pa naletimo na težavo, da se po jedkanju onesnažene kovinske površine začne raztapljati tudi matična kovina, kar pa je za nadaljnjo uporabo skrajno nezaželen proces. Z dodatkom ustreznega inhibitorja, ki se selektivno veže na določeno kovino in jo po jedkanju zaščiti, se lahko tej težavi izognemo. Izbira primerne inhibitorja je seveda najbolj odvisna od vrste kovine, vplivajo pa tudi vrsta kisline, njena koncentracija, temperatura in hitrost pretoka raztopine (za pretočne sisteme). Prav tako pa moramo upoštevati vpliv raztopljenih anorganskih in organskih snovi, ki so posledica predhodnega industrijskega procesa. Inhibitorji, ki se

uporabljajo pri tem industrijskem problemu, pa morajo imeti še eno pomembno lastnost. Ker je pH zelo nizek, naletimo pri tem na problem izločanja in penetriranja vodika v kovino. Tako je lahko za določen inhibitor zelo nevarno, da preizkušamo samo njegovo inhibicijsko učinkovitost za raztapljanje kovine, ker med tema dvema procesoma ni povezave.

Najpogosteje se za kislinsko čiščenje železa in jekla uporablja HCl. Za to uporabo so kot korozijski inhibitorji najbolj učinkovite dušikove spojine, kot so alkilni in arilni amini, nasičene in nenasičene dušikove ciklične molekule, ketoni (cikloheksanon), etoksilirani amini, nitrili, aldoksimi, ketoksini in derivati imidazolina. Za baker in medenino so v HCl učinkovite žveplove spojine (tiourea in njeni derivati), benzimidazoli in 2-merkaptobenzotiazol. Pri aluminiju obstaja pravilo, da imajo inhibicijsko lastnost enake molekule, kot se uporabljajo pri jeklu, vendar so manj učinkovite. V tem mediju je zelo težko zaščititi cink. Nikelj je v neoksidirajoči kislini relativno dobro odporen proti koroziji. Kadar pa je uporaba inhibitorja potrebna, so najbolj učinkoviti tiourea in njeni derivati. Za titan pa se v solni kislini uporabljajo nitro-aromske spojine (nitrobenzen, trinitrobenzojska kislina, pikrinska kislina) in fenilarzenova kislina.

6 SKLEP

Korozijski inhibitorji so kemijske snovi, ki v majhnih količinah ustavijo ali upočasnijo korozijo na

kovinah in zlitinah. Delujejo tako, da se adsorbirajo na kovinsko površino in upočasnijo anodno ali katodno reakcijo korozijskega para, lahko pa tudi upočasnijo obe hkrati. Z uporabo korozijskih inhibitorjev se pomembno zmanjšajo stroški za popravila in zamenjave opreme. Prednost tega načina je, da jih lahko neposredno vključimo v industrijski proces brez ustavitve delovanja nekega procesa. Slabost korozijskih inhibitorjev pa je njihova neuniverzalnost (če deluje za eno vrsto kovine, ni nujno da bo deloval tudi na drugi). Zato je potrebna skrbna izbira korozivnega medija, kovine ali zlitine, saj se lahko že pri majhni spremembi sistem obnaša popolnoma drugače.

6 LITERATURA

- ¹J. O'M. Bockris, T. Jeng, *J. Electroanal. Chem.*, **330** (1992), 541–581
- ²M. Finšgar, Diplomsko delo, Ljubljana, 2006
- ³P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir, J. Macak, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 829–834
- ⁴J. Tafel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **50** (1905), 641–712
- ⁵J. A. V. Butler, *Transactions Faraday Society*, **19** (1924), 729–733
- ⁶T. Erdy-Gruz, M. Volmer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **150** (1930), 203
- ⁷V. Jovancicevic, B. Yang, J. O'M Bockris, *Electrochim. Acta*, **32** (1987), 1557–1559
- ⁸G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, **19** (1984), 165–176

DOLOČANJE KONCENTRACIJSKIH PROFILOV IN DIFUZIJSKIH PARAMETROV V TANKOPLASTNIH STRUKTURAH S PROFILNO ANALIZO IN MODELOM MRI

Matjaž Panjan, Anton Zalar, Janez Kovač, Miha Čekada, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Koncentracijske profile tankih plasti določamo z metodami za površinsko analizo, kot sta npr. spektroskopija Augerjevih elektronov ali rentgenska fotoelektronska spektroskopija v kombinaciji z ionskim jedkanjem vzorcev. Natančnost teh metod je vedno omejena z globinsko ločljivostjo, zato so izmerjeni koncentracijski profili le približki dejanskih profilov. Natančnejše koncentracijske profile lahko določimo z modeli, pri katerih upoštevamo prispevke, ki vplivajo na globinsko ločljivost. V članku je predstavljen Hofmannov model MRI, ki upošteva tri glavne prispevke h globinski ločljivosti: mešanje atomov zaradi ionskega jedkanja (M), hrapavost površine (R) in izstopno globino elektronov (I). Z modelom MRI lahko na osnovi izmerjenih profilov natančno rekonstruiramo dejanske koncentracijske profile, poleg tega model omogoča tudi študij difuzije v tankih plasteh nanometrskih dimenzij. Iz izmerjenih koncentracijskih profilov toplotno obdelanih struktur lahko izračunamo difuzijsko konstanto in aktivacijsko energijo. V članku so opisani postopki za rekonstrukcijo koncentracijskih profilov in izračun difuzijskih parametrov za toplotno obdelano večplastno strukturo (Cr/Fe) $\times$ 3.

Determination of concentration profiles and diffusion parameters in thin film structures using profile analysis and MRI model

ABSTRACT

Depth profiling by one of the surface analytical techniques such as Auger Electron Spectroscopy or X-ray Photoelectron Spectroscopy in combination with ion etching of the sample is most frequently used for chemical composition studies of thin film structures. Accuracy of these methods is limited by depth resolution, therefore measured depth profiles are only an estimate of actual depth profile. More accurate depth profiles can be obtained with models which take into account different effects on depth resolution. In the paper the Hofmann MRI model is presented. Model includes three major contributions to depth resolution: mixing of atoms due to ion etching (M), roughness (R) and information depth of electrons (I). Using MRI model it is possible to reconstruct actual depth profiles and study diffusion in nanometer thick thin films. From the measured depth profiles of annealed samples it is possible to calculate diffusion constant and activation energy. The paper describes steps for reconstruction of depth profiles and calculation of diffusion parameters for annealed (Cr/Fe) $\times$ 3 multilayer structure.

1 UVOD

Porazdelitev koncentracije elementov v odvisnosti od debeline tankih plasti določamo z metodami za profilno analizo (npr. AES, XPS, SIMS). Že izbira metode določa instrumentalne vplive na globinsko ločljivost, zaradi katerih izmerjeni koncentracijski profili niso enaki dejanskim. Med profilno analizo želimo zmanjšati te vplive in se čim bolj približati dejanskim koncentracijskim profilom. Posamezne prispevke, ki vplivajo na globinsko ločljivost, ugotav-

ljamo z modelnimi izračuni. Razvitih je bilo več modelov, s katerimi bolj ali manj uspešno rekonstruiramo izmerjene koncentracijske profile. Model MRI, ki ga je razvil Hofmann ⁽¹⁾, upošteva tri glavne prispevke h globinski ločljivosti: mešanje atomov zaradi ionskega jedkanja (M), hrapavost površine (R) in izstopno globino elektronov (I). V zadnjih letih so model izpopolnili še z upoštevanjem drugih vplivov, npr. prednostnim ionskim jedkanjem posameznih plasti ⁽²⁾ in povratnim sipanjem elektronov ^(3,4). Poleg rekonstrukcije dejanskih koncentracijskih profilov model omogoča tudi študij difuzije v večplastnih strukturah. Iz koncentracijskih profilov vzorcev, ki so bili toplotno obdelani pri različnih temperaturah, lahko z modelom izračunamo difuzijsko konstanto in aktivacijsko energijo. Z modelom MRI lahko raziskujemo tudi, kako različni parametri profilne analize vplivajo na področje mešanja atomov w , hrapavost σ in informacijsko globino λ .

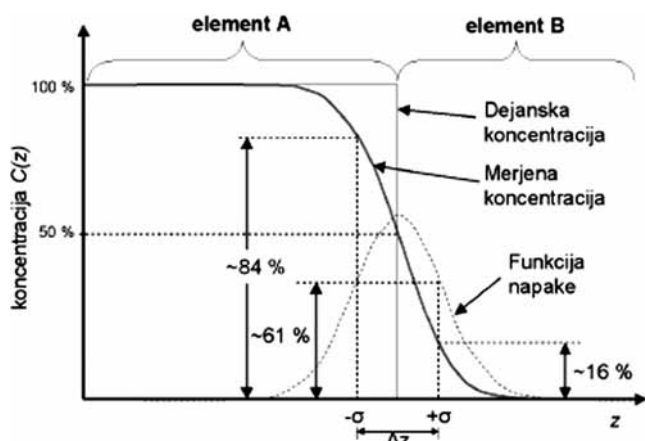
2 DOLOČANJE KONCENTRACIJSKIH PROFILOV Z MODELOM MRI

Globinska ločljivost Δz je merilo za natančnost profilne analize. Definirana je kot razdalja, na kateri se koncentracija elementa A na fazni meji A/B zmanjša od 84 % na 16 % (slika 1) ⁽⁵⁾. Globinsko ločljivost lahko zapišemo kot vsoto kvadratov različnih fizikalno-kemijskih vplivov ⁽⁶⁾:

$$\Delta z = \sqrt{\Delta z_w^2 + \Delta z_\lambda^2 + \Delta z_{\sigma_0}^2 + \Delta z_\sigma^2 + \Delta z_d^2 + \Delta z_i^2} \quad (2.1)$$

Posamezni prispevki so: Δz_w – mešanje atomov, ki ga povzroči ionsko jedkanje, Δz_λ – informacijska globina, iz katere izhajajo Augerjevi elektroni, Δz_{σ_0} – hrapavost površine, Δz_σ – hrapavost, ki jo povzroči ionsko jedkanje, Δz_d – difuzija elementov in Δz_i – drugi prispevki. Vsi ti prispevki vplivajo tako, da izmerjeni koncentracijski profil ni enak dejanskemu. V splošnem je Gaussov približek funkcije globinske ločljivosti dovolj natančen za nizko in srednjo vrednost $\Delta z > 3$ nm. Razlog za to je, da sta največja prispevka h globinski ločljivosti posledica začetne in z ioni povzročene hrapavosti, ki imata Gaussovo porazdelitev.

Za koncentracijske profile z veliko globinsko ločljivostjo, $\Delta z < 3$ nm, je oblika funkcije globinske ločljivosti asimetrična. Manjše detajle lahko razlo-



Slika 1: Definicija globinske ločljivosti Δz . Funkcija napake je enaka $dc(z)/dz$. Če koncentracijski profil aproksimiramo z Gaussovim integralom (error function), je funkcija napake sorazmerna Gaussovi porazdelitvi s standardnim odklonom σ , globinska ločljivost pa je enaka $\Delta z = 2\sigma$.

čimo samo z razvojem ustrezne funkcije globinske ločljivosti. Tako veliko natančnost dosežemo z opisom funkcije globinske ločljivosti, ki jo omogoča model MRI. Pri tem modelu asimetrični prispevki k funkciji globinske ločljivosti izvirajo iz kaskadnega mešanja atomov in vpliva izstopne globine elektronov, ki sta upoštevana z dvema eksponentnima funkcijama. Tretji asimetrični prispevek k funkciji globinske ločljivosti je posledica vpliva prednostnega jedkanja (razmerje hitrosti ionskega jedkanja r), ki ga upoštevamo s predpostavko linearne odvisnosti hitrosti jedkanja od sestave.

Simetrični prispevek k funkciji globinske ločljivosti obsega začetno hrapavost površine vzorca in hrapavost, povzročeno z ionskim jedkanjem, ter notranjo hrapavost faznih mej. Na enak način je upoštevan tudi prispevek k funkciji globinske ločljivosti, ki ga na faznih mejah povzroči difuzija.

Iz izmerjenega koncentracijskega profila lahko določimo dejanski koncentracijski profil, če poznamo spreminjanje globinske ločljivosti z globino, kar opišemo s funkcijo globinske ločljivosti $g(z)$. Normaliziran izmerjen koncentracijski profil $I(z)/I(0)$ je namreč enak konvoluciji dejanskega koncentracijskega profila $X(z')$ in funkciji globinske ločljivosti $g(z-z')$:

$$\frac{I(z)}{I(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} X(z') g(z-z') dz' \quad (2.2)$$

Dejanski koncentracijski profil lahko iz zgornje enačbe izračunamo z dekonvolucijo. To pomeni, da z inverzno Fourierovo transformacijo izračunamo $X(z')$, če poznamo $I(z)/I(0)$ in $g(z-z')$:

$$X(z) = F^{-1} \left(\frac{F(I(z)/I(0))}{F(g(z))} \right) \quad (2.3)$$

kjer F označuje Fourierovo transformacijo, F^{-1} pa inverzno Fourierovo transformacijo. V praksi je tak način reševanja težaven. Problema se raje lotimo drugače. Najprej ocenimo koncentracijski profil $X(z')$ ter iz enačbe izračunamo prilagojeni koncentracijski profil. Tega nato primerjamo z izmerjenim profilom $I(z)/I(0)$. Če ujemanje ni dobro, spreminjamo profil $X(z')$ toliko časa, da se izračunani in izmerjeni profil čim bolj ujemata.

Za pravilno transformacijo izmerjenega profila v dejanski koncentracijski profil je treba čim natančneje opisati prispevke, ki vplivajo na funkcijo globinske ločljivosti. Model, ki opisuje glavne prispevke, je razvil Hofmann ⁽⁶⁾. Model se imenuje **MRI** in upošteva, da na globinsko ločljivost najbolj vplivajo: mešanje atomov zaradi ionskega jedkanja (ang. M – "Mixing of atoms"), hrapavost površine (ang. R – "Roughness") in izstopna globina merjenih elektronov oz. informacijska globina (ang. I – "Information depth").

Pri obstreljevanju materiala z ioni se atomi v površinskem delu vzorca premešajo do neke značilne razdalje w . Mešanje atomov zaradi ionskega jedkanja opišemo z eksponentno funkcijo:

$$g_w = \frac{1}{w} e^{-\frac{z-z'}{w}} \quad z' - w < z \quad (2.4)$$

kjer je w karakteristična razdalja področja mešanja atomov, z globina odjedkanega materiala, z' pa globina, na kateri se nahaja določena atomska plast, ki povzroča AES- ali XPS-signal. Z eksponentno funkcijo opišemo tudi prispevek informacijske globine analiziranih delcev (npr. Augerjevih elektronov), ki izhajajo s karakteristične razdalje λ :

$$g_\lambda = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{z-z'}{\lambda}} \quad z' > z \quad (2.5)$$

Prispevek hrapavosti površine opišemo s simetrično Gaussovo porazdelitvijo širine σ :

$$g_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-z')^2}{2\sigma^2}} \quad \text{za vse } z \quad (2.6)$$

V tem členu sta upoštevani tudi hrapavost na faznih mejah in hrapavost, ki jo povzroči ionsko jedkanje. Produkt zgornjih treh prispevkov sestavlja funkcijo globinske ločljivosti $g(z-z') = g_w \cdot g_\lambda \cdot g_\sigma$. Če v definicijo globinske ločljivosti (enačba (2.1)) vstavimo zgornje prispevke (enačbe od (2.4) do (2.6)), dobimo, da je globinska ločljivost, izračunana z modelom MRI, enaka ⁽⁷⁾:

$$\Delta z = \sqrt{\Delta z_w^2 + \Delta z_\lambda^2 + \Delta z_\sigma^2} = \sqrt{(1,668w)^2 + (1,668\lambda)^2 + (2\sigma)^2} \quad (2.7)$$

Parametre w , λ in σ ocenimo s teoretičnimi izračuni ali z neodvisnimi eksperimentalnimi metodami. Karak-

teristično razdaljo mešanja atomov w lahko ocenimo iz simulacije ionskega obstreljevanja materiala – SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), ki temelji na enačbah Biersacka ⁽⁸⁾. Parameter λ za informacijsko globino dobimo po enačbi, ki jo je predložil Tanuama s sodelavci ⁽⁹⁾ in jo uporablja računalniški program NIST (Electron Inelastic-Mean-Free-Path). Program izračuna pot, ki jo elektron prepotuje v določeni snovi, preden se neelastično sipa. Hrapavost površine lahko določimo z mikroskopom na atomsko silo (AFM) ali s profilometrom.

Poglejmo primer rekonstrukcije koncentracijskega profila na večplastni strukturi (Cr/Fe) $\times$ 3. Slika 2a prikazuje koncentracijski profil, izmerjen s profilno analizo AES. Struktura je periodična s približno enako debelino plasti, vendar se z globino jedkanja globinska ločljivost slabša. Iz izmerjenega koncentracijskega profila lahko z modelom MRI rekonstruiramo dejanski koncentracijski profil strukture. Za rekonstrukcijo lahko uporabimo koncentracijski profil kroma ali železa. V našem primeru smo izbrali železov kon-

centracijski profil, ker je bila površina kromove plasti kontaminirana z ogljikom in oksidirana. Parametra mešanja atomov w in informacijske globine λ smo ocenili s programoma SRIM in NIST. Za obe vrsti materiala (krom in železo) sta bila parametra približno enaka: $w = 3$ nm, $\lambda = 0,7$ nm. Parameter hrapavosti σ smo ocenili iz hrapavosti, ki smo jo izmerili s profilometrom, $\sigma = 4$ nm. Iz znane funkcije globinske ločljivosti in predpostavljenega koncentracijskega profila smo z enačbo izračunali koncentracijski profil in ga primerjali z izmerjenim. Izračunani in izmerjeni profil sta se dobro ujemala, vendar smo z minimalnim premikom nekaterih faznih mej ujemanje še izboljšali. Rekonstruiran dejanski koncentracijski profil železa je na sliki 2b označen z neprekinjeno črto.

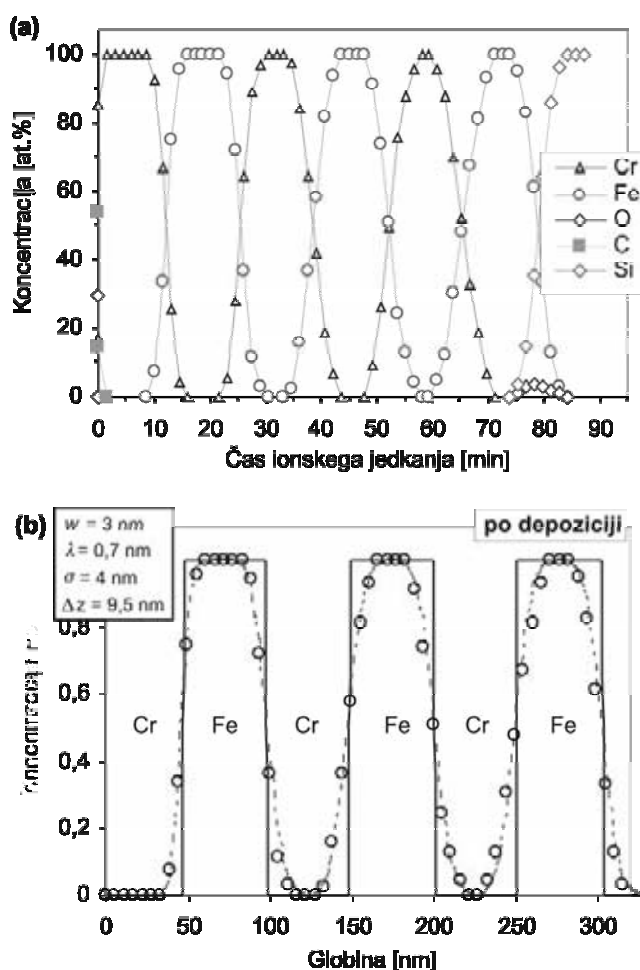
3 DOLOČANJE DIFUZIJSKIH PARAMETROV Z MODELOM MRI

Preden opišemo postopek določanja difuzijskih parametrov z modelom MRI, zapišimo osnovne enačbe difuzije. Difuzija označuje transport atomov z enega mesta na drugo, ki poteka, dokler se ne vzpostavi ravnotežno stanje. Gonilna sila za difuzijo je gradient kemijskega potenciala, ki je posledica kompleksnih medatomske sil. Gradient kemijskega potenciala najpogosteje nastane zaradi gradienta koncentracije. Glede na vrsto difundirajočih atomov razlikujemo *heterodifuzijo*, kadar difundirajo primesni atomi, in *samodifuzijo*, kadar difundirajo atomi osnove. Glede na to, kako so atomi vezani v kristalni strukturi, difuzijo razdelimo na substitucijsko in intersticijsko. Substitucijska difuzija poteka v substitucijskih trdnih raztopinah in pri samodifuziji (npr. difuziji atomov v čisti kovini), intersticijski pa v intersticijskih trdnih raztopinah. Difuzija v substitucijskih zlitinah poteka počasneje kot v intersticijskih zlitinah. Razlog je v tem, da je gibanje atomov v substitucijskih zlitinah oteženo, saj lahko preskočijo le na prosta mesta v kristalni strukturi, intersticijski atomi pa zaradi manjše velikosti in majhne koncentracije lažje preskakujejo na sosednja mesta. Difuzijo v trdnih snoveh opisujeta prvi in drugi Fickov zakon.

Stacionarno difuzijo, ki poteka med dvema krajevoma z različnima koncentracijama, opisuje *prvi Fickov zakon*. Številski gostota delcev J (substitucijskih oz. intersticijskih atomov) je sorazmerna gradientu koncentracije $\partial c / \partial x$ in difuzijskemu koeficientu D ⁽¹⁰⁾:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.8)$$

Difuzijski koeficient D je pomemben parameter, saj nam pove, s kakšno frekvenco preskakuje atom na sosednja mesta pri določeni temperaturi. Odvisen je od tega, ali poteka substitucijska ali intersticijska



Slika 2: (a) Koncentracijski AES-profil večplastne strukture (Cr/Fe) $\times$ 3 na siliciju, izmerjen po deposiciji. (b) Primerjava med izmerjenim (krožci) koncentracijskim profilom in tistim, ki smo ga izračunali z modelom MRI (črtkana črta). Rekonstruiran dejanski koncentracijski profil železa označuje polna črta.

difuzija. Pri intersticijski difuziji večinoma difundirajo samo intersticije, medtem ko pri substitucijski difuziji difundirajo različni elementi hkrati, zato je difuzijski koeficient kombinacija difuzijskih koeficientov vseh komponent. Na primer, v binarni zlitini je difuzijski koeficient enak $D = X_B D_A + X_A D_B$, pri čemer sta X_A in X_B molska deleža komponent A in B. Vrednosti difuzijskega koeficienta v substitucijskih zlitinah so tipično nižje od difuzijskih koeficientov v intersticijskih zlitinah.

