

ICONISMUS XI



Fig. IV.

VAKUUMIST

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



Fig. II.

LJUBLJANA, JUNIJ 2009

ISSN 0351-9716

LETNIK 29, ŠT. 1-2 2009

UDK 533.5.62:539.2:669-982



HiPace™

The turbopump innovation.

Picking up the pace in vacuum technology.
Faster. Higher. Stronger.

- ▶ Complete series of pumps with pumping speeds of from 10–700 l/s
- ▶ Robust engineering and proven bearing system offer maximum reliability
- ▶ Compact design makes for minimum footprint
- ▶ Installation possible in any orientation



PFEIFFER  **VACUUM**

SCAN d.o.o. Preddvor

Phone: +386 4 2750 200 · Fax: +386 4 2750 240 · scan@siol.net

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Phone: +43 1 894 17 04 · Fax: +43 1 894 17 07 · office@pfeiffer-vacuum.at

www.pfeiffer-vacuum.net

VSEBINA

ČLANKI

* Poliranje z laserskim žarkom (Tadej Muhič, Janez Tušek, Janez Možina, Matej Pleterski, Ladislav Kosec)	4
* Mejne površine v kompozitih (Zoran Samardžija)	9
* Kontinuirno litje nikljevih superzlitin v vakuumu (Franc Zupanič)	23
* Pulzno magnetronsko naprševanje pri veliki vršni moči (Peter Panjan, Miha Čekada, Matjaž Panjan, Srečko Paskvale, Darja Kek Merl)	31
* Vakuum barona Zoisa (ob dvestoletnici Ilirskih provinc) (Stanislav Južnič)	37

NOVICE

* Zlato priznanje za izdelek Odseka za tanke plasti in površine Instituta "Jožef Stefan" (Peter Panjan, Miha Čekada, Matjaž Panjan).	57
--	----

DRUŠTVENE NOVICE

* Delovanje Društva za vakuumsko tehniko Slovenije 1999–2009 (Miha Čekada)	59
--	----

Obvestilo

Člane DVTS prosimo,
da čim prej poravnate
naročnino za leto 2009
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

POLIRANJE Z LASERSKIM ŽARKOM

Tadej Muhič¹, Janez Tušek², Janez Možina², Matej Pleterski², Ladislav Kosec³

¹Tehnološkokonzultantski center Ljubljana, Trnovska ulica 8, 1000 Ljubljana

²Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva cesta 6, 1000 Ljubljana

³Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V delu je opisan najnovejši razvojni dosežek na področju laserskega poliranja kovin s poudarkom na postopku laserskega poliranja s pretaljevanjem.

Polishing with laser beam

ABSTRACT

The present work describes the novelities in the field of laser polishing of metals, with special emphasis on the process of laser polishing by remelting.

1 UVOD

Število laserskih sistemov za različne industrijske aplikacije se v svetu povečuje (medicina, industrija, druga strateška področja) ⁽¹⁾. Ena izmed prodirajočih tehnologij laserske obdelave je laserska obdelava površine. Ker so se na trgu pojavili novi, zmogljivejši laserji in so se zahteve za kvaliteto površin zaostrele, so se nekateri proizvajalci zahtevnejših izdelkov odločili za uporabo lokalne toplotne obdelave kovinske površine.