Prvi Fickov zakon velja le za primer, če je koncentracijski gradient neodvisen od časa. V večini praktičnih primerov to ne drži, saj se koncentracija na določenem kraju spreminja s časom. Časovno in krajevno spreminjanje koncentracije opisuje *drugi Fickov zakon* (10):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Diferencialno enačbo lahko rešimo, če poznamo začetne in robne pogoje.

Atomi zaradi termične energije nihajo okrog svojih ravnotežnih leg, preskok na sosednje mesto se zgodi samo, če atom za to prejme dovolj energije. Energiji, ki je potrebna za preskok atoma na sosednje mesto, pravimo *aktivacijska energija* (E_a). Difuzijski koefi-

cient je eksponentno odvisen od temperature in aktivacijske energije ⁽¹⁰⁾:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

D_0 je *difuzijska konstanta*, ki je neodvisna od temperature. V primeru intersticijske difuzije je aktivacijska energija odvisna samo od energijske pregrade, pri substitucijski difuziji pa je vsota energije za premagovanje pregrade in tvorbene energije za nastanek praznine, zato so vrednosti aktivacijske energije za preskoke intersticij manjše od tistih za preskoke substitucij.

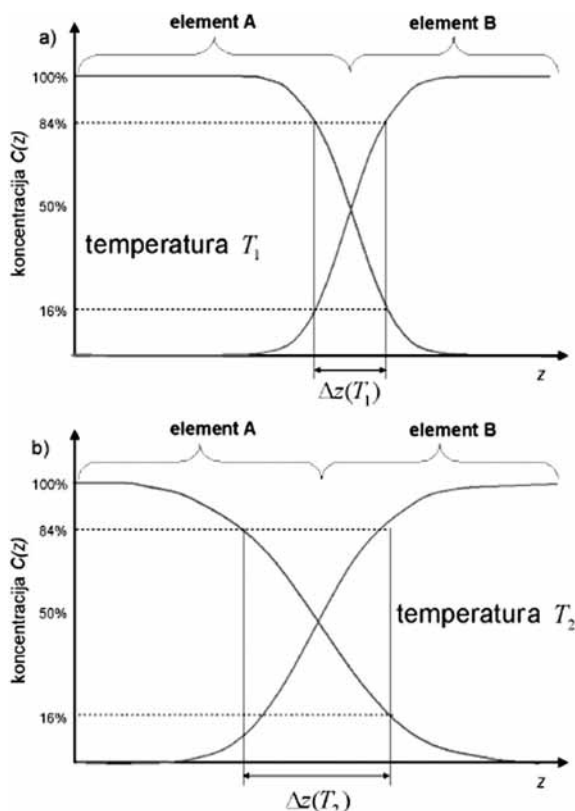
V toplotno obdelanih strukturah lahko z modelom MRI izračunamo difuzijske koeficiente, iz tistih, dobljenih pri različnih temperaturah, pa lahko določimo difuzijsko konstanto in aktivacijsko energijo. Difuzija povzroči razširitev fazne meje (slika 3), zato jo lahko obravnavamo kot enega od prispevkov h globinski ločljivosti. Difuzija je pri sobni temperaturi zanemarljiva, pri povišanih temperaturah pa difuzijski člen Δz_d (enačba (2.1)) prevlada v funkciji globinske ločljivosti. Pri modelu MRI upoštevamo difuzijo na podoben način kot prispevek hrapavosti. Funkciji globinske ločljivosti dodamo člen g_d , ki ima obliko Gaussove funkcije:

$$g_d = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_d} e^{-\frac{(z-z')^2}{2\sigma_d^2}} \quad \text{za vse } z \quad (2.11)$$

kjer je σ_d parameter difuzije. Difuzijske parametre določimo po naslednjem postopku. Najprej za nepregrado strukturo ugotovimo dejanski koncentracijski profil. Tega nato uporabimo za analizo toplotno obdelanih struktur. Predpostavimo, da po toplotni obdelavi ostanejo vsi parametri w , λ in σ enaki, spremeni pa se le parameter difuzije σ_d . Parameter difuzije spreminjamo toliko časa, dokler ne dobimo najboljšega ujemanja med izmerjenim koncentracijskim profilom toplotno obdelane strukture in koncentracijskim profilom, ki ga izračunamo z modelom MRI. Funkcija globinske ločljivosti je potemtakem $g(z-z') = g_w \cdot g_\lambda \cdot g_\sigma \cdot g_d$. Širina fazne meje toplotno obdelane strukture se poveča samo zaradi difuzije, zato lahko zapišemo, da je razširitev fazne meje po toplotni obdelavi enaka povprečni difuzijski poti atomov ⁽¹¹⁾

$$\sigma_d = \sqrt{2Dt} \quad (2.12)$$

Iz te enačbe lahko pri določeni temperaturi in po določenem času toplotne obdelave t izračunamo difuzijski koeficient D . Iz znanih difuzijskih koeficientov pa lahko iz enačbe določimo difuzijsko konstanto D_0 in aktivacijsko energijo E_a .

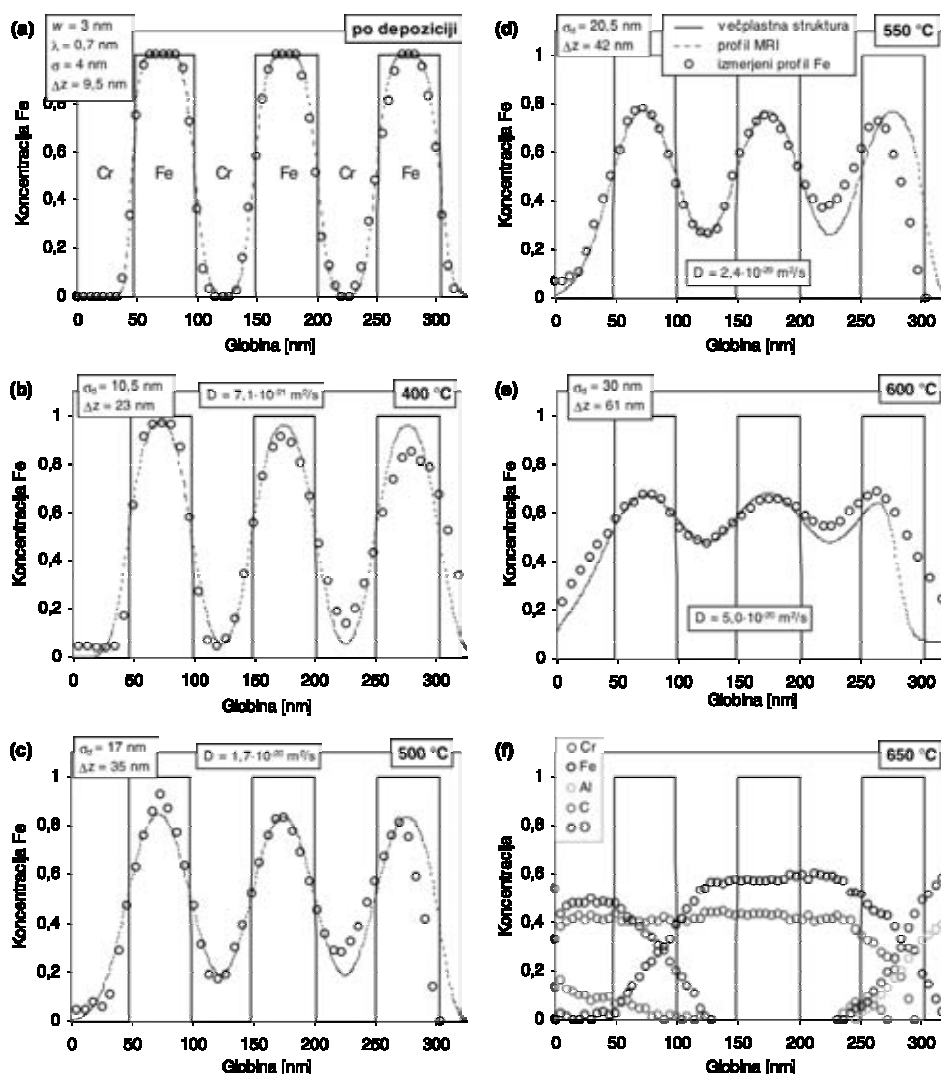


Slika 3: Difuzija povzroči širjenje fazne meje v globinskem profilu. (a) Koncentracijski profil dvoplastne strukture A/B pri temperaturi T_1 . (b) Koncentracijski profil iste strukture, izpostavljene povišani temperaturi T_2 .

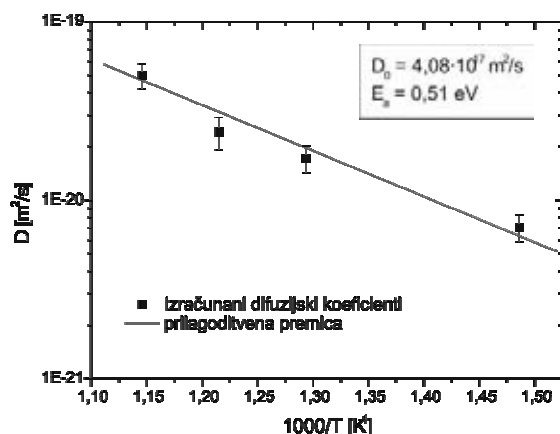
Poglejmo si primer določanja difuzijskih parametrov pri večplastni strukturi $(\text{Cr}/\text{Fe}) \times 3$, ki je bila toplotno obdelana 2 h pri temperaturah 400, 500, 550, 600 in 650 °C (slike 4b–f). Izmerjeni profili jasno kažejo difuzijo atomov v sosednje plasti. Difuzija je pri višjih temperaturah intenzivnejša, pri 650 °C pa pride do popolnega premešanja plasti (slika 4f). Iz izmerjenih profilov toplotno obdelanih struktur in z modelom MRI lahko relativno preprosto izračunamo hitrost difuzije oz. difuzijske parametre. Najprej z modelom MRI izračunamo koncentracijske profile, pri čemer uporabimo dejanski koncentracijski profil in parametre, ki smo jih določili za nepregreto strukturo (slika 4a). Profile prilagajamo le s spreminjanjem parametra difuzije, drugih parametrov ne spreminjamo. Koncentracijski profili po toplotni obdelavi so simetrični, iz česar sklepamo, da so kromovi atomi enako hitro difundirali v železove plasti kot železovi v

kromove. Iz najboljšega ujemanja med izračunanim in izmerjenim koncentracijskim profilom dobimo naslednje vrednosti parametrov difuzije σ_d : 10,5 nm (400 °C), 17 nm (500 °C), 20,5 nm (550 °C) in 30 nm (600 °C). Povprečna difuzijska pot nam pove, kolikšno razdaljo v povprečju prepotujejo atomi v določenem času in pri določeni temperaturi. Pri temperaturi 400 °C atomi v dveh urah v povprečju prepotujejo razdaljo približno 10,5 nm.

Profile smo prilagajali tako, da sta se naklon in amplituda izračunanih profilov najboljše ujemala z izmerjenimi profili v prvi in drugi plasti železa. Tretja fazna meja je bila $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, zato je na njih difuzija potekala drugače kot na mejah Cr/Fe in Fe/Cr . Iz znanih povprečnih difuzijskih poti smo izračunali difuzijske koeficiente (enačba (2.12)) D : $7,1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, $1,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ in $5,0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Iz difuzijskih koeficientov pri različnih temperaturah



Slika 4: Koncentracijski profili AES za večplastno strukturo $(\text{Cr}/\text{Fe}) \times 3$ po deposiciji in po toplotni obdelavi pri različnih temperaturah. Krožci pomenijo eksperimentalne podatke, črtkana črta profil, izračunan po modelu MRI, neprekinjena črta pa rekonstruiran profil. (a) Koncentracijski profil za $(\text{Cr}/\text{Fe}) \times 3$ / Si po deposiciji, (b–f) koncentracijski profili za toplotno obdelane strukture, 2 h pri temperaturah 400, 500, 550, 600 in 650 °C (podlaga Al_2O_3). Struktura pri 650 °C se je popolnoma premešala, približno tretjina plasti pa je oksidirala.



Slika 5: Odvisnost difuzijskega koeficienta D od temperature toplotne obdelave. Iz ekstrapolacije premice določimo difuzijsko konstanto D_0 , iz naklona premice pa aktivacijsko energijo E_a .

(Arrheniusov diagram) pa smo nato izračunali difuzijsko konstanto $D_0 = 4,08 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ in aktivacijsko energijo $E_a = 0,51 \text{ eV}$ (slika 5).

V strukturi $(\text{Cr/Fe}) \times 3$ poteka le substitucijska difuzija, saj so železovi in kromovi atomi približno enake velikosti. Aktivacijske energije za substitucijsko difuzijo so velikostnega reda $\approx 2 \text{ eV}$, kar je precej več kot v našem primeru. Razlog za nizko aktivacijsko energijo je najverjetneje povezan z mikrostrukturo večplastne strukture. Plasti so bile narejene s PVD-postopkom. Za plasti, narejene po teh postopkih, je značilno, da imajo plasti veliko število točkovnih napak, dislokacij, kristalnih mej in stebričasto mikrostrukturo. Zaradi tega atomi hitreje difundirajo skozi strukturo. Praznine in napake znižajo aktivacijsko energijo, saj ima atom pri preskoku na voljo večje število prostih mest. Nižje vrednosti aktivacijskih energij in difuzijskih konstant v večplastnih tankih plasteh so opazili tudi drugi avtorji^(11–13).

4 SKLEP

Sedaj je v uporabi več različnih metod za profilno analizo (npr. AES, XPS, SIMS), s katerimi določamo koncentracijske profile tankih plasti. Kvaliteta teh analiz je odvisna od natančnosti metod. Kljub tehničnim izboljšavam bodo metode za profilno analizo vedno omejene s končno globinsko ločljivostjo. Edini način za natančnejše določanje koncentracijskih profilov je uporaba modelov za rekonstrukcijo profilov. Model MRI, ki ga je razvil Hofmann, se je v praksi pokazal za najuspešnejšega, zato se danes najpogosteje uporablja. Z njim lahko relativno preprosto rekonstruiramo koncentracijske profile, študiramo difuzijo v nanoplastnih strukturah ali pa raziskujemo vpliv ionskega jedkanja na parametre mešanja w , hrapavosti σ in informacijske globine λ . Študij difuzije in določanje difuzijskih parametrov v delu ilustriramo s preiskavo večplastne strukture $(\text{Cr/Fe}) \times 3$, ki smo jo toplotno obdelali pri različnih temperaturah v območju $400\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$.

5 LITERATURA

- ¹S. Hofmann, *Interface Anal.* **27** (1999), 825
- ²J. Y. Wang, A. Zalar, Y. H. Zhao, E. J. Mittemeijer, *Thin Solid Films* **433** (2003), 92
- ³A. Zalar, J. Kovač, B. Praček, S. Hofmann, P. Panjan, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005), 2056
- ⁴S. Hofmann, J. Y. Wang, *Surf. Interface Anal.* **39** (4) (2007), 324
- ⁵S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **30** (1986), 228
- ⁶S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **21** (1994), 673
- ⁷S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **30** (2000), 228
- ⁸J. P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods B* **27** (1987), 21
- ⁹S. Tanuama, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17** (1991), 927
- ¹⁰D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, Berkshire, (1988)
- ¹¹V. Kesler, S. Hofmann, *J. Surf. Anal.* **9** (2002), 428
- ¹²J. Y. Wang, A. Zalar, E. J. Mittemeijer, *Appl. Surf. Sci.* **222** (2004), 171
- ¹³A. Zalar, S. Hofmann, P. Panjan, *Vacuum* **48** (1997), 625

PORAZDELITEV TRDNOSTI KERAMIČNIH MATERIALOV

Milan Ambrožič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Meritve nekaterih mehanskih lastnosti keramike dajejo relativno široko porazdelitev vrednosti teh veličin za serijo enakih vzorcev. Zgled je meritev upogibne trdnosti z enoosnim 3- ali 4-točkovnim upogibnim preskusom. Porazdelitev trdnosti se navadno dobro opiše z Weibullovo porazdelitveno funkcijo, in ni rezultat nenatančnosti merjenja, temveč naključne porazdelitve napak v snovi. V prispevku je opisana simulacija Monte Carlo Weibullove porazdelitve.

Strength distribution of ceramic materials

ABSTRACT

Measurements of some mechanical properties of ceramics result in relatively broad distribution for the series of equal samples. An example is the measurement of the bending strength with a 3- or 4-point bending test. The strength distribution can usually be well described by a Weibull distribution function. It is not the consequence of the measurement uncertainty, but results from the random distribution of flaws in the material. The Monte Carlo simulation of the Weibull distribution is presented in this paper.

1 UVOD

Weibullova porazdelitev je znana že od sredine prejšnjega stoletja in je osnovana na principu "najšibkejšega člena", to je, da se material oz. izdelek zlomi, ko popusti njegov najšibkejši del ^(1,2). Weibullova porazdelitvena funkcija, ki v najosnovnejši obliki vsebuje dva prosta parametra, Weibullov modul in karakteristični parameter, je bila neštokrat eksperimentalno potrjena na različnih področjih, od mikroelektronskih komponent do gradbenih materialov ⁽²⁾. Najuporabnejša je za opis porazdelitve dveh veličin: 1) trajnostnega časa enakih izdelkov iz serijske proizvodnje (časa od izdelave do odpovedi ali okvare izdelka) pri vsaj približno podobnih razmerah delovanja, 2) sile, pri kateri se material/izdelek zlomi (oz. iz sile in geometrije izračunane mehanske napetosti v snovi).

Zaradi velikega pomena statistične zanesljivosti ocenjevanja vedenja materialov/izdelkov na osnovi dane porazdelitvene funkcije, ki jo praviloma izračunamo na osnovi relativno majhnega števila preskusnih vzorcev (vsak pri preskusu polomljeni vzorec pomeni strošek), je bilo narejenih veliko teoretičnih raziskav Weibullove porazdelitve ⁽³⁻⁹⁾. Priljubljena metoda je simulacija Monte Carlo, pri kateri si pomagamo z računalniškim generatorjem naključnih števil med 0 in 1. Vendar pa je bila doslej velika večina tovrstnih raziskav usmerjena k simulaciji same Weibullove porazdelitve, to je k njeni pravilni matematični interpretaciji, ne glede na njeno fizikalno ozadje. Cilj

takšnih raziskav je doseči čim bolj zanesljivo napoved Weibullovih parametrov na osnovi majhnega števila meritev na vzorcih.

Le majhno število raziskav je bilo namenjenih iskanju zveze med porazdelitvijo napak (defektov) v snovi in Weibullovo porazdelitvijo, pa še to za preproste preskusne geometrije (homogeni vzorci, homogena napetost v vzorcu) ⁽⁹⁾.

V tem prispevku je opisana metoda simulacije Monte Carlo porazdelitve robnih razpok v vzorcu in numerične simulacije enoosnega upogibnega preskusa. Na osnovi mnogokratne ponovitve takšne simulacije (vsaka simulacija za en preskusni vzorec) se da napovedati statistično porazdelitev upogibne trdnosti vzorcev pri dani preskusni geometriji. Pri tem lahko odgovorimo na dvome, ali imamo Weibullovo porazdelitev merjene mehanske veličine tudi za kompleksnejše geometrije, na primer pri večplastnih kompozitih.

2 TEORETIČNA OSNOVA ZLOMA KRHKEGA MATERIALA

Resnična trdnost keramike je več velikostnih redov manjša od teoretične trdnosti, izpeljane iz medatomskih sil pri idealnem materialu brez napak. Vzrok za to so različne vrste napak (defektov): (mikro)razpoke, pore, fazne meje itd. Zaradi geometrijskih razlogov je lahko mehanska napetost ob defektu veliko večja kot drugod v snovi, torej večja tudi od nominalne napetosti zaradi zunanjih sil na vzorec. Povečanje napetosti lahko izračunamo z linearno elastično teorijo deformacije za defekte preprostih geometrijskih oblik, npr. ozke razpoke in okrogle pore. Pogoji za katastrofalno širjenje razpoke, ki se je začela ob nekem defektu, lahko izpeljemo z minimizacijo proste energije ali pa neposredno s primerjavo dejanske napetosti ob konici razpoke in kritične napetosti. Obakrat pridemo do neenačbe:

$$K \geq K_C \quad (1)$$

kjer je K faktor intenzitete napetosti ("stress intensity factor" v literaturi, na kratko imenovanega faktor K), K_C pa kritični faktor intenzitete napetosti, ali drugače, *zlomna žilavost*. Zlomna žilavost K_C je inherentna lastnost snovi, povezana z medatomskeimi vezmi in jo lahko izrazimo z Youngovim modulom in površinsko energijo pri prelomu. Faktor intenzitete pa je odvisen od napetosti σ (daleč od defekta oz. lokalne napetosti v materialu, če bi bil brez defektov, npr. vsiljene

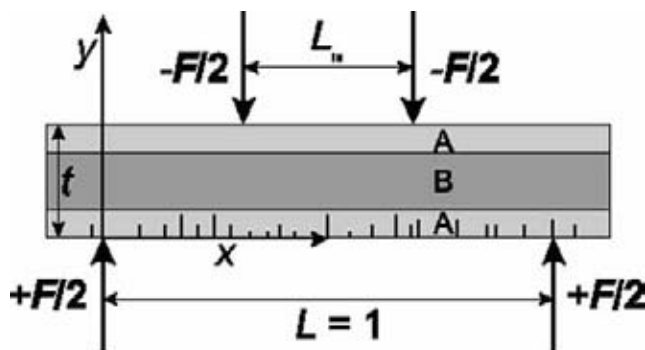
napetosti pri upogibnem preskusu) in dolžine razpoke a , glede na katero ta faktor izračunamo:

$$K = Y\sigma\sqrt{a} \quad (2)$$

kjer je Y brezdimenzijski geometrijski faktor, odvisen od oblike in orientacije defekta (razpoke). Za katastrofalno širjenje razpoke mora biti izpolnjena neenačba (1), kar pomeni, da lahko iz velikosti največjih razpok (defektov) izračunamo, pri kolikšni napetosti se bo material zlomil. Čeprav je v materialu veliko defektov, se bo zlom začel pri enem od največjih. Ker je keramika veliko bolj občutljiva za natezne kot za tlačne napetosti, računamo faktor K le tam, kjer je napetost natezna (pozitivna). Če so v materialu tudi preostale napetosti, npr. termične napetosti zaradi različnih temperaturnih razteznostnih koeficientov komponent v kompozitu, jih moramo prišteti k napetostim zaradi zunanega obremenjevanja vzorcev.

Enačba (2) velja, če je napetost v materialu homogena, npr. pri direktnem nateznem preskusu (če izvajamo njeno koncentracijo ob defektih), sicer pa si pomagamo pri računu faktorja K z integralom produkta nehomogene napetosti in posebne utežne funkcije (ki je odvisna od oblike razpoke) po dolžini razpoke. Podrobnosti najdemo npr. v člankih ⁽¹⁰⁻¹²⁾. Pri upogibnem preskusu se mehanska napetost linearno spreminja vzdolž dožine razpoke, ki je pravokotna na spodnjo ploskev.

Shema 4-točkovnega enoosnega upogibnega preskusa je prikazana na sliki 1. Največja natezna napetost, označimo jo s $\sigma_{\max}$, se pojavi na spodnji ploskvi vzorca, v območju $L/2 - L_{in}/2 \leq x \leq L/2 + L_{in}/2$, $y = 0$, to je v razmiku notranjih podpor L_{in} . Od tega območja se mehanska napetost linearno spreminja v x - in y -smeri, pri plastnatih kompozitih pa ima na mejah plasti preskoke zaradi različnih Youngovih modulov ⁽¹³⁾. Pri $y = t/2$ (t je debelina vzorca) in $x = 0$ ali $x = L$ (lega zunanjih podpor v razmiku L) je ta napetost enaka nič. Pričakujemo, da se bo zlom začel v območju največje mehanske napetosti $\sigma_{\max}$, in to napetost, ko so sile ravno dovolj velike za zlom, imenujemo navadno upogibna trdnost materiala in jo označimo s σ_u . Pojavijo se lahko tudi izjeme: Če je neka izrazito velika napaka (defekt) zunaj območja največje napetosti, npr. desno od tega območja, se zlom lahko začne tam, in to je treba upoštevati pri računu dejanske upogibne trdnosti. Poleg tega je treba pri natančnem računu upoštevati tudi to, da je ob konici razpoke ($y > 0$) mehanska napetost malo manjša kot pri $y = 0$. V osnovnem približku ne upoštevamo robnih nehomogenosti napetosti in je pri navadnih preskusnih geometrijah ta približek upravičen. Napetost je tudi neodvisna od koordinate z (pravokotno na ravnino slike).



Slika 1: Shema 4-točkovnega upogibnega preskusa. Če je $L_{in} = 0$, je to 3-točkovni upogibni preskus. Prikazan je 3-plastni simetrični kompozit z zaporedjem izmenjajočih se plasti A/B/A.

Na sliki 1 so ponazorjene tudi ozke robne razpoke, naključno porazdeljene na spodnji ploskvi (kratke črtice), naključne pa so tudi njihove velikosti. V tem prispevku je opisana njihova simulacija Monte Carlo. Realni vzorci imajo še druge vrste defektov, vendar nam omejitve opisa na robne razpoke daje vse bistvene poteze porazdelitve zlomnih sil/napetosti.

3 WEIBULLOVA PORAZDELITEV

Dvoparametrično Weibullovo porazdelitev lahko ekvivalentno opišemo z eno ali drugo od dveh porazdelitvenih funkcij:

$$f(\sigma_u) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_0} \right)^{m-1} \exp \left(- \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (3a)$$

$$F(\sigma_u) = \int_0^{\sigma_u} f(\sigma) d\sigma = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (3b)$$

Spremenljivka $\sigma_u \equiv \sigma_{\max}$ je upogibna trdnost danega merjenca (nominalna največja napetost na spodnji – natezni strani vzorca pri upogibnem preskusu), ki jo lahko izračunamo iz geometrijskih parametrov in zlomne sile. Ta trdnost se razlikuje od vzorca do vzorca, zato govorimo o porazdelitvi upogibne trdnosti. Funkcija f je verjetnostna porazdelitvena funkcija z običajnim pomenom: $f(\sigma_u)d\sigma_u$ je verjetnost, da bo ležala izmerjena upogibna trdnost v majhnem intervalu $(\sigma_u, \sigma_u + d\sigma_u)$. Funkcija F je kumulativna porazdelitvena funkcija, ali drugače, *zlomna verjetnostna funkcija*. Njen pomen je naslednji: $F(\sigma_u)$ pomeni verjetnost, da bo izmerjena upogibna trdnost manjša od vrednosti σ_u . Medtem ko ima funkcija f maksimum, funkcija F monotono narašča od 0 do 1, ko raste njen parameter od 0 do neskončne vrednosti. Seveda, verjetnost, da se bo material prej ali slej zlomil, če napetost poljubno povečujemo, je 1. Weibullova parametra sta Weibullov modul m in karakteristična trdnost σ_0 . Z njima je mogoče izraču-

nati srednjo vrednost upogibne trdnosti in njeno standardno deviacijo:

$$\langle \sigma_u \rangle = \sigma_u \Gamma(1 + 1/m) \quad (4a)$$

$$SD(\sigma_u) = \sigma_u \sqrt{\Gamma(1 + 2/m) - \Gamma^2(1 + 1/m)} \quad (4b)$$

kjer je Γ gama funkcija. Dobra keramika ima visok Weibullov modul, $m > 10$. Pri tolikšnih modulih je pričakovana vrednost trdnosti $\langle \sigma_u \rangle$ odvisna predvsem od karakteristične trdnosti σ_0 ($\langle \sigma_u \rangle$ je malo manjša kot σ_0) in zelo malo od m , saj je $\Gamma(1 + 1/m) \approx 1$. Standardna deviacija pa je močno odvisna od obeh parametrov; čim večji je m , tem manjša je $SD(\sigma_u)$. Visok Weibullov modul tako daje keramičnemu izdelku večjo zanesljivost, saj če je porazdelitvena funkcija trdnosti ožja, je s tem tudi veliko manjša verjetnost, da bo izdelek odpovedal pri majhnih obremenitvah. Že za relativno skromne vrednosti Weibullovega modula m je Weibullova porazdelitvena funkcija navidezno takšna kot Gaussova funkcija z enako srednjo vrednostjo in standardno deviacijo. Vendar pa se Weibullova porazdelitev v vsaj dveh stvareh bistveno razlikuje od Gaussove. Prvič, je nesimetrična glede na svojo srednjo vrednost in njeni "repi" (tam, kjer se naključna spremenljivka bistveno razlikuje od svoje srednje vrednosti), čeprav navidez nepomembni, se razlikujejo od Gaussovih "repov". To pomeni, da je verjetnost, da se izdelek zlomi pri relativno majhnih obremenitvah, drugačen pri Weibullovi porazdelitvi kot pri Gaussovi. Drugič, Weibullova porazdelitev vodi do znane kvantitativne ocene za vpliv velikosti vzorca na njegovo srednjo upogibno trdnost, čeprav bi na prvi pogled morala biti od geometrije vzorcev in preskusov odvisna le zlomna sila, ne pa iz nje izračunana trdnost. Velja naslednja enačba za odvisnost karakteristične trdnosti od preskušane volumna vzorca:

$$\frac{\langle \sigma_{01} \rangle}{\langle \sigma_{02} \rangle} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (5)$$

Pri tem sta V_1 in V_2 efektivna obremenitvena volumna dveh serij preskušanih vzorcev iz istega materiala, σ_{01} in σ_{02} pa ustrezna karakteristična parametra Weibullove porazdelitve. Enako razmerje kot za karakteristični trdnosti velja tudi za srednji vrednosti trdnosti obeh serij. To pomeni, na primer, če je Weibullov modul keramičnega materiala 10, prva serija vzorcev pa ima pri 3-točkovnem preskusu dvakrat večji razmik med zunanima podporama (2-krat večji preskusni volumen) kot druga serija, bo povprečna vrednost merjene trdnosti pri prvi seriji manjša kot pri drugi, in sicer za faktor $2^{1/10} = 1,07$, to je razlika 7 %. Iz enačbe (5) je razvidno tudi, da so trdnosti vzorcev pri večjem Weibullovem modulu manj občutljive za razlike v preskusnih geometrijah. Zaradi

vpliva geometrije na izmerjene vrednosti trdnosti keramičnih vzorcev je treba natančno navesti geometrijske podatke pri upogibnem preskusu.

Weibullova statistika teoretično izhaja iz določene porazdelitve velikosti napak v materialu. Če imamo samo en tip napak, npr. robne razpoke, je mogoče pokazati ⁽³⁾, da je v primeru naslednje porazdelitve velikosti a napaka:

$$f(a) = f_0 a^{-q} \quad (6)$$

pri čemer je f verjetnostna porazdelitvena funkcija, f_0 normalizacijski koeficient, q pa značilni eksponent, porazdelitev trdnosti res Weibullova z Weibullovim modulom $m = 2(q - 1)$. Če porazdelitev velikosti napak ne ustreza funkciji (6), je treba za vsak primer posebej preveriti, ali je porazdelitev trdnosti vsaj približno Weibullova ali ne, bodisi z analitičnim verjetnostnim računom ali pa numerično ⁽⁹⁾. Dalje, če imamo več kot en tip napak v materialu, ki vse bistveno vplivajo na njegovo trdnost, potem preprosta 2-parametrična Weibullova porazdelitev (3) ne zadošča in je treba za opis porazdelitve trdnosti vzorcev obravnavati multimodalno Weibullovo porazdelitev.

Iz relativno majhnega števila izmerjenih/simuliranih vrednosti trdnosti se da z uporabo funkcije (3b) in različnih postopkov prirejanja določenih verjetnosti F danim podatkom σ_u oceniti vrednosti Weibullovih parametrov m in σ_0 ⁽²⁾. Zavedati pa se je treba, da je to le ocena in da se lahko predvsem dejanska vrednost modula m precej razlikuje od njegove ocene. Vsekakor velja splošno pravilo statistike: čim večje je število izmerjenih vrednosti naključne spremenljivke, tem zanesljivejša je ocena parametrov porazdelitve. Standardi priporočajo vsaj 30 meritev za zadovoljivo zanesljivost ocene Weibullovih parametrov ⁽¹⁴⁾. Ena od metod ocenjevanja Weibullovih parametrov je linearna regresija (LR) ⁽²⁾.

4 SIMULACIJA MONTE CARLO PORAZDELITVE RAZPOK IN WEIBULLOVE PORAZDELITVE

Z uporabo računalniškega generatorja naključnih števil med 0 in 1 in ustrezno funkcijsko transformacijo lahko generiramo kakršno koli porazdelitveno funkcijo, npr. porazdelitev velikosti razpok (6). Numerični postopek, ki smo ga sestavili za vedenje vzorcev z robnimi razpokami pri upogibnih preskusih, gre takole. Za vsak namišljeni vzorec posebej se pri upogibnih preskusih z generatorjem naključnih števil generira določeno število razpok z naključnimi koordinatami x in velikostmi a (slika 1). Potem se postopoma povečuje sila F pri preskusu in za vsako razpoko posebej preveri, ali ni morda že dosežen pogoj (1) za začetek njenega širjenja. Če se neka

razpoka pri dani sili začne širiti, je treba pogoj njenega širjenja po majhnih prirastkih njene dolžine spremljati do preloma, saj se lahko pri zapletenih geometrijah, npr. pri plastnatih kompozitih, zgodi, da se razpoka razširi samo do določene plasti, potem pa se njeno širjenje ustavi. Ko se pri dani sili vsaj ena od razpok razširi do končnega zloma vzorca, se ugotovi ustrezna mehanska napetost na spodnji strani vzorca in se opredeli kot upogibno trdnost za dani vzorec. Ta postopek je treba ponoviti za celo serijo vzorcev (N vzorcev, npr. $N = 100$), da lahko izračunamo parametre porazdelitve trdnosti, da ugotovimo, ali je porazdelitev sploh Weibullova. To nam pove korelacijski koeficient pri ocenjevalni metodi LR: Če je ta koeficient večji kot 0,9, lahko trdimo, da metoda Monte Carlo metoda dobro simulira Weibullovo porazdelitev. Zaradi statističnih deviacij bomo dobili pri drugi seriji 100 vzorcev nekoliko drugačen rezultat za ocenjene Weibullove parametre kot pri naslednjih serijah. Zato ponovimo mnogokrat simulacijo na različnih serijah (seveda pod enakimi pogoji), N_p -krat. Če vzamemo npr. $N_p = N = 100$, pomeni to meritve na 100 serijah po 100 vzorcev, to je 10 000 simuliranih upogibnih preskusov. Ker je $N_p = 100$, dobimo 100 nekoliko različnih vrednosti Weibullovih parametrov. Smiselno je povprečiti 100 vrednosti za končno oceno parametrov, zanimivo pa je omeniti, da je rezultat bolj pravilen, če povprečimo njihove logaritme. S tem da smo dobili 100 različnih vrednosti parametrov, smo lahko ugotovili tudi zanesljivost njihove končne ocene.

5 REZULTATI

Metodo smo najprej preskusili na homogenem vzorcu iz aluminatne (Al_2O_3) keramike. Iz literature ⁽¹²⁾ smo vzeli podatek za njeno zlomno žilavost $K_C = 3,8 \text{ MPa m}^{1/2}$. Zaradi priročnosti smo razmik med zunanjima podporama normalizirali na $L = 1$. Porazdelitev upogibnih trdnosti se v vsakem primeru odlično ujema z Weibullovo porazdelitvijo in je močno odvisna od eksponenta q v enačbi (6). Ne le, da parameter m v večini primerov ustreza enačbi $m = 2(q - 1)$, tudi karakteristični parameter σ_0 je močno odvisen od q . 3-točkovni preskus ($L_{in} = 0$) daje enak Weibullov modul, a večje vrednosti karakterističnega parametra kot 4-točkovni, kar je v skladu z vplivom efektivnega volumna vzorca. To je zato, ker je povprečna mehanska napetost pri isti sili F po volumnu vzorca manjša pri 3-točkovnem preskusu. Dvakrat večji preskusni volumen pri sicer enakih pogojih smo simulirali z 2-krat večjim številom simuliranih robnih razpok in ugotovili odlično ujemanje z enačbo (5). Ugotovili smo tudi, da se pri primernem plastnatem kompozitu, kot je A/AZ/.../A, kjer si izmenično

sledijo plasti iz Al_2O_3 (oznaka A) in plasti kompozita $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (aluminijev in cirkonijev oksid, oznaka AZ), lahko bistveno povečata oba Weibullova parametra. To pomeni večjo efektivno trdnost kompozita v primerjavi s homogenim vzorcem Al_2O_3 . Vzrok za povečanje trdnosti so tlačne preostale termične napetosti v plasteh A ^(13,15).

Čeprav je bil originalno v porazdelitvi velikosti razpok (6) mišljen interval njihovih velikosti od 0 do ∞ , smo vzeli v svojih simulacijah omejitvev $a_{min} < a < a_{max}$ in seveda funkcijo (6) ustrezno normalizirali. Za to smo imeli tri razloge: 1) neskončni interval začetnih dolžin razpok fizikalno ni smiseln, 2) zaradi numeričnih razlogov mora biti interval končen, 3) z intervalom (a_{min} , a_{max}) se da lepo prilagoditi karakteristični parameter σ_0 eksperimentalnim vrednostim, ne da bi bistveno spremenili Weibullov modul. Vendar pa lahko prevelika vrednost a_{min} precej spremeni Weibullov modul m glede na njegovo pričakovano vrednost $2(q - 1)$, zato je treba iskati v parametrizaciji kompromise, tudi glede na časovno zahtevnost simulacij. Nekaj rezultatov za Al_2O_3 prikazujeta tabeli 1 in 2. Tabela 2 vsebuje realnejše vrednosti karakterističnega parametra kot tabela 1, vendar pa se pri $q = 3,5$ precej razlikuje od pričakovane vrednosti 5. Med drugim je zanimiva primerjava med 4-točkovnim (4T, razmik med notranjima podporama je polovica razmika med zunanjima podporama) in 3-točkovnim (3T) preskusom. Pri še večjem razmiku med notranjima podporama (ni prikazano v tabelah), npr. $L_{in} = 0,8 L$, se karakteristična trdnost v skladu s pričakovanji še zmanjša.

Tabela 1: Izračunana Weibullova parametra m and σ_0 iz simulacij Monte Carlo za Al_2O_3 pri upogibnih preskusi. Vrednost (m) v oklepaju v prvem stolpcu ustreza enačbi $m = 2(q - 1)$. Drugi parametri simulacije: $a_{min} = 0,5 \mu\text{m}$, $a_{max} = 50 \mu\text{m}$, 5000 razpok, debelina vzorca $100 \mu\text{m}$, $N = N_p = 100$.

$q(m)$	L_{in}/L	$m_{OC} (m_{SP}-m_{ZG})$	$\sigma_{0,OC} (\sigma_{0,SP}-\sigma_{0,ZG})$ /MPa
3,5 (5)	0,5 (4T)	5,07 (4,66–5,51)	583 (571–596)
	0 (3T)	5,13 (4,76–5,53)	744 (728–761)
6 (10)	0,5 (4T)	10,40 (9,44–11,46)	1247 (1234–1261)
	0 (3T)	9,78 (8,54–11,20)	1489 (1470–1508)
11 (20)	0,5 (4T)	19,82 (18,40–21,34)	1839 (1828–1849)
	0 (3T)	20,11 (18,55–21,80)	2064 (2054–2075)

Poleg ocenjenih ("najverjetnejših") vrednosti Weibullovih parametrov, m_{OC} in $\sigma_{0,OC}$, so v tabeli podani tudi njihovi intervali na osnovi zanesljivosti okrog 2/3. Znano je, da je porazdelitev pozitivnih prostih parametrov neke porazdelitve pri njihovem večkratnem ocenjevanju lg-normalna, to je, porazdelitev njihovih naravnih logaritmov je Gaussova. Ravno zaradi tega je treba tudi povprečiti logaritme Weibullovih parametrov, da dobimo najverjetnejše vrednosti njihovih

ocen, m_{OC} in $\sigma_{0,OC}$. Če upoštevamo še standardno deviacijo pri Gaussovi porazdelitvi logaritmov določenega parametra na osnovi N_P -serij, dobimo še njegovo spodnjo in zgornjo oceno m_{SP} in m_{ZG} za Weibullov modul ter $\sigma_{0,SP}$ in $\sigma_{0,ZG}$ za karakteristični parameter. Interval (m_{SP} , m_{ZG}) torej pomeni naslednje: Če vzamemo novo serijo vzorcev in izmerimo/simuliramo njihovo Weibullovo porazdelitev, bo verjetnost, da leži dobljeni Weibullov modul v tem intervalu, okrog 2/3. Iz tabel je razvidno, da je ocena karakterističnega parametra zanesljivejša (ožji interval) kot za Weibullov parameter.

Tabela 2: Enaki parametri kot v tabeli 1, le $a_{min} = 2 \mu m$, $N = N_P = 300$

q (m)	L_{in}/L	m_{OC} ($m_{SP}-m_{ZG}$)	$\sigma_{0,OC}$ ($\sigma_{0,SP}-\sigma_{0,ZG}$) /MPa
3,5 (5)	0,5 (4P)	6,92 (6,68–7,16)	296 (293–299)
	0 (3P)	6,14 (5,92–6,37)	380 (376–384)
6 (10)	0,5 (4P)	9,10 (7,99–10,35)	648 (644–653)
	0 (3P)	9,55 (8,55–10,67)	770 (765–775)
11 (20)	0,5 (4P)	20,92 (19,27–22,71)	939 (936–941)
	0 (3P)	19,81 (17,55–22,35)	1056 (1052–1060)

6 SKLEP

S simulacijo Monte Carlo se da nazorno simulirati porazdelitev napak v materialu in ustrezno porazdelitev trdnosti vzorcev. Ta metoda se da uporabiti v nasprotni smeri in lahko postane praktično zelo

pomembna. Na primer, na realnih vzorcih izmerimo trdnosti in izračunamo parametre Weibullove porazdelitve. Le-te primerjamo s simulacijami Monte Carlo. S primerjavo bi lahko ugotovili, kakšen tip napak prevladuje v materialu, še preden se lotimo drage in zamudne fraktografske analize. Seveda pa je treba preprosti model za robne razpoke razširiti, tako da upoštevamo vse mogoče vrste napak.

7 LITERATURA

- ¹Weibull W., *J. Appl. Mech.* **18**, 293–297 (1951)
- ²ReliaSoft's Weibull ++, Life Data Analysis Reference, ReliaSoft Publishing, 1992
- ³de Jayatilaka A. S., Trustrum K., *J. Mater. Sci.* **12**, 1426–1430 (1977)
- ⁴Orlovskaja N., Peterlik H., Marczevski M., Kromp K., *J. Mater. Sci.* **32**, 1903–1907 (1997)
- ⁵Davies I. J., *J. Mater. Sci.* **39** 1441–1444 (2004)
- ⁶Wu D., Zhou J., Li Y., *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1099–1105 (2006)
- ⁷Ambrožič M., Vidovič K., *J. Mater. Sci.* **42**, 9645–9653 (2007)
- ⁸Kittl P., Diaz G., *Res. Mech.* **24**, 99–207 (1988)
- ⁹Danzer R., Lube T., Supancic P., *Z. Metall.* **92**, 773–783 (2001)
- ¹⁰Fett T., Munz D., *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (11), 3133–3136 (1992)
- ¹¹Chen C. R., Pascual J., Fischer F. D., Kolednik O., Danzer R., *Acta Mater.* **55** (2), 409–421 (2007)
- ¹²Bermejo R., Pascual J., Lube T., Danzer R., *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1575–1583 (2008)
- ¹³Hsueh C.-H., *J. Appl. Phys.* **91** (12), 9652–9656 (2002)
- ¹⁴Norm ENV 835-5, Advanced technical ceramics, monolithic ceramics, mechanical properties at room temperature. Part 5: Statistical analysis, 1996
- ¹⁵Green D. J., Cai P. Z., Messing G. L., *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2511–2517 (1999)

PLAZEMSKI ELEKTROLITSKI POSTOPKI

Miha Čekada, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Plazemski elektrolitski postopki so podobni elektrolizi, vendar potekajo pri bistveno višjih napetostih. Okoli obdelovanca nastane plazemska ovojnica, ki omogoči nastanek kompaktne plasti. Možno je legiranje površine z elementi iz elektrolita, za aluminijeve podlage pa je še posebno primerna plazemska elektrolitska oksidacija. Nastane prevleka aluminijevega oksida s korundno fazo, ki se odlikuje po bistveno višji trdoti in obrabni obstojnosti v primerjavi s prevlekami, pripravljenimi z anodno oksidacijo.

Plasma electrolytic techniques

ABSTRACT

Plasma electrolytic techniques are similar to electrolysis, however, they are conducted at much higher voltages. A plasma envelope forms around the workpiece, which enables the formation of a compact film. The surface can be alloyed by the elements from the electrolyte, while for aluminum substrates the plasma electrolytic oxidation is especially useful. An aluminum oxide coating containing the corundum phase forms, which has a much higher hardness and wear resistance compared to coatings prepared by anodic oxidation.

1 UVOD

Plazemska elektroliza (*plasma electrolysis*) je postopek, ki je po izvedbi podoben klasični elektrolizi, s pomembno razliko, da uporabljamo znatno višje napetosti. Zaradi tega so fizikalno-kemijski pojavi na površini elektrod popolnoma drugačni. V osnovni obliki se uporablja za kontrolirano oksidacijo površine, do neke mere primerljivo z anodno oksidacijo, tako da nastane kompaktna oksidna prevleka značilne debeline 100 µm. Površino lahko legiramo z želenimi elementi, tako da izbrane spojine teh elementov dodajamo v raztopino. Dodajamo lahko lahke elemente (dušik, ogljik, bor), kjer dosežemo podobne pojave kot pri nitriranju, cementiranju ali boriranju, ali pa karbidotvorne kovine (volfram, molibden, vanadij). Plazemsko elektrolizo lahko uporabljamo tudi za čiščenje površin ali selektivno jedkanje prevlek.

Za plazemske elektrolitske postopke obstaja vrsta izrazov in kratic, ki pogosto označujejo isto tehnologijo ali pa je razlika med njimi minimalna. Za osnovno obliko tvorbe oksida je najbolj uveljavljen izraz plazemska elektrolitska oksidacija (*plasma electrolytic oxidation*, PEO), ki ga uporabljamo tudi v tem članku. Pogosto zasledimo tudi izraz *microarc oxidation* (ali *micro-arc oxidation*, MAO), včasih pa še vrsto drugih izrazov: *microplasma oxidation* (ali *micro-plasma oxidation*, MPO), *microarc discharge oxidation* (MDO), *plasma electrolytic anode treatment*, *anode spark electrolysis*, *anode oxidation under spark discharge*, *anodic spark oxidation*, *spark*

anodizing, *microplasmic process*. Opozoriti je treba tudi na uporabo izraza anodizacija (*anodizing*), ki se v osnovi nanaša na klasično anodno oksidacijo. Trda anodizacija (*hard anodizing*, pogosto tudi *hard coat* ali *hardcoat*) pa je izvedba anodne oksidacije v ohlajenem kislem elektrolitu, s čimer se doseže višjo trdoto kot pri klasični anodni oksidaciji.

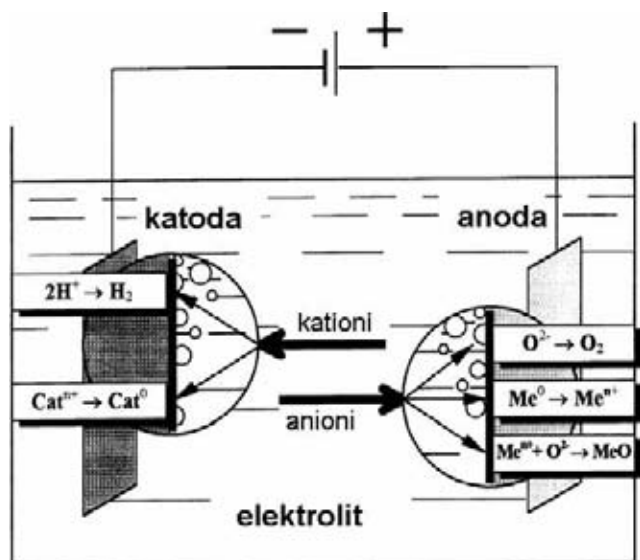
Za postopke legiranja se uporabljajo naslednji izrazi in kratice: *plasma electrolytic deposition* (PED), *plasma electrolytic saturation* (PES) in *anodic spark deposition* (ASD). Za legiranje s posameznimi elementi so v uporabi specifični izrazi in kratice: *plasma electrolytic carburizing* (PEC), *plasma electrolytic nitriding* (PEN), *plasma electrolytic boriding* (PEB).

V tem članku bomo najprej pogledali splošne značilnosti plazemskih elektrolitskih postopkov, nato pa se osredotočili na zaščito aluminija. Plazemsko elektrolizo jekla, titana in magnezija bomo le mimogrede omenili, čeprav je tako na znanstvenem kot tehnološkem nivoju obseg znanja primerljiv s področjem zaščite aluminija.

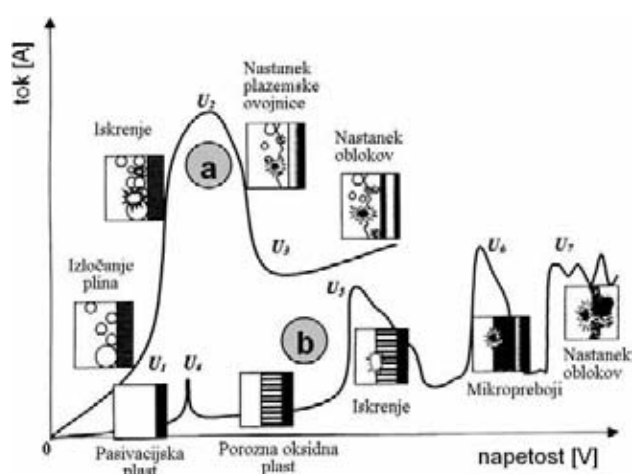
2 OSNOVE PLAZEMSKIH ELEKTROLITSKIH POSTOPKOV

Prve publikacije iz uporabe plazemskih elektrolitskih postopkov so iz začetka 80-ih let. Dober pregled nad plazemsko elektrolizo podajata dva članka ^(1,2). Tematika je že tako razširjena, da je plazemskim elektrolitskim postopkom posvečena sekcija konference EUROMAT in posebna številka revije *Surface and Coatings Technology*. Članki iz konference leta 2003 so zbrani v številki 199/2–3 (september 2005), iz leta 2005 pa v številki 201/21 (avgust 2007).

Kot rečeno, je osnova plazemske elektrolize klasična elektroliza. V najosnovnejši izvedbi gre za elektrolizo vode, kjer se na katodi (priključena na negativno napetost) razvija vodik, na anodi (priključena na pozitivno napetost) pa kisik (slika 1). Če imamo v vodi raztopljene soli, kationi (pozitivno nabiti, po navadi kovine) potujejo proti katodi, anioni (negativno nabiti, npr. NO_3^- , SO_4^{2-}) pa proti anodi. Ob primernih pogojih (napetost, vrsta elektrolita, material anode) lahko na anodi poteče oksidacija kovine. Na katodi pride do odlaganja kationov, kar je osnova galvanskega nanosa (kromiranje, zlatenje itd.). Značilne napetosti so nekaj voltov, napetost je enosmerna, proces pa poteka pri sobni temperaturi.

Slika 1: Shema klasične elektrolize ⁽¹⁾

Pri klasični elektrolizi velja Faradayev zakon: tok in napetost sta sorazmerna. Če napetost povečamo preko določene meje, linearna zveza ne velja več. Nadaljnji postopek je odvisen od tega, ali se kisik iz vode izloča kot plin ali pride do tvorbe oksida. Če se na elektrodi izloča kisik (slika 2, krivulja a), se z rastočo napetostjo povečuje število mehurčkov, pride do luminiscence, lokalnega vretja elektrolita in do prebojev v mehurčkih. Mehurčki se začnejo združevati in pri dovolj visoki napetosti (U_2 , reda velikosti 100 V) tanka ovojnica plina obliva celo elektrodo. Ker je padec napetosti skoncentriran le na tanko plast plina, nastane močno električno polje (do 10^8 V/m), ki sproži nastanek razelektritev. Pri višji napetosti (U_3) tok nekoliko pade in pride do stacionarnega stanja, ki se ga uporablja za obdelavo površin (značilno okoli 400 V). Nadaljnje povečanje napetosti pripelje do

Slika 2: Napetostno-tokovna karakteristika pri procesih plazemske elektrolize: (a) sistem, kjer se kisik izloča kot plin, (b) sistem, kjer se kisik porablja za tvorbo oksida ⁽¹⁾

prebojev, ki pa imajo negativen vpliv na kakovost površine.

V sistemih, kjer se tvori oksid, je dinamika bolj zapletena (slika 2, krivulja b). Tvorbi pasivacijske plasti, ki jo dobimo pri klasični elektrolizi, sledi rast poroznega oksida. Pri višji napetosti pride do luminiscence (U_5) in nato do mikroprebojev v plasti (U_6), ki povzročijo pretaljevanje plasti. V tej fazi se mikrostruktura plasti zgosti, lahko pa pride tudi do legiranja z elementi iz elektrolita. Pri še višji napetosti (U_7) nastanejo preboji do podlage, ki poškodujejo površino elektrode. V praksi redko naletimo na takšen postopen vrstni red pojavov, ampak pogosto nastajajo sočasno.

Temperatura elektrolita sicer ni dosti višja od sobne temperature, v ozkem območju plazme pa doseže nekaj tisoč stopinj Celzija. Za kratek čas se lokalno močno segreje tudi tanka plast na površini elektrode, ki pa se zaradi velike mase okoliškega materiala izjemno hitro ohladi (hitrost ohlajanja do 10^8 K/s). Pride tudi do pretaljevanja. Posledica hitrega ohlajanja je nastanek metastabilnih faz in prenasajenih trdnih raztopin, kot primer omenimo nastanek zelo trde korundne faze α - Al_2O_3 pri plazemski elektrolitski oksidaciji aluminija. Pri postopkih legiranja površine dosežemo tudi za faktor 2,5 večje hitrosti difuzije v primerjavi s klasičnimi postopki (npr. plinsko nitiranje).

Oprema za plazemsko elektrolizo je v osnovi sestavljena iz električno izolirane posode z elektrolitom in sistemom za električno napajanje (slika 3). Za napajanje se uporablja izmenična ali pulzna enosmerna napetost, poročajo pa tudi o prvih uspešnih nanosih s pulzno izmenično napetostjo. Zaradi enostavne zasnove so postopki cenovno ugodnejši od vakuumskih postopkov, pa tudi od galvanskih postopkov. Priprava vzorca je enostavna, saj obsega le kemično čiščenje in razmaščevanje. Dodatna predobdelava, kot sta jedkanje ali aktivacija površine, ni potrebna. Ključna parametra za kakovost nanosa sta sestava elektrolita in pravilno krmiljenje napetosti, pomembni pa so tudi temperatura elektrolita, oblika elektrode in pravilno mešanje.

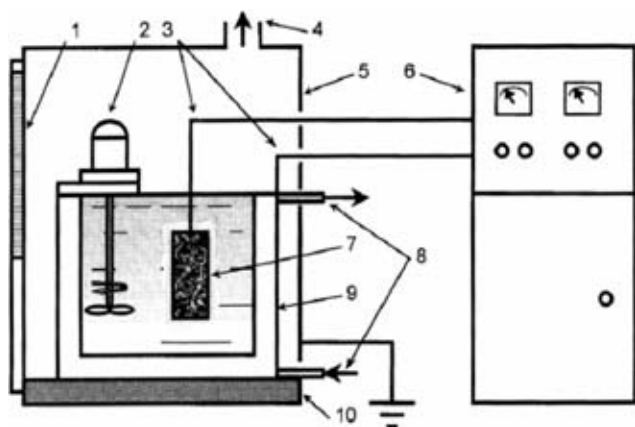
3 PLAZEMSKA ELEKTROLITSKA OKSIDACIJA ALUMINIJA

Plazemska elektrolitska oksidacija aluminija poteka po krivulji b slike 2. Zaporedje pojavov rasti prevleke je prikazano na sliki 4. V osnovi rastejo otočki amorfne Al_2O_3 , med njimi nastajajo preboji, ki povzročijo pretaljevanje, utrjevanje in zgoščevanje materiala. Prevleka raste navznoter (proti podlagi) in navzven.

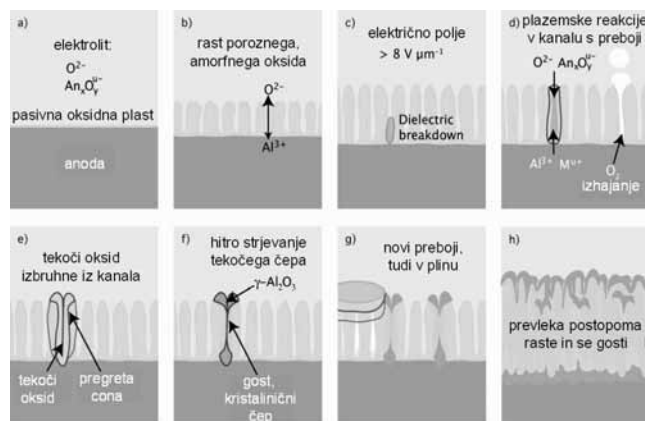
Na začetku je treba poudariti, da "prevleka" aluminijevega oksida, ki nastane pri plazemski elektrolitski oksidaciji, ni ostro ločena od podlage – namesto nanašanja prevleke na podlago je bolj ustrezno govoriti o transformaciji površinskega dela podlage. Značilna debelina tega področja je nekaj desetink milimetra, sestavljen pa je iz naslednjih plasti (slika 5):

- Porozna zunanja plast je pretežno sestavljena iz γ - Al_2O_3 in amorfne Al_2O_3 . Ima relativno nizko trdoto (500–1000 HV) in slabo obrabno obstojnost. Za večino aplikacij jo je treba pred uporabo odpolirati.
- Kompaktna notranja plast obsega poleg γ - in amorfne faze tudi znaten delež korundne faze α - Al_2O_3 . Ima visoko trdoto (900–2000 HV) in odlične mehanske lastnosti. Velikost kristalnih zrn je reda velikosti 100 nm, kombinacija trde korundne in mehke amorfne faze pa poleg visoke trdote zagotavlja tudi relativno veliko žilavost in odpornost proti širjenju razpok.
- Tanka, pretežno kovinska vmesna plast (ne navajajo je vsi viri).

Sicer pa je globinska porazdelitev elementov (še posebej, če dodajamo legirne elemente v elektrolit) precej kompleksna in močno odvisna od parametrov nanašanja. Kot velja splošno za plazemske elektrolitske postopke, lahko lastnosti prevleke znatno spreminjamo s parametri priprave, predvsem z napetostjo. Parametre nanašanja prilagodimo elementarni sestavi osnovnega materiala (vrsti legirnih elementov v zlitini). Vizualno je postopek kot izdatno iskrenje po površini, katerega intenziteta se s časom spreminja. Značilna hitrost rasti prevleke je $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Debelina prevleke je v širokem obsegu 1–150 μm , za večino aplikacij je primerno okoli 40 μm . Večja debelina je priporočljiva v primerih intenzivne obrabe.

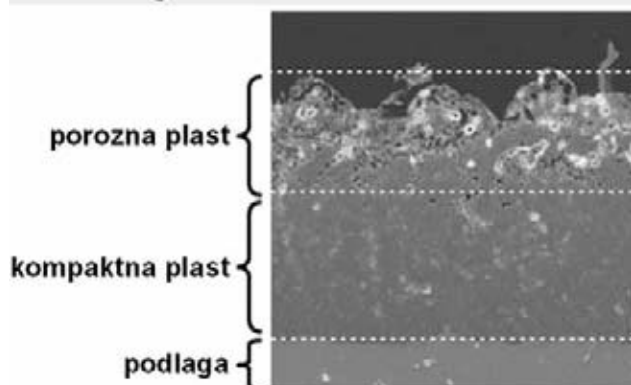
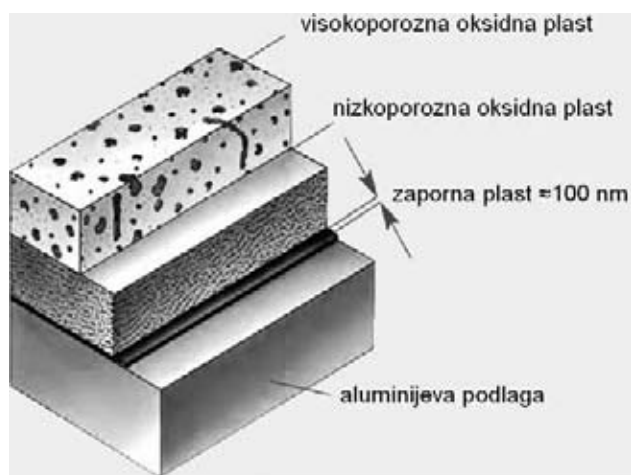


Slika 3: Shema sistema za plazemsko elektrolizo: (1) okno, (2) mešalo, (3) priključni kabli, (4) izpust, (5) ozemljeno ohišje, (6) napajalna enota, (7) obdelovanec, (8) hladilni sistem, (9) kad, (10) izolirna podlaga ⁽¹⁾



Slika 4: Pojavi med rastjo prevleke pri plazemski elektrolitski oksidaciji aluminija ⁽¹³⁾

Oksidna prevleka se odlikuje po zelo dobri adheziji, kar je posledica zveznega prehoda iz prevleke v podlago. Če že pride do luščenja, pa je to posledica razpok v zgornjem delu osnovnega materiala. Prevleka tudi dobro obliva robove in notranje dele, brez nastajanja razpok ⁽³⁾. Trdota je v obsegu 1700–2200 HV (za prevleke na osnovi korunda), kar je za faktor 5 več od anodno oksidiranega aluminija in za faktor 20 več od kovinskega aluminija. Trdota pa je precej odvisna od parametrov nanašanja, ki jih je treba



Slika 5: Shematski prikaz triplastne strukture oksidne prevleke ⁽¹⁴⁾ (zgornaj) in posnetek prereza oksidne prevleke, narejen z vrstičnim elektronskim mikroskopom ⁽¹⁵⁾ (spodaj)

prilagoditi danemu osnovnemu materialu. V primeru prekrivanja pločevine pride tudi do znatnega povečanja efektivnega elastičnega modula, tako je elastični modul sistema pločevina + prevleka tudi za faktor 3 večji od elastičnega modula neprekrivane pločevine.

Za keramične prevleke je v splošnem značilna slaba obstojnost proti utrujanju, vendar je pri oksidnih prevlekah, pripravljenih s plazemsko elektrolitsko oksidacijo, ta prispevek manj izrazit, kar je deloma posledica kompresijskih notranjih napetosti ⁽⁴⁾. Hrapavost R_a prekrita izdelka se poveča na 10 % debeline prevleke, pri čemer pa se dimenzije izdelka povečajo le za 10–40 % debeline prevleke (preostali del plasti raste navznoter). Tudi korozijska obstojnost je precej boljša od obstojnosti golega aluminija ⁽⁵⁾ in nerjavnega jekla AISI 316 ⁽⁶⁾. Temperaturna obstojnost prevleke je dobra, saj omogoča kontinuirno izpostavljenost temperaturi do 500 °C in kratkotrajne šoke do 2000 °C. Oksidna prevleka je dober toplotni in električni izolator, pri čemer pa pri upornosti prevleke igra veliko vlogo debelina. Iz ekološkega razloga je pomembno, da elektroliti niso strupeni in ne vsebujejo kromatov in težkih kovin.

Obrabna obstojnost je za razred boljša od golega aluminija in primerljiva s kompoziti na osnovi WC, s tem da se vrhnja, porozna plast relativno hitro obrabi ^(1,5). Tudi v primerjavi z nanosom Al_2O_3 z detonacijo (*detonation gun*) in masivnim Al_2O_3 je abrazijska, erozijska in drsna obraba manjša ⁽⁷⁾. Koeficient trenja je sicer relativno visok, ga pa lahko s poliranjem vrhnje porozne plasti precej zmanjšamo. Dobre tribo-loške rezultate dobimo z mazanjem, za suho trenje pa je prevleka manj primerna ⁽⁶⁾. Kljub slabim mehanskim lastnostim zunanje porozne plasti pa lahko prav pore uporabimo kot zalogo druge faze, npr. maziva. Mikroporoznost se razteza tudi v kompaktni plasti.

Posebno zanimiva je kasnejša impregnacija s PTFE, ki se ujame v pore znotraj oksidne plasti, kjer ostane kot zaloga maziva. Tako dobimo dvoplastno prevleko: trdo osnovno aluminij-oksido plast in vrhnjo samomazivno plast PTFE. Takšna kombinacija poleg zmanjšane trenja (koeficient trenja se zniža z 0,9 na 0,2) tudi olajša izbijanje obdelovanca iz orodja. V uporabi je tudi impregnacija s kovinami za povečanje žilavosti ⁽⁸⁾. Poleg polimerov je možna kodepozicija kovin, nanos dodatne trde prevleke, barvanje ali lakiranje.

V elektrolit lahko dodajamo tudi ione drugih elementov, pogosto je dodajanje silikatov za tvorbo mulitne prevleke ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), ki se odlikuje po nizki toplotni prevodnosti ⁽⁹⁾. Plazemska elektrolitska oksidacija je lahko tudi eden od korakov večstopenjskega procesa zaščite površine (postopki dupleks, hibridni postopki). Poročajo o povečanju obstojnosti proti utrujanju in povečani mikrotrdoti, če aluminijevo

podlago predhodno utrdimo s peskanjem ⁽¹⁰⁾. Prvi eksperimenti so bili tudi opravljeni v kombinaciji s PVD-postopki, in sicer so vzorec po plazemski elektrolitski oksidaciji spolirali, nanj pa s katodnim lokom nanесли prevleko TiN ⁽¹¹⁾. S tem so zmanjšali koeficient trenja v primerjavi s podlago brez dodatne TiN-prevleke.

Ena od odlik plazemske elektrolitske oksidacije je možnost nanašanja prevleke v manj dostopne predele (izvrtine, notranji deli cevi). Neizpolnjenost nanašanja v manj dostopne predele je namreč precejšnja ovira pri nekaterih drugih postopkih (npr. klasična elektroliza). V primeru aluminijeve cevi (dolžina 100 mm, ϕ 10 mm) je z uporabo standardne konfiguracije plazemske elektrolitske oksidacije debelina prevleke na sredini cevi padla na polovico glede na debelino na ustju cevi ⁽¹²⁾. Z uporabo dodatne pomožne elektrode, vstavljene v cev, pa zaznavnega padca debeline sploh ni bilo več.

4 SKLEP

Čeprav so fizikalno-kemijske osnove plazemske elektrolize znani že desetletja, pa se je postopek v industriji uveljavil šele v zadnjih letih. Proizvajalci ponujajo na trgu prevleke pod najrazličnejšimi imeni, najbolj razširjena pa je plazemska elektrolitska oksidacija aluminija. Kljub višjim stroškom nanašanja prevleke ima tako zaščiten površina nekajkrat večjo trdoto in obrabno obstojnost v primerjavi s klasičnimi postopki zaščite aluminija.

LITERATURA

- ¹A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology* **122** (1999), 73–93
- ²P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8746–8760
- ³Aluminium tools cut costs of high volume moulding, http://www.keronite.com/public/info/_keronite/Aluminium_tools_cut_costs_of_high_volume_moulding%20_2.pdf
- ⁴B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczuk, The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8688–8694
- ⁵X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology* **149** (2002), 245–251
- ⁶T. B. Wei, F. Y. Yan, J. Tian, Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **389** (2005), 169–176
- ⁷L. R. Krishna, K. R. C. Somaraju, G. Sundararajan, The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, *Surface and Coatings Technology* **163** (2003), 484–490
- ⁸A. S. Shatrov, Light alloy-based composite protective multifunction coating, EP1231299, 1999

- ⁹J. A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova, T. W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8683–8687
- ¹⁰D. T. Asquith, A. L. Yerokhin, Y. R. Yates, A. Matthews, Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy, *Thin Solid Films* **515** (2006), 1187–1191
- ¹¹S. H. Awad, H. C. Qian, Deposition of duplex Al₂O₃/TiN coatings on aluminum alloys for tribological applications using a combined microplasma oxidation (MPO) and arc ion plating (AIP), *Wear* **260** (2006), 215–222
- ¹²W.-C. Gu, G.-H. Lv, H. Chen, G.-L. Chen, W.-R. Feng, S.-Z. Yang, PEO protective coatings on inner surface of tubes, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 6619–6622
- ¹³J. A. Curran, The KERONITE process: Structure and Properties, 2006, <http://www.daksonline.dk/Program%20June%202006/JAC%20-%20D-AKS%20Copenhagen.pdf>
- ¹⁴<http://www.aimt-group.com/177-0-grundlagen.php>
- ¹⁵F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwicz, G. Henrion, T. Belmonte, L. Du-jardin, A. Viola, J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 8677–8682

POVRŠINSKA OBDELAVA MATERIALA – OBSTRELJEVANJE S KROGLICAMI

Uroš Zupanc

Institut za varilstvo, Ptujška 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Proces obstreljevanja površine s sferičnimi delci je pomembna in že dolgo poznana površinska obdelava v hladnem. Namen obstreljevanja površine različnih strojnih in konstrukcijskih elementov s kroglicami je povečati trajno dinamično trdnost in korozijsko odpornost obremenjenih površin elementov. Ta postopek utrjevanja z lokalno površinsko plastično deformacijo v materialu ustvari zaostale tlačne napetosti in poveča trdoto v tankem površinskem sloju, kar zavira nastanek in rast razpok.

Surface treatment of materials – shot peening

ABSTRACT

Shot peening has been an important and well-known surface cold-hardening process applicable to various machine parts and tool surfaces for quite a long time since it improves fatigue strength and corrosion resistance of the stressed surface. Because of plastic deformation, hardening by shot peening provides an increase in hardness and induces compressive residual stresses in the thin surface layer, which reduces material fatigue and prevents the generation and propagation of cracks.

1 UVOD

Proces obstreljevanja površine z delci (angl: *shot peening*, nem: *Kugelstrahlbearbeitung*) je pri nas in v tujini dobro poznana površinska industrijska obdelava materiala, katere namen je povečati uporabnost dinamično obremenjenih izdelkov, izboljšati njihove mehanske lastnosti ter obrabno in protikorozijsko odpornost. *Shot peening* (v nadaljevanju SP) je podoben klasičnemu "peskanju" izdelkov s to razliko, da se med obdelavo uporablja sferični medij, ki ga sproti kontroliramo. Pomembno je, da je medij (kroglice) brez ostrih robov in znotraj po standardih določenih toleranc oblike, materiala in velikosti (mase). Pri SP-postopku gre torej za t. i. "mikrokovanje" celotne površine s kroglicami, ki jih pospešujemo v avtomatiziranih sistemih. Postopek je standardiziran po SAE AMS-2430M, ki je nadomestil dosednji standard z oznako SAE AMS-13165.

Udarne energija medija je odvisna od hitrosti (20–150 m/s), udarnega časa (nekaj nanosekund) in seveda mase medija. Pri SP ob udarcu kroglice v tankem površinskem sloju ustvarimo lokalno plastično deformacijo zaradi razrivanja materiala (slika 1). Tlačno obremenjena kristalna zrna se po deformaciji poskušajo povrniti v prvotno obliko. Ovirana relaksacija privede do zaostalih tlačnih napetosti v globini do nekaj desetink milimetra. Te zaostale tlačne napetosti so ugodne, saj zavirajo nastanek in rast površinskih razpok na sami površini in pod njo. Poleg

tega intenzivna površinska plastična deformacija vpliva na mikrostrukturne spremembe oblike kristalnih zrn, utrditev tankega površinskega sloja in povečanje števila dislokacij. SP-obdelava tudi izboljša odpornost v korozijskih atmosferah z zaviranjem širjenja korozijskih razpok. SP ima še poseben pomen pri delih, ki ne smejo biti toplotno obdelani, a zahtevamo obrabno površinsko odpornost. Lastnosti utrjevanja površine so seveda odvisne od mehanskih lastnosti kovine oz. njene zlitine.

Induciranje kontroliranih zaostalih napetosti z SP-postopkom se s pridom uporablja v industriji. Še posebej je postopek aktualen v letalski, avtomobilski, medicinski in jedrski industriji. Uporabnost SP-postopka zaradi ugodnih vplivov na mehanske lastnosti obdelovancev se kaže v zmanjšanju mase strojnih elementov, ki morajo biti ustrezno dimenzionirani za dane obremenitve (npr. pri vzmetnih mehanizmih v avtomobilski industriji, zobniških sistemih, rotorskih sistemih in vzletno-pristajalnih mehanizmih v letalski tehniki). Posledično omogoča razvoj manj konzerватivnih dizajnov, kjer lahko v kombinaciji z ostalimi postopki obdelave površine zagotovimo ustrezno kakovost. Nadalje lahko določimo terminsko natančnejši sistem vzdrževanja, ki temelji na natančnem planiranju trajne dinamične trdnosti.

SP-postopek je le eden izmed postopkov "peening" za induciranje zaostalih napetosti. V zadnjih letih se pospešeno razvija sodoben način tehnologije "peening", kjer induciramo zaostale napetosti z udarnimi valovi, nastalimi s pulzirajočo lasersko svetlobo visokih energij. Postopek se imenuje "*laser shot peening*" in se že uporablja v letalski in vesoljski industriji. Omejitve industrijske uporabe so zaenkrat zelo visoki investicijski in posledično obratovalni stroški. Ena izmed možnih variacij obdelave z uporabo SP-tehnologije je razvoj v smeri natančnega oblikovanja obdelovanca (t. i. proces *shot peen forming*). Pri tem lahko s preciznim enostranskim ali obojestranskim



Slika 1: Zaradi udarne energije medija prihaja na površini do razrivanja materiala (levo), ki ustvari zaostale napetosti na površini in pod njo (desno) ⁽¹⁾.

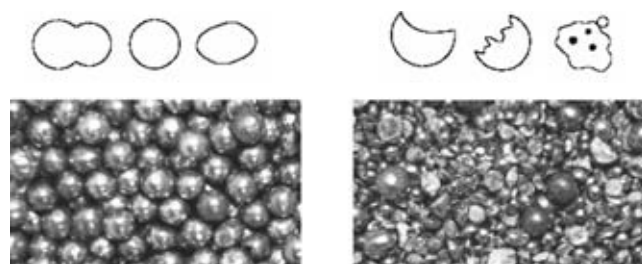
obstreljevanjem posameznih področij obdelovanca dosežemo želeno spremembo oblike z izbočenjem materiala zaradi visokih lokalnih zaostalih napetosti. Nadalje je mogoče z izborom ustreznih nastavitev SP-obdelave popravljati zvitost ali valovitost materiala zaradi predhodnih obdelav. Ker poteka SP-obdelava v hladnem, je posledično stabilnost same oblike zelo dobra.

2 KONTROLA IN IZVEDBA SP-POSTOPKA

SP-tehnologija je za doseg želene kvalitete dokaj kompleksna tehnologija, čeprav je na prvi pogled videti enostavna. Da bi dosegli ustrezno produktivnost, učinkovitost in praktično uporabnost naših obdelanih izdelkov, je pri samem postopku treba spremljati parametre, ki opisujejo obdelovanec ter parametre same SP-obdelave. Določiti je tako treba ⁽²⁾: a) medij obdelave; b) stopnjo prekrivanja; c) intenziteto obdelave (energija medija); d) stopnjo nasičenja (saturacija).

Naprave za SP-obdelavo lahko delimo v dve kategoriji. Eno predstavljajo naprave, katerih princip delovanja temelji na principu rotacije, kjer medij usmerjamo na površino obdelovanca. Prednost rotirajočega pospeševalnega sistema je v usmerjanju medija z velikimi hitrostmi na površino, kjer je zato posledično potreben krajši čas obdelave. Ker pa pri samem postopku potrebujemo velike količine medija, je nujno potrebno obdelovanec zapreti v ustrezno komoro. Pripomniti velja, da seveda dimenzije komore omejujejo dimenzije obdelovancev. Zaradi kinetične energije medija prihaja do obrabe glave, lopatic in ostalih usmerjevalnih elementov ter tudi sten komore. Nadaljnji problem predstavljajo visoki stroški obdelovalnih naprav večjih dimenzij, zato se po navadi investicije v opremo namenjajo za procesiranje točno določenih obdelovancev. V velikih proizvodnjah se ta kategorija izkaže za najugodnejšo.

Drugo kategorijo predstavljajo sistemi, ki medij pospešujejo v curku stisnjenega zraka. Obstaja več

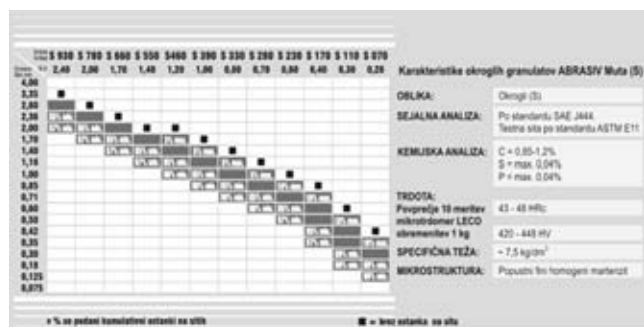


Slika 3: Primerna (levo) in neprimerna (desno) oblika medija SP ^(1,4)

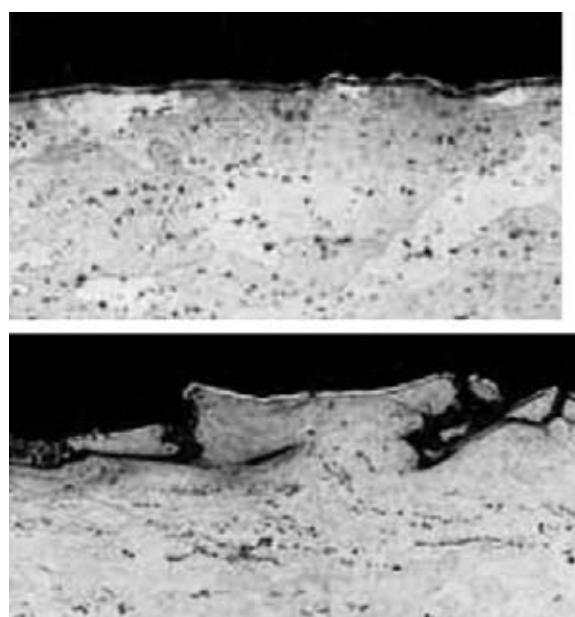
sistemov kot npr. črpanje z vakuumom, potiskanje v curek zraka, z izkoriščanjem gravitacije itd. Tudi tu se v večini primerov uporablja zaščitna komora zaradi zaščite operaterja. Glavna prednost te kategorije je njena možnost prilagajanja. Šoba se lahko giblje poljubno nad površino obdelovanca, fiksna postavitev in vpetje le-tega tako nista potrebna. Možna je uporaba za najrazličnejše tipe in oblike obdelovancev, takšne naprave so tako mnogo primernejše in cenejše v manjših obratih. Možna je tudi obdelava na terenu.

Uporaba medija je odvisna od mehanskih in uporabnih lastnosti obdelovanca. Uporabljajo se lahko jeklene, steklene ali keramične kroglice. Praktično se največ uporabljajo jeklene kroglice. Na sliki 2 so navedene lastnosti medija slovenskega proizvajalca podjetja Abrasiv Muta, d. o. o. Kako ugotoviti premer kroglice? Oznaka medija S170 npr. pomeni, da je povprečni premer kroglic 0,0170 inča oz. 0,4 mm.

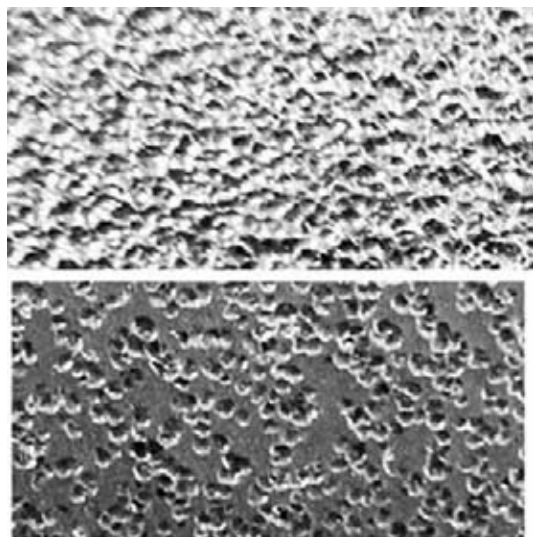
Pri spremljanju kvalitete medija je zelo pomembno, da ga med proizvodnjo sprotno kontroliramo in neustreznega izločamo. Praktična je uporaba gravitacijskega spiralnega ločevalnika. Kako kvaliteta



Slika 2: Okrogel jekleni visokoogljčni (toplotno obdelan) granulnat, primeren za SP-obdelavo, slovenskega proizvajalca Abrasiv Muta, d. o. o. ⁽³⁾



Slika 4: Stanje površine po SP-obdelavi z ustreznim (zgoraj) in neustreznim (spodaj) medijem ⁽¹⁾

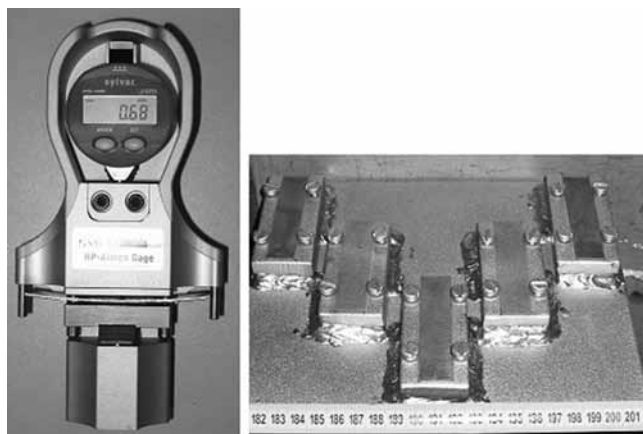


Slika 5: Primerjava med ustrezno dokončano (zgoraj) in nedokončano (spodaj) SP-obdelavo površine ⁽¹⁾

medija pomembno vpliva na kontrolo samega procesa, je prikazano na slikah 3 in 4 ^(1,3).

Stopnja prekrivanja je zelo pomembna, saj lahko premajhna gostota na eni oz. pregosto prekrivanje na drugi strani povzročita redukcijo ugodnih mehanskih karakteristik materiala. Standard ⁽²⁾ navaja, naj bo stopnja prekrivanja 100 % (*complete visual coverage*). V industrijski rabi zadostimo praktično popolnemu prekrivanju s stopnjo pokritosti 98 %, večkrat pa se uporabi stopnja 150 % ali 200 %. V zadnjem primeru naj bi teoretično na vsako točko obdelovanca udarili dve kroglici. Za kontrolo stopnje prekrivanja obstajajo posebni postopki, tudi programska oprema. Ena najenostavnejših možnosti je premaz površine s fluorescentnim sredstvom, ki se mora npr. po 100-odstotni stopnji prekrivanja v celoti odluščiti s površine. Kontrolo izvedemo z uporabo UV-luči.

Merjenje hitrosti medija v praksi zaradi raznih omejitev ni vpeljano, zato se skladno s standardom intenziteta obdelave določa oziroma meri s t. i. Almen

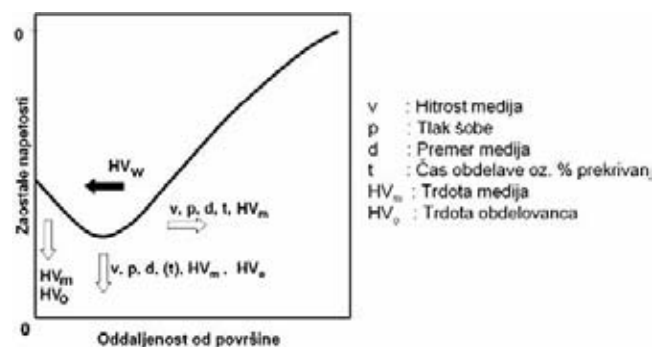


Slika 6: Praktična uporaba merjenja intenzitete obdelave po Almenu v slovenskem podjetju. Levo: merilnik izbočenja ploščice ter njihov način pritrditve med obdelavo (desno)

testom. Pri Almen testih se uporabljajo standardizirane jeklene ploščice treh debelin (oznake A, C in N). Pri SP-obdelavi se ploščice zaradi nastalih zaostalih napetosti zvijejo konveksno glede na stran obdelave. Maksimalna višina ali odklon je funkcija dovedene energije, ki se poda kot številčna vrednost intenzitete obdelave. Npr. intenziteta 8A, pomeni uporabo ploščice tipa A (debelina 1,27 mm), ki se je pri SP upognila za 0,008 inča oz. 0,2 mm. Poleg same intenzitete obdelave se uporabljajo ustrezne krivulje nasičenja (saturacije), ki nam povedo, kako dolgo naj bo posamezen obdelovanec v obdelavi. Dodati je treba, da podatek o intenziteti obdelave daje kvantitativno primerjalno vrednost raznih SP-obdelav. Treba je še opozoriti, da te vrednosti ne moremo direktno primerjati z mikrostrukturnimi spremembami in natančno vrednostjo zaostalih napetosti v materialu. V kolikor je podana zahteva naročnika, zaostale napetosti po obdelavi merimo na več možnih načinov. Ta postopek je dokaj zahteven in večinoma poteka po sami obdelavi. Uporabljajo se večinoma porušne metode merjenja: merjenje z vrtanjem izvrtin, z rentgensko ali nevtronsko defrakcijo. Razvijajo se tudi neporušne metode kot npr. z uporabo ultrazvoka, akustične emisije, termokamere ipd.

Po SP-obdelavi je površina obdelovanca zaradi udarjanja medija hrapava, vendar lahko to, če je to seveda potrebno, z brušenjem ali poliranjem ustrezno izboljšamo. Pri tem pa moramo paziti, saj s tem vplivamo na profil zaostalih napetosti. Nadalje lahko za boljšo kvaliteto površine vplivamo s t. i. dvojnim ali "dual" SP, kjer površino v drugo obstreljujemo z delci manjših premerov in manjšo gostoto obdelave ter tako znižamo stopnjo hrapavosti.

Toplotna stabilnost zaostalih napetosti po samem procesu je ključna. Pri SP-procesu je treba opozoriti na sproščanje zaostalih napetosti v izdelku, v kolikor je le-ta izpostavljen povišanim temperaturam bodisi zaradi uporabnosti ali naknadne toplotne obdelave. Spremembe vrednosti zaostalih napetosti so za določen material seveda odvisne od maksimalne



Slika 7: Shematski prikaz vpliva ključnih parametrov SP-obdelave na zaostale tlačne napetosti v materialu ⁽¹⁾

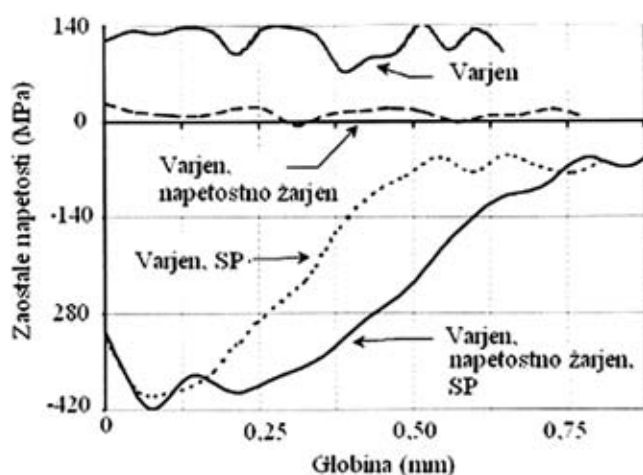
temperature in časa izpostave. Tako standard ⁽²⁾ v izogib neželenemu sproščanju priporoča maksimalno temperaturno mejo npr. za nizkoogljeno jeklo in titanove zlitine 250 °C, za aluminijeve zlitine pa 100 °C. Pri pogostem izpostavljanju strojnih elementov temperaturnim spremembam se moramo zavedati pojava toplotnega utrujanja materiala z menjajočimi se pogostimi toplotno-hladilnimi cikli, katerih vpliv ni zanemarljiv. Tako nastajajo v materialu različni temperaturni gradienti, katerih rezultat sta neenakomerno raztezanje in krčenje ter posledično neugodno notranjenapetostno stanje.

3 PRAKTIČNI PRIMERI UPORABE SP-TEHNOLOGIJE

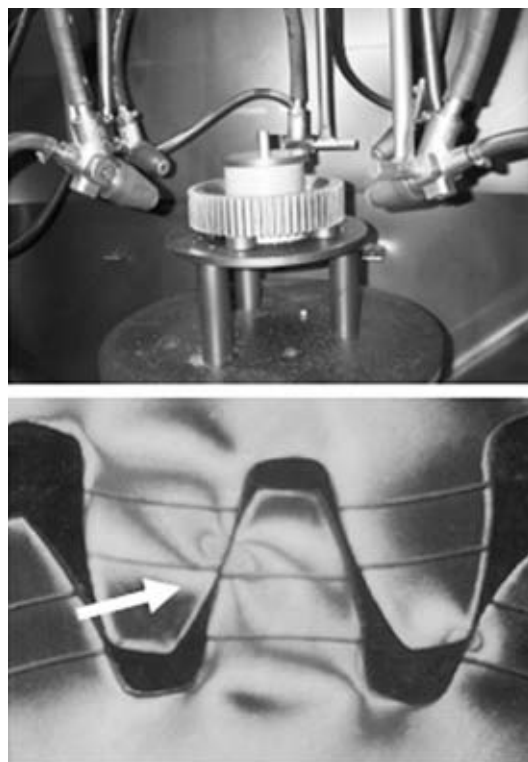
Ključna lastnost SP-procesa je torej značilno povečanje odpornosti materiala pri dinamičnem utrujanju. To dosežemo z induciranimi zaostalimi tlačnimi napetostmi, saj zaviramo nastanek in širjenje razpok v strukturi obremenjenega materiala. Danes obstaja v industriji mnogo aplikacij te tehnologije. Tako se SP uporablja konkretno na naslednjih strojnih delih avtomobilske, letalske, procesne in ostale industrije: ojnice, osi, zobniški, cilindrični, membranski in vzmetni sistemi, kardanske gredi in spoji, sklopke, turbinski sistemi, rotorji in ventilatorji, posamezni sestavni deli kompresorjev in črpalke, pnevmatskih orodij, pristajalni mehanizmi pri letalih, toplotni izmenjevalci, ventili, tlačne posode, mešalni sistemi idr. Skupna lastnost vseh omenjenih elementov so dinamične obremenitve. Nadalje se SP pri jeklenih konstrukcijah uporablja na področjih večjih koncentracij napetosti kot npr. ob izvrtinah, zarezah, dimenzijskih prehodih, vogalih, zvarnih spojih, posameznih detajlih tankostenskih konstrukcij in ostalih posebnostih ali oblikah. Obstajajo še številne druge

možnosti uporabe, in sicer: zmanjšanje anomalij po toplotni obdelavi materiala (npr. po procesu karboniziranja, nitiranja ali karbonitriranja jekla), čiščenje in dekontaminacija površin obdelovanca, odprava manjših podpovršinskih poroznosti v materialu, obdelava po varjenju, povečevanje ali zmanjševanje hrapavosti površine, obdelava implantov, upogibanje ali izravnavanje, povečanje trdote tankega sloja pod površino, zaobljenje ostrih robov obdelovancev, različne estetske obdelave itd. Tudi v Sloveniji se ta postopek namensko uporablja. Tako npr. ravenko podjetje Styria vzmeti, d. o. o., izvaja SP pri obdelavi listnatih vzmeti za tovarni program. Tudi livarne "peskajo" ulitke s sferičnim medijem.

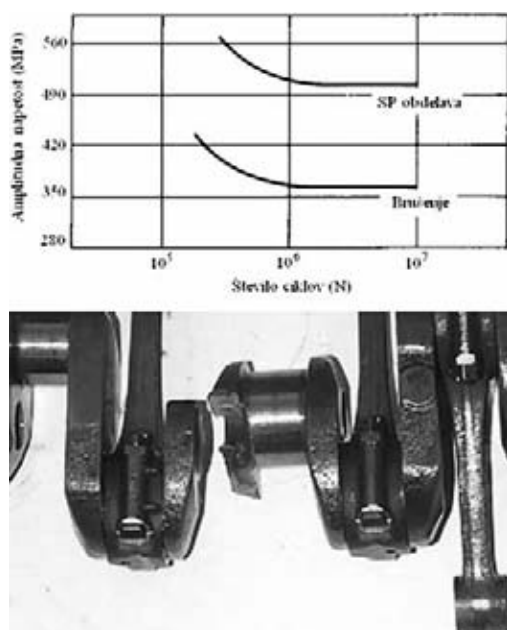
Predstaviti podrobnosti vpliva induciranih zaostalnih napetosti z SP-postopkom na delovanje posameznih strojnih delov je na tem mestu zaradi obsega članka nemogoče. Prikazane so posamezne analize. Po varjenju nastanejo na zvarnih spojih neželene zaostale natezne napetosti, katerih vzrok je toplotna ekspanzija oz. krčenje taljenega osnovnega in dodatnega materiala. Staljen dodatni material se veže z osnovnim materialom, katerega temperatura je precej nižja. Tako se v zvaru temperatura hitro zniža, s tem pa prihaja do krčenja materiala, ki je ovirano zaradi nastale vezave taline z osnovnim materialom. Rezultat tega je raztezanje materiala zvara na meji z osnovnim materialom. To toplotno vplivano področje (TVP) je



Slika 8: Analiza zaostalnih napetosti po varjenju jekla ter po kombinacijah naknadnih obdelav, ki vplivajo na odpornost materiala pri dinamičnih obremenitvah ⁽¹⁾



Slika 9: SP-obdelava zobnika s pospeševanjem medija v curku stisnjenega zraka (zgoraj) ter shematski prikaz napetosti v zobniškem prenosu, ki jih želimo z SP-tehnologijo ustrezno zmanjšati (spodaj) ⁽¹⁾



Slika 10: Prikaz dinamičnega obremenjevanja za različne končne stopnje obdelave gredi, kjer lahko analiziramo ugoden vpliv SP-tehnologije (zgoraj) ter utrujenostni zlom gredi (spodaj) ⁽⁵⁾

tako zaradi zaostalih nateznih napetosti najbolj izpostavljeno nastajanju in širjenju razpok pri dinamično obremenjenih spojih. Poleg navedenega se z neenakomernim dodajanjem materiala, raznoliko kemijsko in strukturno sestavo osnovnega in dodajnega materiala, oteženo geometrijo varjenja, napakami itd. te napetosti samo še povečujejo. Namen SP-obdelave pri varjenih spojih je odprava ali vsaj zmanjšanje teh zaostalih (nateznih) napetosti v zvarjencih. Z znižanjem teh napetosti se tako poveča trajno dinamično trdnost materiala. Kombinacija toplotne obdelave (žarjenje za odpravo notranjih napetosti) in naknadne SP-obdelave daje najboljše rezultate po samem postopku varjenja (slika 8).

Pri izdelavi gredi je SP pomembna obdelava kritičnih prehodnih področij, saj so ti detajli močno dinamično in obrabno obremenjeni. Primer utrujenostnega zloma je prikazan na sliki 10. Izkušnje uporabe SP-postopka na kovanih in litih jeklenih grede kažejo povečanje odpornosti na dinamično utrujanje v rangu 10–30 % ⁽¹⁾.

SP-postopek se uspešno uporablja tudi pri galvaniziranju materiala (kromiranje, nikljanje). Ko je material obremenjen z zunanjo napetostjo, lahko pride do nastanka razpok, ki se nadalje širijo v osnovni material. Če pred galvanizacijo osnovni material obdelamo z SP-tehnologijo, se te težave zmanjšajo, kar je shematsko prikazano na sliki 11. Površinska plast z zaostalimi tlačnimi napetostmi prepreči širjenje mikrorazpok v osnovni material.

Nadalje se SP-postopek uporablja tudi v medicini. Pomembna aplikacija je obdelava implantov, kjer se



Slika 11: Preprečitev širjenja mikrorazpok z SP-obdelavo ⁽¹⁾

večinoma uporablja titan, tantal ali niobij oz. njihove zlitine. Raziskave ⁽⁶⁾ kažejo, da z induciranjem zaostalnih napetosti z SP izboljšamo uporabnost implantov v rangu 10–50 %. Npr. implant v ustni votlini so izpostavljeni kombinaciji visokocikličnega utrujanja (tudi do 10 milijonov ciklov na leto) in korozijskega okolja, zato je uporaba SP-tehnologije smotna. Seveda se v teh primerih uporablja poseben medij obdelave (npr. prah SiZrO_2 dimenzij nekaj deset mikrometrov), po SP-obdelavi pa se površina za odpravo potencialnih kontaminacij ustrezno ionsko jedka.

4 SKLEP

Kot že uvodoma omenjeno, postopki "peening" dokazano ugodno vplivajo na dinamično in korozijsko obremenjen material. Na tem področju se z razvojem novih tehnologij in opreme venomer širi tudi aplikativnost procesa. Bralcem, ki bi jih zanimalo še kaj več o SP-postopku, priporočam ogled spletne strani www.shotpeener.com. Stran je aktualna že od leta 1995 in na njej lahko najdete priporočila uporabe SP-postopka, aktualne informacije o dogajanju na tem področju, ključna svetovna podjetja za opremo in storitve itd. Tisti, ki pa se želijo še boljše seznaniti o osnovah in aplikacijah, pa lahko brezplačno prebirajo članke in predstavitve mednarodnih konferenc ter sodelujejo na forumu. Uredniki omenjene spletne strani jo (upravičeno) kar imenujejo univerza za SP-obdelavo. Sicer tudi na našem inštitutu v sodelovanju s Fakulteto za strojništvo v Ljubljani in

Institutom "Jožef Stefan" izvajamo raziskave na tem področju.

5 LITERATURA

¹Shot Peening Applications, 8th Edition, Metal Improvement Company, 2005

²SEA AMS 2430M. Shot peening, Automatic. 2003

³Spletni katalog podjetja Abrasiv Muta, d. o. o.,
<http://www.abrasivmuta.si>

⁴SEA AMS-S-13165. Shot peening of metals parts. 1997

⁵J. Champaigne, Shot peening overview, 2001, <http://www.shotpeener.com/learning/spo.pdf>

⁶M. Papakyriacou, H. Mayer, International Journal of Fatigue 22 (2000) 873–886

PROSLAVE PETERLINOVE 100-LETNICE

Stanislav Južnič

AMNIM, d. o. o., Gorazdova 3, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V letu 2008 ne praznujemo le Trubarjeve 500-letnice, temveč tudi Peterlinovo 100-letnico. Opisani so osrednji dogodki, ki so in še bodo dostojno obeležili jubilej staroste ljubljanskih fizikov in ustanovitelja Instituta "Jožef Stefan": objave v tujini, simpozij pri SAZU in razstava Tehniškega muzeja Slovenije v Bistri.

Peterlin's centenary anniversaries

ABSTRACT

Besides Trubar's 500th anniversary Slovenia also celebrates Peterlin's 100th anniversary in 2008. The central events paying respect to the founder of Ljubljana physics and Jožef Stefan Institute are listed: the publications abroad, SAZU symposium, and Technical museum of Slovenia Bistra exhibition.

1 UVOD

Z letošnjo proslavo stoletnice Peterlinovega rojstva, 70-letnice njegovega doktorata in 15-letnice smrti slovenska znanost nekako vstopa v dobo zrelosti. Zato smo se še posebej potrudili, da bi dostojno obeležili visoke jubileje v sodelovanju med slovenskimi, nemškimi in ameriškimi znanstveniki, ki jih je Peterlin vse po vrsti zaznamoval.

2 RAZSTAVA TMS V BISTRI

Peterlinu posvečeno razstavo Tehniškega muzeja Slovenije (TMS) v Bistri bomo po polletnih pripravah odprli na njegov rojstni dan (25. 9. 2008). Na ogled bo dobra dva meseca, do 3. 12. 2008, ko nekdanje bistrske samostanske prostore zaprejo zaradi težav z ogrevanjem; avtor razstave, ki je tudi pisec teh vrstic, pa se bo moral vrniti v ZDA. Potekajo tudi dogovori za gostovanje izvrstno pripravljene razstave pod vodstvom fizika, direktorja dr. Oresta Jarha, in njegove pomočnice Irene Marušič drugod po Sloveniji in v zamejstvu. Avtor razstave in drugi strokovnjaki bodo dogodek popestrili z več priložnostnimi nedeljskimi predavanji. Zaradi zbornika SAZU ne bo posebne izdaje celotnega razstavljenega gradiva, vendar bo le-to dostopno na svetovnem spletu.

TSM v Bistri si je že pred leti pridobil Van der Graaffov generator, zgrajen v Peterlinovi dobi. Ob njem bomo razstavili še Peterlinove osebne predmete (računalnik, "rehenšiber", aktovka), predvsem pa Peterlinova dela in spominske zapise njegovih sodelavcev. Med poglobitnimi zanimivostmi bo njegov učbenik fizike iz leta 1940, ki je s svojim sodobnim načinom obravnave vakuumске tehnike še vedno osnova vseh slovenskih univerzitetnih fizikalnih

učbenikov. Razstava bo zasnovana tako, da si bo lahko zvedavi obiskovalec Peterlinove knjige prelistal in se dodobra poučil o njihovi vsebini. Posebno zanimivi "ocvirki" bodo nadvse duhoviti zapisi Ivana Kuščerja o njegovih sporih s Peterlinom v zvezku naslovljenem "Fakultetništvo, institutništvo, organizacija znanstvenega dela in druge afere" ter še bolj napeti zvezek "Cvetje svetega Štefana (in Infima)". Postregli bomo z doslej neobjavljenimi fotografijami gradnje IJS in fakultete na Jadranski. Ne bo manjkalo niti dokumentov o Peterlinovem sodelovanju z Osredkarjem, Čopičem, Moljkom in drugimi tvorci slovenskega znanja.

Razstavljenih bo deset slovensko-angleških panojev dimenzij 1 m × 2 m s po desetimi slikami in 1000 črkovnimi znaki na vsakem. Prvi pano bo pripovedoval o življenju akad. prof. dr. Antona Peterlina, njegovih učiteljih na gimnaziji in Univerzi v Ljubljani ter na doktorskem študiju v Nemčiji.

Drugi pano bo opisal Peterlinove predvojne objave, delo na univerzi, doktorat in učbenik fizike, v katerem bomo posebej izpostavili tedanje vakuumске tehnike. Dodali bomo še medvojne dogodke, ki so zaznamovali Peterlinovo delo.

Tretji pano bo obravnaval fizikalni institut v Ljubljani pod vodstvom akad. prof. dr. Antona Peterlina in njegovo gradnjo v sodelovanju z ministrom Borisom Kidričem. Posebej bomo ovrednotili vakuumске naprave, ki jih je Peterlin nabavljal. Dogodke bomo ponazorili tudi s fotografijami.

Četrty pano bo govoril o preimenovanju Fizičnega instituta v IJS, slovesnem odprtju IJS in Peterlinovem delovanju v SAZU. Poimenovanje ljubljanskega Fizičnega instituta v Institut "Jožef



Slika 1: Čermeljeva knjiga o Stefanu v prvi izdaji, ki je leta 1950 navdušila slovensko fizikalno srenjo za poimenovanje Instituta "Jožef Stefan"

mannom in Hasenöhrlem zasedel nekdanjo Stefanovo stolicu za teoretsko fiziko na dunajskem vsučilišču. Pri nas je izšlo samo nekaj priložnostnih krajših člankov. Niti obširnejši življenjepisi ni mogel zagledati belega dne in komemorativni večer, ki sta ga skupno priredila »Prirodoslovno društvo« in »Klub koroških Slovencev« v Ljubljani, bi se bil moral skoraj odpovedati zaradi preskromne udeležbe. A tudi drugače nismo Slovenci ničesar storili, da bi slavili svojega velikega rojaka. Le neko še nastajajočo ulico v Šiški, ki se izgublja v polju, smo po njem imenovali »Stefanova ulica«.

Zato naj bo ta življenjepisi, ki je bil sestavljen ob stoletnici njegovega rojstva, vsaj sedaj z zamudo prvi kamen za lepši in trajnejši spomenik, ki ga moramo postaviti velikemu sinu svojega naroda — JOSIPU STEFANU.

Slika 2: Zadnja stran Čermeljeve knjige o Stefanu v prvi izdaji, kjer Slovence (uspešno) nagovarja za večjo počastitev slovitega rojaka (Čermelj, 1950, 55)

Stefan" se je pravzaprav kalilo v sodelovanju s Peterlinovim prijateljem Lavom Čermeljem, ki je v tem času objavil knjigo "Josip Stefan, življenje in delo velikega fizika". Čermelj je knjigo sicer napisal že poldrugo desetletje prej, ob 100-letnici Stefanovega rojstva. Knjigo je Peterlin ocenil v Proteusu kmalu po sestavku ob Čermeljevi 60-letnici. Po nekaj mesecih "lobiranja", med katerim so Čermeljevo nekoliko hrvaško zvaneče ime Josip Stefan dokončno poslovenili v Jožefa, je Peterlin predlagal na seji matematično-fizikalno-tehniškega razreda SAZU, naj se Fizikalni institut poimenuje po Jožefu Stefanu. Peterlin je v podkrepitev svoje pobude po Čermeljevem opisu navajal Stefanove mladostne slovenske pesmi. Ivan Kuščer je pozneje v nekrologu Antonu Moljku zapisal, da je bilo novo Stefanovo ime za Ljubljanski fizikalni institut pravzaprav Moljkova ideja, kar gotovo ni iz trte zvito, čeprav ni na voljo posebnih dokumentov, ki bi to potrdili. Vsekakor pa je Peterlin deloval v navezi s Čermeljem, saj je Čermeljev življenjepisi v resnici tlakoval pot za poimenovanje IJS. Peterlin je malo pred Čermeljevo smrtjo napisal tudi predgovor v Čermeljevo knjigo "Materija in energija", polno opisov in skic vakuumskih naprav, ki je Peterlina že kot mladega

gimnazijca zapeljala k fiziki. Tako sta se Peterlin in njegov dve desetletji starejši primorski prijatelj Čermelj vseskozi tesno spodbujala k delu za slovensko zgodovino fizikalnih ved. Peterlin in Čermelj sta Stefana dejansko povlekla iz pozabe na slavalok slovenske znanosti, kjer kraljuje še danes.

Poudarili bomo Peterlinovo sodelovanje z nedavno preminulim Zagrebčanom I. Supkom in njuno skupno (ne)delo za izdelavo domače atomske bombe. Poznala sta se še iz časov predvojnega študija v Berlinu, po vojni pa sta družno krila drug drugemu hrbet v boju za eksperimentalno opremo iz zveznih denarnih vreč. Pogosto je šlo kar za barvito kreganje z interesi beograjske "čaršije".

Peti pano bo predstavil Peterlina v boju za boljše financiranje IJS med "Scilo in Karibdo" beograjske politike. Predstavili bomo njegove spore in sodelovanje s "Pajom" Savićem znotraj ZKNE. Peterlina bomo izpostavili kot Don Kihota v boju za industrijsko uporabo vakuumske tehnike proti mlinom na veter beograjske politike, ki je kratkovidno celotno fiziko in kemijo obravnavala kot orodje za izdelavo reaktorja in bombe.

Šesti pano bo govoril o opremljanju IJS in obiskih pomembnih tujih znanstvenikov. Spregovorili bomo o gradnji Van de Graaffovega pospeševalnika, elektronskega mikroskopa in drugih vakuumskih naprav.

Sedmi pano bo poučno predstavil Peterlinovo kadrovanje, ki je pravzaprav preskrbelo Ljubljani strokovnjake za celo preteklo stoletje. Pokazal bo, kako je Peterlin svoje izbranice šolal v tujini, posebno podrobno pa bo predstavljen njegov lastni obisk v ZDA v času, ko je bil tam rojen avtor razstave. Zaključni del panoja bo obiskovalca seznanil z žalostno a poučno zgodbo o Peterlinovi odstavitvi. Obžalovanja vredni zato, ker je Ljubljana tedaj izgubila svoj največji znanstveni potencial. Poučni pa zato, da bi se takšnemu vpletanju premalo izobraženih

Dragi Ivo!

Prav iskrena hvala Ti za Tvoje res tako ljubeznjivo pismo, kot ga že dolgo nisem dobil podobnega. Ne ves, kako mi je dobro dela Tvoja pripravljenost, da nekoliko razumes moj položaj in mi skusas pomagati. Prav veselilo me bo, če se bos na poti iz Zeneve oglašil pri meni v Münchenu. Nisem pa posebno velik optimist, ker kažejo vse uradne vesti iz Ljubljane v nasprotno smer. Zlasti meje potrla pismo predsednika Kraigerja, ki mi je vse prej kot naklonjen ze ves čas, kar imam z njim opravka v zvezi z Institutom J. Stefana.

Tu imam sedaj se počitnice. Bil sem pretekli teden na zelo zaključnem kolokviju visokofrekvenčne fizike, kjer je slo predvsem za delo na paramagnetni in jedrski magnetni resonanci in na mikrovalovni fiziki (maser, lisers, elektricna relaksacija v dipolnih tekočinah). Bilo je zelo prijetno vzdušje in dalo se je mnogo naučiti. Povsod je seveda velikanski pritisk Amerike in SZ, ki sta toliko pred evropskim kontinentom, če izvezamo Anglijo.

Tvojega tlakovca bo verjetno zanimalo delo na Mössbauerjevem efektu, ki se je zacelo tu v Münchenu. Gre za nepremaknjeno crto v nihajnem spektru kristalov pri resonanci fluorescenci, s katero sedaj moremo razlikovati prav različna stanja trne in tekoce faze.

Zelo z veseljem sem prebral Tvoj članek o energijskih izmenjavah med fononi in elektroni, o čemer si mi že govoril na najini zadnji voznji z avtom iz Beograda v Zagreb. Te stvari so me zacele močno vznemljivale, ker kristali, ki kažejo prav čudno odvis

Slika 4: Peterlinov stenografski osnutek pisma Supku iz Münchna z naštevanjem drugih naslovnikov, ki jim je v tem času pisal. Med njimi sta bila tudi Ranković in sam Josip Broz Tito

Slika 3: Peterlinovo pismo Supku iz Münchna v Zagreb 12. 10. 1960 (GDP)



On the Peterlin approximation for finitely extensible dumbbells

R. Keunings

Division of Applied Mechanics, Université catholique de Louvain, Bâtiment Euler, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium
Received 23 May 1996

Abstract

For the simplest non-linear kinetic theory of dilute polymeric solutions (FENE dumbbells), the pre-averaging Peterlin approximation used to derive a macroscopic constitutive equation (FENE-P) is shown to have a significant impact on the statistical and rheological properties of the model. This is illustrated in simulations of transient elongational flows by means of standard and stochastic numerical techniques. © 1997 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Constitutive equation; FENE dumbbells; Kinetic theory; Stochastic simulation

1. Introduction

Kinetic theory provides a rational framework for modelling the flow of polymeric liquids [1,2]. It is particularly useful when it yields a constitutive equation for the polymer contribution to the stress tensor that can be used in analytical or computational flow analyses [3]. Unfortunately, it is often necessary to invoke closure approximations in order to derive a constitutive equation from a kinetic model. The impact of these approximations on the rheological response can be significant, both qualitatively and quantitatively [2]. The closure problem also arises in micromechanical theories for suspensions [4].

In the present paper, we address the closure problem for the most elementary non-linear kinetic model of a dilute polymer solution, known as the Warner Finitely Extensible Non-linear Elastic (FENE) dumbbell model [1]. The polymer solution is described as a suspension of non-interacting dumbbells in a Newtonian solvent. Each dumbbell consists of two beads connected by a spring which models intramolecular interactions. As they move through the solvent, the beads experience Brownian motion, Stokes drag and the spring force. For FENE dumbbells, the spring force reads

$$\mathbf{F}^s = \frac{H}{1 - Q^2/Q_0^2} \mathbf{Q}, \quad (1)$$

0377-0257/97/\$17.00 Copyright © 1997 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0377-0257(96)00145-8

Slika 5: Keuningsova razprava o Peterlinovem modelu (1997)

politikov v območje upravljanja znanosti v prihodnje čim bolj na široko izogibali. Čeprav, žal, velja žalostna resnica: Priložnost izgubljena, ne vrne se nobena.

Osmi pano bo ponudil bolj vesele zgodbe o raziskovalnem delu prof. akad. dr. Antona Peterlina na področju makromolekul. Kljub težavam raziskovanja makromolekul po Kidričevi smrti so se prav tu kalili najboljši kadri IJS, čeprav so se pozneje morali preusmeriti v druga področja raziskav. Orisani bodo Peterlinovi uspehi pri računanju persistenčne dolžine DNK, predvsem njegov še danes zelo uporabni model FENE-P, v katerem se črka "P" nanaša na Peterlinov priimek. FENE-P je eden redkih pomembnih znanstvenih modelov slovenskega imena.

Deveti pano bo predstavil ljubljanskega profesorja akad. dr. Antona Peterlina. Narisali bomo drevo njegovih diplomantov in doktorandov. Drevo slovenskih fizikov bo povedalo, da smo pravzaprav vsi nekako Peterlinovi (duhovno-pedagoški) otroci. Predstavili bomo Peterlinove zasluge pri ustanovitvi katedre za astronomijo pred šestdesetimi leti. Ne bomo pozabili niti na Peterlina kot vrhunskega planinca, predvsem pa urednika številnih znanstvenih in poljudno-znanstvenih revij: *Proteus*, *Bulletin scientifique*, *Reports (IJS)*, *Macromolecular Reviews*, številnih zbornikov in knjig.

Browian dynamics simulation of finitely extensible bead–spring chains

B.H.A.A. van den Brule

Shell Research B.V., P.O. Box 60, 2280AB-Rijswijk (The Netherlands)

(Received November 11, 1992; in revised form December 14, 1992)

Abstract

The behaviour of infinitely dilute solutions of finitely extensible non-linear elastic (FENE) bead–spring chains in shear flow and uniaxial elongational flow is analysed under both steady-state and transient conditions, using the method of Brownian dynamics. Three FENE chain models are considered: the original model using the Warner/spring/force law and models using the Peterlin approximation and the recently proposed PM approximation. It is shown that the two approximate models, which are based on a pre-averaging of the spring constant, perform reasonably well in elongational flow but fail in describing shear flow.

Keywords: FENE chains; fluid mechanics; kinetic theory; polymers

1. Introduction

Dilute polymeric solutions are usually modelled as a suspension of non-interacting bead–spring chains in a Newtonian solvent. The simplest model of this kind is the Rouse model [1]. In the Rouse model the N beads are connected by $N - 1$ linear, or Hookean, springs. The tension force in the connector between the i th and the $i + 1$ th bead can thus be written as

$$\mathbf{F}_i^c = H \mathbf{Q}_i, \quad (1)$$

where H is the spring constant and $\mathbf{Q}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ is the vector connecting bead i with bead $i + 1$.

The use of a linear spring force law is justified only for those situations in which the connector represents a part of the molecular chain that can be described by Gaussian statistics [2]. This will be the case only in relatively weak flow fields, where we expect the chains to stay close to their equilibrium configuration. At high flow rates, and especially in elongational

Slika 6: Bruleva razprava o Peterlinovem modelu (1993)

Zaključni deseti pano bo namenjen Peterlinovim romanjem v drugi polovici njegovega delovnega življenja: München, ZDA in vrnitev na južno stran Alp s posmrtno slavo. Očrtali bomo posledice Peterlinovega odhoda, ki je sprožil cel plaz odhodov drugih vidnih specialistov za vakuumске tehnike. Oče ljubljanske fizike si je v tujini izvrstno postlal, vendar



Slika 7: Peterlin ob sprejemu nagrade v Bonnu (GDP)

se je vedno znova rad vračal na IJS predstavljati svoje uspehe v tujini.

Ponazorili bomo vrnitev akad. prof. dr. Antona Peterlina v Ljubljano in obžalovali njegovo prežgodnjo smrt. Razstava bo lepo poskrbela tudi za naše najmlajše. Zanje bo na voljo obilica ugank o Peterlinovem življenju in delu, najbolj domiselni nadebudneži pa se bodo potegovali za vredne nagrade. Sami bodo lahko merili (persistenčno) dolžino DNK na priročnem modelu, večji šolarji pa kar na računalnikih. Na voljo bo križanka o Peterlinu, računalniške igrice o njegovih dosežkih in zanimiv kviz o Peterlinovem utemeljevanju slovenske (in tuje) fizike, s kemijo vred.

3 SIMPOZIJ PRI SAZU

Vzporedno s TMS-razstavo v Bistri bo 25. 9. 2008 dopoldne potekal simpozij pri SAZU v Ljubljani, katere vidni dejavnik je bil Peterlin 52 let, od tega 45 let redni član. Simpozij bo skušal dopolniti "Osredkarjev zbornik", ki ga je leta 2000 izdal IJS. Vodja simpozija bo prof. akad. dr. Saša Svetina, eden najpomembnejših Peterlinovih študentov. "Motor" simpozija pa je pravzaprav Peterlinova edina hči Tanja, prav tako doktorica fizike, ki živi v Münchnu. Med dobrimi desetimi referati bo matematik A. Suhadolc predstavil Peterlinovo predvojno delo, zgodovinar Aleš Gabrič politične razmere ob njegovi gradnji IJS, o kateri bo pripovedoval podpisani. S. Svetina bo raziskal Peterlinovo delovanje v SAZU, R. Pogornik bo orisal najvidnejše Peterlinove uspehe pri raziskovanju makromolekul, naš najstarejši vakuumist A. Paulin pa bo postregel s svojimi spomini na sodelovanje s Peterlinom, ki se jim bodo pridružili še J. Strnad, R. Blinc in številni drugi Peterlinovi učenci.

Kot se za tako odmeven simpozij spodobi, bo tiskan tudi zajeten zbornik referatov, poln doslej še neobjavljenega slikovnega gradiva, ki smo ga med enoletnimi intenzivnimi raziskavami našli in posneli v arhivu IJS v Podgorici, Arhivu Slovenije v Ljubljani, arhivih SAZU, beograjskih arhivih in v ZDA. Simpozij bo obiskal tudi Peterlinov sin Boris Matija Peterlin (* 4. 7. 1947), ki danes vodi enega vidnejših kalifornijskih inštitutov s številnimi zaposlenimi Slovenkami in Slovenci.

4 PROSLAVE NA IJS

IJS je začel proslave Peterlinove obletnice že lansko leto (5. 9. 2007, www-f9.ijs.si/webgui/eventsnew) s sredinim kolokvijem pisca teh vrstic na pobudo dr. P. Panjana v organizaciji vodstva IJS pod

naslovom "Anton Peterlin: raziskovalec, profesor, direktor, politik in planinec (ob devetindevetdesetletnici rojstva)". Dobro obiskovanemu predavanju so ob številnih strokovnjakih prisostvovali tudi Peterlinovi sorodniki, kar je dogodku dalo še posebno pristen značaj. Prikazane so bile mnoge slike iz Peterlinovega življenja in dela, ki jih je slovenska javnost to pot imela prvič priložnost videti.

Institut "Jožef Stefan" je seveda ob SAZU tista ustanova, ki Peterlinu največ dolguje. Prof. dr. Janez Stepišnik je poskrbel za operativno sodelovanje IJS kot član Svetinovega odbora SAZU za izdajo zbornika. Avla glavne institutske zgradbe bo okrašena s spomini na Peterlinovo delo, posebne pozornosti pa bo, seveda, deležen Peterlinov kip pred IJS, zaenkrat edini, kar smo jih Slovenci postavili njemu v čast.

5 ODDAJE IN OBJAVE V MEDIJAH

Slovenski mediji so se začeli zanimati za Peterlinov jubilej domala natančno eno leto pred Peterlinovo stoletnico, 19. 9. 2007, ko je radijska voditeljica Janina Jenko na Radiu Ljubljana 3 (radio ARS – Intelakta) predvajala enourni pogovor z dr. Tanjo Peterlin – Neumaier in piscem teh vrstic. Čez nekaj tednov (7. 10. 2007) je sledila desetminutna oddaja Janine Jenko pod naslovom "Junaki našega časa", kjer so bili predstavljeni dosežki Antona Peterlina na Radiu Ljubljana 1, kot jih je videl (oziroma o njih slišal) podpisani. V naslednjih mesecih se je zvrstilo še več zanimivih oddaj, med njimi je Tanja Peterlin – Neumaier predstavila svojega očeta. Pri radijski voditeljici Nini Zagoričnik sem kot prvomajski gost 1. 5. 2008 predstavil Peterlinovo delo v enourni oddaji o zgodovini slovenske znanosti. Pripovedovanje je popestrila glasba Indijancev iz dežele, ki je druga domovina tako meni kot Peterlinu.

Kot se za Peterlinovo najmanj znano in tudi najbolj sporno sodelovanje pri gradnji jugoslovanske atomske bombe tudi spodobi, smo vrsto objav o njej začeli s predstavitevijo "(Jugo)slovenska A-bomba" v glasilu Slovenske vojske *Obramba* lansko leto na pobudo urednika B. Knifca. Ob tem smo predstavili kar nekaj do sedaj neznanih fotografij in skušali objektivno predstaviti Peterlinove pobude, način dela in ambicije, ki so ga vodile pri njegovem sodelovanju na vedno zelo spolzkem terenu beograjske politike Aleksandra Rankovića "Leke". Bolj strokovno vakuumsko plat dogajanja smo predstavili v Vakuumistu pod naslovom "Pospeševalniki in tanke plasti v senci (jugo)slovenske A-bombe. 27/1: 43-52". V Vakuumistu je izšel tudi članek posvečen Peterlinovemu ustanavljanju IJS in opremljanju instituta z vakuumskimi napravami

(Peterlinov prispevek k razvoju vakuumskih tehnik. 26/4: 19-29).

Ob Peterlinovi stoletnici bo ljubljanska založba Jutro v zbirki "Svet naravoslovja" objavila knjigo o Peterlinovih prispevkih pri razvoju slovenske astronomije in vakuumskih tehnik. Ob njegovi ustanovitvi katedre za astronomijo pri ljubljanski univerzi bomo v tem delu nanizali še vrsto Peterlinovih astronomskih objav v poljudnem in znanstvenem tisku, ki se jih je deset zvrstilo le v revijo *Proteus*, ki jo je Peterlin urejeval dve leti. Poseben poudarek smo postavili na Peterlinovo priredbo G. Gamowe knjige, kjer je več kot pol teksta pravzaprav Peterlinovih razmišljanj o skrivnostih, ki tičijo v vakuumu vesolja.

6 OBJAVE V TUJINI

Tesno prepletanje mednarodnih razsežnosti Peterlinovih in zagrebških raziskav smo v okvirjih proslave Peterlinove stoletnice prvič predstavili takoj po smrti njegovega tesnega sodelavca Supka 1. 6. 2007 (Naša vakuumška tehnika v času Peterlina in Supeka (ob smrti Ivana Supeka in stoletnici rojstva Antona Peterlina). 14. mednarodni znanstveni sestanek, Bled Vakuumška znanost in tehnika. (ur. Janez Šetina, Janez Kovač). Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije; Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 9–10).

Peterlin je v marsičem presegel meje svoje slovenske domovine. Zato je ob njegovi visoki obletnici veliko zanimanja za njegove dosežke po vsem svetu. München in Bavarska sta bila eno pomembnejših prizorišč Peterlinovih poklicnih uspehov v zgodnjih 1960-ih letih. Zato Univerza v Passauu na Bavarskem organizira raziskovanje Peterlinovih dosežkov kot primer sodelovanja med Vzhodom in Zahodom v času "hladne vojne". Prav Peterlin je bil namreč izjemen primer znanstvenika, ki mu je uspelo voditi raziskovalne institute na obeh straneh železne zaves. Prispevki različnih raziskovalcev, med katerimi bo tudi moja malenkost, bodo objavljeni v visoko kotirajoči reviji "Osteuropa" (<http://osteuropa.dgo-online.org/>). Projekt vodi dr. Stefan Rohdewald s katedre za novo in novejšo zgodovini Vzhodne Evrope in njenih kultur.

Dne 18. 8. 1948 je Peterlin postal celo član Ameriškega društva za napredek znanosti AAAS v New Yorku¹ ustanovljenem leta 1848, ki je izdajalo znamenito revijo *Science*. Revijo je 3. 6. 1880 ustanovil Thomas Alva Edison in jo je poldrugo leto gmotno podpiral tudi za promocijo svojih izumov. Med znanimi fiziki je bil Arthur H. Compton

predsednik AAAS leta 1942. Peterlin je uspešno vodil Camille Dreyfus Durham Laboratory v Severni Karolini (CDL Research Triangle, 1961–1973) in delal v Nacionalnem biroju za standarde (NBS) v Washingtonu, D. C. (1973–1975, nato kot pomočnik direktorja oddelka za polimere do decembra 1991). Potemtakem za Peterlinove dosežke ne manjka zanimanja niti onstran oceana, v ZDA. Da bi ponazorili mednarodno vpetost Peterlinovih uspehov, smo priredili serijo dobro obiskanih poljudnih in strokovni predavanj v Teksasu in Oklahomi v okviru projekta *Anton Peterlin Centenary* januarja in februarja 2007.

7 SKLEP

Peterlinova stoletnica ni le pomemben jubilej enega naših največjih fizikov, ki je v marsičem prispeval tudi k razvoju slovenskih kemijskih ved ob boku strica svoje žene, akademika M. Samca. Je tudi izjemna priložnost za promocijo slovenske znanosti v celoti na način, kot si ga je sam Peterlin zamislil in kot ga je sam živel. Zato bo proslava Peterlinovega stotega rojstnega dneva zajela veliko širši spekter od samega raziskovalca, direktorja in človeka Peterlina. Prerasla bo v promocijo znanja njegovih rojakov za sodobno Evropo in ZDA, h katerima je sodobna Slovenija vpeta v EU in NATO.

8 VIRI, LITERATURA IN OKRAJŠAVE

- AAAS – American Association for the Advancement of Science, New York
- ARS, AS 1961 – Arhiv republike Slovenije, Zvezdarska 1, Ljubljana
- Čermelj, Lavo. 1950. *Josip Stefan, življenje in delo velikega fizika*. Ljubljana: Slovenski knjižni zavod. Ponatis: 1978. *Jožef Stefan. Življenje in delo velikega fizika*. Ljubljana: Mladinska knjiga
- Čermelj, Lavo. 1923. *Materija in energija*. Ponatis s Peterlinovim novoletnim washingtonskim predgovorom, napisanim še pred Čermeljevo smrtjo: 1980. Ljubljana: Slovenska matica
- GDP – Gradivo družine Peterlin, hrani dr. Tanja Peterlin – Neumaier v Münchnu
- Peterlin, Anton (prevajalec in pisec); Gamow, George. 1958. *Rojstvo in smrt Sonca (The Birth and Death of the Sun)*. Ljubljana: Mladinska knjiga
- SAZU – Slovenska akademija znanosti in umetnosti
- TMS – Tehniški muzej Slovenije
- ZKNE – Zvezna komisija za nuklearno energijo = SKNE, *Savezna komisija za nuklearno energijo*

9 DELA O PETERLINU, IZBOR 2006–2008

- 2006. Peterlinov prispevek k razvoju vakuumskih tehnik (Peterlin's Contribution to the Development of Vacuum). *Vakuumist*. 26/4: 19–29
- 1. 6. 2007. Naša vakuumška tehnika v času Peterlina in Supka (ob smrti Ivana Supka in stoletnici rojstva Antona Peterlina) (Vacuum technique at the times of Peterlin and Supek.) 14. mednarodni znanstveni sestanek, Bled, Vakuumška znanost in tehnika. (ur. Janez

¹ ARS, AS 1961, škatla 1, mapa 3.

- Šetina, Janez Kovač). Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije; Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo. 9–10
5. 9. 2007. Anton Peterlin: raziskovalec, profesor, direktor, politik in planinec (ob devetindevetdesetletnici rojstva). *Sredin Kolokvij IJS*. www-f9.ijs.si/webgui/eventsnew
 19. 9. 2007 (enourna oddaja skupaj s Tanjo Peterlin – Neumaier). Anton Peterlin. *Radijska oddaja Ljubljana 3*
 7. 10. 2007 (desetminutna oddaja). Junaki našega časa: Anton Peterlin. *Radijska oddaja Ljubljana 1*
 2007. (Jugo)slovenska A-bomba. *revija Obramba*.
 2007. Pospeševalniki in tanke plasti v senci (jugo)slovenske A-bombe (Accelerators and Thin Films at the Shadow of (Yugo)Slovenian A-Bomb). *Vakuumist*. 27/1: 43–52
 2008. Anton Peterlin (1908-1993): A Physicist on Both Sides of Cold War Iron Curtain. The Entanglement of East and West in Sciences and Technology During the "Cold War". *Osteuropa* (<http://osteuropa.dgo-online.org>)

NOVICE

Nova sodobna naprava za nanos trdih PVD-prevlek v Centru za trde prevleke na Institutu "Jožef Stefan"

V začetku meseca maja letos smo v Centru za trde prevleke na Institutu "Jožef Stefan" instalirali novo sodobno napravo za nanos trdih PVD-prevlek **CC800/9 sinOx ML**. Vrednost investicije (nakup naprave in gradnja vse potrebne infrastrukture) je bila blizu milijon evrov. Napravo smo kupili z lastnimi sredstvi, ki smo jih pridobili predvsem z delom za industrijo. Uporabljali jo bomo za raziskovalno-razvojno delo in za servisiranje industrije. Naprava, ki deluje po principu enosmernega ali pulznega

naprševanja, je najsodobnejša te vrste na svetu. Z vidika raziskovalnega dela in servisiranja industrije nam nova naprava omogoča perspektivo vsaj v naslednjih desetih letih.

Razvoj novih inovativnih postopkov obdelave sodobnih materialov (npr. visokohitrostna in suha obdelava, obdelava v trdo) zahteva nenehen razvoj orodnih materialov in postopkov njihove zaščite. Novejši razvoj na tem področju je usmerjen v pripravo zelo kompaktnih, gladkih, nanoplastnih in nanokompozitnih trdih zaščitnih prevlek s spremenljivo debelino. Osnova večine najnaprednejših trdih prevlek je še vedno TiAlN. Če je vsebnost Al več kot 65-odstotna, potem se na mejah kristalnih zrn izloča sekundarna faza (AlN). Tako nastane nanokristalinična struktura, ki ima boljše mehanske in termične lastnosti. Z dodajanjem drugih elementov, kot so npr. Cr, B, Si, Y, Hf in V, lahko bistveno izboljšamo njihovo oksidacijsko in termično stabilnost.

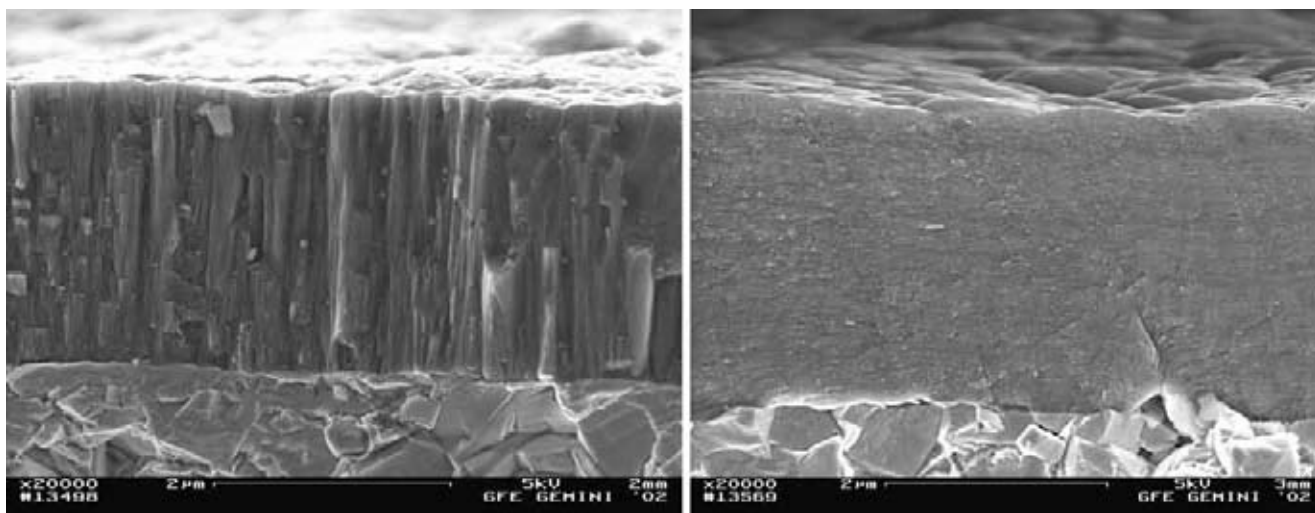
Kvaliteta in učinkovitost trdih PVD-prevlek pa ni odvisna samo od sestave, ampak v veliki meri od načina njihove priprave. Uporabniki trdih prevlek morajo biti pozorni na podatek, kako je bila izbrana prevleka narejena. V industrijski proizvodnji se v osnovi uporabljajo trije fizikalno različni postopki nanašanja (naparevanje s termoionskim lokom, naparevanje s katodnim lokom, naprševanje) in vrsta njihovih modifikacij oz. hibridov. To je razlog, da je danes pod najrazličnejšimi imeni komercialno dosegljivih več kot 60 različnih trdih zaščitnih prevlek. Za vsakogar, ki ni strokovnjak za PVD-prevleke, postaja to področje vse bolj nepregledno.

Nova naprava nam omogoča nanos t. i. **superni-tridnih prevlek**. Bistvo postopka je v povečani stopnji ionizacije delcev med nanašanjem. To lahko dosežemo z optimizacijo magnetnega polja pred tarčo, z dovajanjem plina skozi t. i. votlo anodo, predvsem pa tako, da na tarče dovajamo energijo v kratkih, vendar zelo močnih pulzih (pulzno nanašanje). Pri velikih močeh na tarči nastane pred njo zelo intenzivna plazma, v kateri so nabiti delci z energijo, ki je bistveno večja od energije nevtralnih delecev. Zaradi večje energije uparjenih delecev je mikrostruktura prevleke bolj finostrnata in kompaktna.

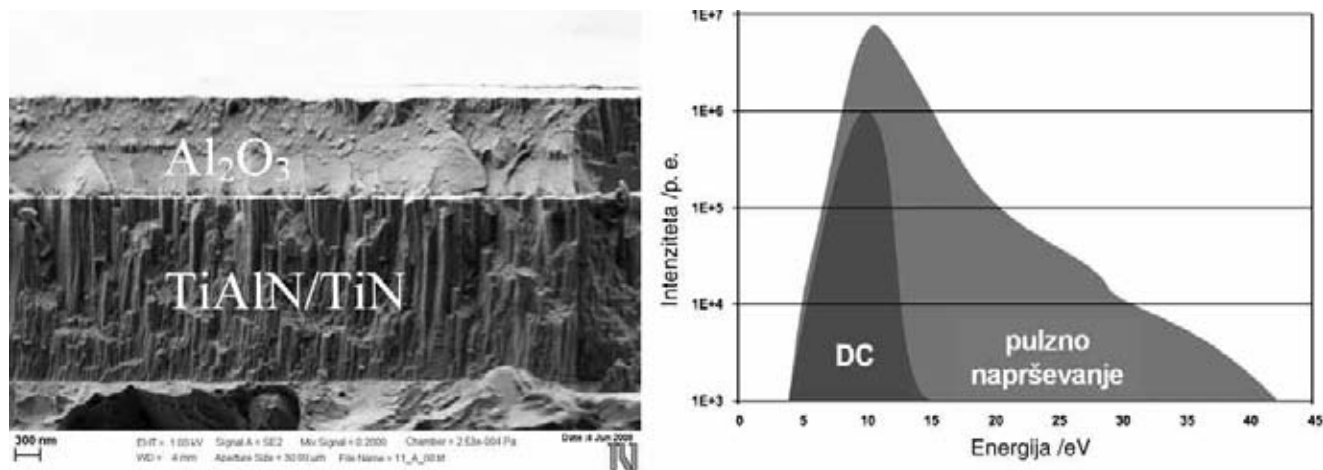
Da bi zagotovili dobro adhezijo in primerno mikrostrukturo, si pri klasičnih postopkih pomagamo s



Slika 1: Nova naprava CC800/9 sinOx ML (zgoraj) in transport le-te v prvo nadstropje zgradbe v Domžalah, v kateri je Center za trde prevleke (spodaj)



Slika 2: Klasična prevleka TiAlN s stebričasto mikrostrukturo (levo) in nanokompozitna supernitridna prevleka (desno)



Slika 3: Kombinacija nanoplastne prevleke TiAlN/TiN in aluminijoksidne prevleke (levo) ter energijska porazdelitev razpršenih delcev pri klasičnem in HPPMS-naprševanju (desno)

t. i. prednapetostjo ("bias") na podlagah. Pri tem z negativno napetostjo na podlage pospešimo vse ione iz plazme. Neželen stranski učinek takšnega obstreljevanja so defekti in velike notranje tlačne napetosti v prevleki, ki omejujejo največjo debelino PVD-prevlek. V novi napravi CC800/9 sinOx ML namesto konstantne prednapetosti na podlagah uporabljamo pulzno. Tako se izognemo prebojem, ki so razlog za nastanek različnih mikrodefektov na podlagah in v prevleki.

Supernitridne prevleke so torej finožrnate (njihova površina je zato bolj gladka, trenje pa manjše), imajo nanostrukturirano morfologijo, njihova oprijemljivost na podlage je boljša, notranje tlačne napetosti pa so manjše. Odlikujejo se tudi z večjo kemijsko stabilnostjo ter boljšo oksidacijsko in termično obstojnostjo. Tudi trdota v vročem je višja. Ker so notranje tlačne napetosti manjše, lahko pripravimo debelejšje prevleke, ki bolje zaščitijo orodni material pred termičnimi

obremenitvami in obrabo. Pri rezalnih postopkih so določene notranje tlačne napetosti želene. To velja zlasti za postopke rezanja s prekinitvami. Prevleke za zaščito svedrov in navojnih vreznikov pa morajo imeti čim manjše notranje napetosti. Prevleke z gladko površino so zelo učinkovite pri zaščiti tistih rezalnih orodij, kjer so težave z odstranjevanjem odrezkov.

Za nanos kvalitetnih prevlek je pomemben tudi način priprave čiste površine orodja. Zadnji postopek čiščenja je ionsko jedkanje tik pred nanosom prevleke. Glede na način ionskega jedkanja se naprave za nanos trdih prevlek bistveno razlikujejo. V novi napravi lahko poleg visokofrekvenčnega jedkanja uporabimo tudi jedkanje s t. i. votlo anodo, ki bistveno poveča stopnjo ionizacije inertnih plinov, ki se uporabljajo za čiščenje. Bistvo postopka je v tem, da delovni plin uvajamo skozi votlo anodo, kjer se prižge plazma. Tako lahko bistveno povečamo gostoto ionov oz. izboljšamo učinkovitost jedkanja.

Nova naprava lahko deluje v treh režimih:

- a) kontinuirno naprševanje pri enosmerni napetosti na tarči;
- b) nekontinuirno pulzno naprševanje pri majhni moči na tarči in
- c) nekontinuirno naprševanje pri velikih močeh na tarči (HPPMS).

Novi pulzni postopki nanašanja omogočajo tudi nanos Al_2O_3 in drugih oksidnih prevlek. Spekter trdih prevlek, ki jih lahko pripravimo, je praktično neomejen. Kristalinična visokotemperaturna faza Al_2O_3 je zelo primerna za zaščito ploščic za struženje, kjer se zahteva velika termična obstojnost. S pulznim naprševanjem lahko nanašamo trde prevleke na električno neprevodne podlage (npr. kermete) in na temperaturno občutljive podlage.

Najnovejša izvedba pulznega nanašanja pri visoki moči (**HPPMS** – high-power pulsed magnetron sputtering) omogoča vršno električno moč do enega megavata, vendar samo za zelo kratek čas (nekaj deset mikrosekund). Sledi daljši interval brez plazme (nekaj deset milisekund). Pri klasičnem postopku naprševanja se kovinska tarča razpršuje pretežno v obliki nevtrálnih atomov (delež ionov je $<1\%$). Delci, ki razpršujejo tarčo, so ioni delovnega plina (Ar, Kr). Za HPPMS-naprševanje pa je značilno, da se skoraj vsi

uparjeni atomi iz izvira pri prehodu skozi zelo intenzivno plazmo, ki nastane pri veliki električni moči na tarčo, ionizirajo. Razpršeni kovinski delci so torej pretežno ionizirani (do 70 %). Delci, ki razpršujejo tarčo, pa so tako ioni delovnega plina (Ar, Kr) kot kovinski ioni. S fizikalnega vidika je bistvena razlika med klasičnim in HPPMS-naprševanjem tudi energijska porazdelitev razpršenih delcev, ki ima vrh pri bistveno višji energiji kot pri klasičnem postopku (sl. 3 desno). HPPMS-naprševanje ima naslednje prednosti:

- možnost nanosa gostih plasti z zelo gladko površino (tudi na podlage s komplicirano geometrijo);
- omogoča kontrolo smeri razpršenih ionov in njihove energije; zato je možna kontrola kemijske in fazne sestave prevlek;
- možnost nanašanja zelo kvalitetnih oksidnih plasti;
- oprijemljivost prevlek je boljša.

Slaba stran HPPMS-postopka pa je precej manjša hitrost nanašanja prevleke.

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

15. mednarodna konferenca Hrvaška-Slovenija "Vakuumska znanost in tehnika" v Varaždinu, 4. junija 2008

Srečanje slovenskih in hrvaških strokovnjakov s področja vakuumske znanosti in tehnike poteka vsako leto, izmenoma v Sloveniji in na Hrvaškem.

Že tradicionalna srečanja s hrvaškimi kolegi so resnično zaživela v obdobju nastanka novih držav po letu 1992.

Delovni enodnevni strokovni sestanki, na katerih eni in drugi udeleženci preprosto in na kratko predstavimo svoje ukvarjanje z vakuumom, vedno potekajo v prijetnem ozračju medsebojnega razumevanja in spodbujanja. Spoznavamo, kje si lahko pomagamo, in tudi osebne vezi, ki so se pri tem spletle, nam in njim pogosto pridejo zelo prav. Dosedanja naša srečanja smo organizirali takole:

1. – 1993 v Zagrebu
2. – 1994 v Ljubljani
3. – 1995 na Bledu (v okviru JVC5)
4. – 1996 v Zagrebu
- 4a. – 1997 smo se delno sestali v Debrecenu v okviru JVC6 (a tega uradno nismo registrirali kot našo akcijo)
5. – 1998 v Zagrebu
6. – 1999 v Ljubljani
7. – 2000 (jeseni) v Puli (v okviru JVC-7)
8. – 2001 (23. 5.) na Brdu pri Kranju (16 predavanj, 20 posterjev)
9. – 2002 (15. 5.) v Trakošćanu
10. – 2003 (22. 5.) na Brdu pri Kranju (9 predavanj, 24 posterjev)
11. – 2004 (28. 9. – 2.10.) v Portorožu v okviru JVC-10 (4 plenar., 12 vabl., 53 govor., 111 posterjev)
12. – 2005 (18. 5.) v Trakošćanu (2 plenarni predavanji, 17 predavanj, 30 posterjev)

13. – 2006 (13. 6.) v Koprivnici (14 predavanj, 31 posterjev)

14. – 2007 (1. 6.) na Bledu (10 predavanj, 26 posterjev),

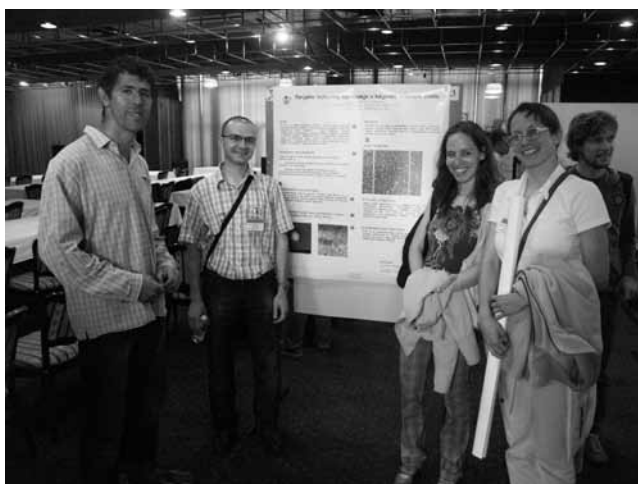
15. – 2008 (4. 5.) v Varaždinu (8 predavanj in eno vabljeno, 29 posterjev, 47 prisotnih)

Kako potekajo te konference? Zjutraj do pričetka, ki je navadno okrog 9.30, udeleženci prihajajo, se prijavijo in prejmejo zbornik konference. Po uvodnih nagovorih se pričnejo predavanja, in to po urniku od 10. do 16. ure, potem pa sledijo posterji in druženje, navadno do 17.30. Jezik predstavitve je enakovredno slovenski, hrvaški ali angleški. Vmes so kratki odmori za kavo in daljši (od 1,5 do 2 uri) za kosilo, tako da je dovolj priložnosti za navezovanje stikov in izmenjavo izkušenj.

Organizatorjem vedno uspe pridobiti nekaj razstavljalcev, ki so hkrati tudi sponzorji dogodka; nekateri so kar stalni: Kurt Lesker (zastopstvo z Madžarske), Merel (zastopstvo za Varian), Tervak (zastopstvo za Edwards in za 5Pascali), Scan (zastopstvo za Pfeiffer), občasno predstavnik Leybold-LH in še kateri drugi.

Navadno je število udeležencev med 40 in 70. Večina jih prihaja z raziskovalnih inštitucij in univerz: z Instituta Rudjer Bošković in Instituta za fiziko s Hrvaške ter Instituta "Jožef Stefan" in Inštituta za kovinske materiale in tehnologije iz Slovenije. Žal imamo premalo stikov z gospodarstvom, kar se pozna pri razmeroma šibki udeležbi industrije. Pri naslednjih srečanjih bomo skušali temu posvetiti več pozornosti.

Letošnja konferenca je potekala v hotelu Turist v lepem starodavnem Varaždinu. To je hitro se razvijajoče univerzitetno mesto, mesto kulture z mnogimi turističnimi zanimivostmi. Vse udeležence konference





je na začetku pozdravil župan mesta, potem pa še predsednika obeh društev dr. Branko Pivac in dr. Miran Mozetič. Po uvodnem predavanju, ki ga je imela bivša predsednica IUVSTA dr. Marie-Geneviève Barthés Labrousse, je steklo srečanje po ustaljenem redu. Iz Slovenije nas je bilo 17 udeležencev. Ob koncu se je dr. Pivac zahvalil vsem za obisk in

sodelovanje in še posebej članom hrvaškega društva, ki so pripomogli, da sta bili organizacija in izvedba tako uspešni. Slovenski predsednik pa se je zahvalil za gostoljubnost in povabil navzoče na naslednje srečanje – maja ali junija 2009, ki bo predvidoma v Bohinju.

mag. Andrej Pregelj

IN MEMORIAM



Prof. dr. Brana Perović

Dne 4. februarja 2008 se je za vedno poslovila prof. dr. Branislava Perović - Nešković, velika prijateljica slovenskih vakuumistov, dolgoletna predsednica Društva za vakuumsko tehniko Srbije in soustanoviteljica Zveze društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije s sedežem v Ljubljani.

Rodila se je l. 1920 v Banjaluki, kjer je končala osnovno šolo in gimnazijo ter se l. 1938 vpisala na Tehniško fakulteto v Beogradu. Zaradi udeležbe v NOB (1941–45) je študij elektrotehnike končala šele l. 1951. Od tedaj pa do upokojitve l. 1980 je delovala na Institutu za nuklearne nauke "Vinča" in je bila od l. 1976 do 1979 generalna direktorica tega inštituta, tedaj imenovanega po pokojnem Borisu Kidriču.

Njena znanstvena kariera se je začela z doktorsko disertacijo z naslovom *Interakcija težkih ionov srednjih energij s trdno snovjo* (1964). Svoje znanstveno-raziskovalno delo je nadaljevala na področju ioniziranih plinov in procesov pri atomskih trkih, projektirala in zgradila je elektromagnetni separator izotopov (MS-75) in masni spektrometer (MSP-30). Njena je originalna konstrukcija ionskega izvira po principu delovanja magnetrona. Odkrivala je pojave anizotropije katodnega razprševanja pri visokih energijah, efekte različnih energij desorpcije pri raznih kristalnih orientacijah ter veliko objavljala.

Prof. Perovićeva je bila aktivna tudi pri pedagoškem delu, saj je na Elektrotehniški fakulteti v Beogradu predavala v okviru rednega študija, organizirala pa je tudi podiplomski študij *Fizika ioniziranih plinov*.

Bila je odlična organizatorica; njena vloga v znanstvenih krogih tako v Srbiji kot v naši nekdanji skupni državi in v svetu je bila opazna. Tako je l. 1965 organizirala veliko svetovno konferenco o fiziki ioniziranih plinov v Beogradu s 1000 udeleženci. Bila je iniciator in organizator mednarodnih konferenc na to temo, ki so znane pod kratičnim imenom SPIG (Symposium and Summer School on the Physics of Ionized Gases), njihova izvedba pa je bila dogovorno poverjena trem inštitutom: poleg Vinče še Institutu Ruđer Bošković in Institutu "Jožef Stefan".

Na področju vakuumске znanosti in tehnike pa smo s srbskim in hrvaškim društvom izmenično organizirali 11 jugoslovanskih kongresov, pa tudi več tematskih posvetovanj. Pri teh slednjih, ki so se odvijali v Beogradu, pa je bila prof. Perovićeva glavna organizatorica (Uporaba vakuumskih tankih plasti v industriji, 1975; Uporaba vakuuma v prehrabi, kemijski in farmacevtski industriji, 1981; Uporaba vakuuma v tehnologiji materialov, 1983; Tanke plasti in prevleke, 1985; Karakterizacija materialov, 1989,

Donji Milanovac). Iz angleščine je s sodelavci v srbohrvaški jezik prevedla tudi vakuumski učbenik mednarodne vakuumske zveze IUVSTA (Visual aids for instruction in vacuum technology and applications).

Za svojo dejavnost na znanstvenem, strokovnem, pedagoškem in organizacijskem področju je prejela veliko državnih odlikovanj. Naj naštejemo samo nekatera: partizanska spomenica 1941, red za hrabrost, red za zasluge za narod, red bratstva in enotnosti, red dela z zlatim vencem, red Republike z zlatim vencem.

In kljub vsemu temu in drugim priznanjem je bila in ostala vedno skromna, pronicljiva, prijazna, razumevajoča in pokončna osebnost. Tudi zgodovinski pretresi ob razpadanju skupne države niso vplivali na naše dolgoletne prijateljske odnose. V zadnjih letih je večkrat prihajala v Slovenijo na obisk k svoji hčerki in njeni družini. Zelo dobro je poznala naše kraje, naše gore, celo marsikatero krajevno posebnosti.

Vsem nam, ki smo z njo desetletja sodelovali, bo ostala v lepem spominu.

dr. Jože Gasperič

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:

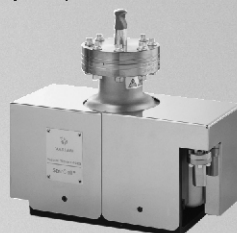
dr. Peter Panjan
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39
1000 Ljubljana, Slovenija
elektronska pošta: peter.panjan@ijs.si
tel.: (01) 477 32 78
faks: (01) 251 93 85

You and Varian: the Winning Team.



Get the benefits of a global supplier of Vacuum Technology:

- A pioneer in the vacuum industry for over 50 years
- 24 hours Service Support available worldwide
- Innovative Turbomolecular pump line with controllers on board
- Full range of Diffusion, Rotary Vane and Scroll pumps
- World leader in Ion Pumps and Leak Detection technologies



New IDP-3 Dry Scroll Pump



Interactive catalog on CD

MEREL d.o.o.
Ob Gozdu 25, 2352 Selnica ob Dravi
Slovenia
Tel.: +386 2 229 7390
Fax: +386 2 229 7391
E-mail: info@merel.si

Inspiring Excellence

www.varianinc.com/vacuum



VARIAN

Dr. NoVac's space-time disruptor will be stopping the Milky Way vacuum pump in just 10 seconds. You'll have to be turbo-fast to save it, Captain Vacuum!

Time specialist Tania Turbo will assist you – with the HiPace turbopump that can be installed in any desired orientation.

Time's running out, you molecule-sucker! There's not a pump in the universe with enough power and speed to prevent it.

Tania, we and the HiPace have stabilized the vacuum far into the future. Dr. NoVac can vaporize as fast as a comet. But for now he's all tied up! Ha Ha Ha!

OH NO!!! He actually did it, that Dr. Do-It-All. And this pump will last for light-years!

Thanks to its ultra fast run-up time, the turbopump has sustained the vacuum indefinitely, setting it on a robust course to success.

TO BE CONTINUED ...

Leading innovations. Too fast to be copied.

HiPace turbopumps: Picking up the pace in vacuum technology!

Super-long life: The innovative, extremely robust materials that go into the HiPace guarantee long service life.

Super-manageable: Their aluminum housings mean that the HiPace turbopumps are extremely lightweight and their compact design makes for a minimum footprint.

Super-fast: A significant reduction in run-up time assures even faster availability.

This worldwide innovation is picking up the pace in vacuum technology. It's just one more of our numerous developments aimed at getting you ahead faster.

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

PFEIFFER  **VACUUM**

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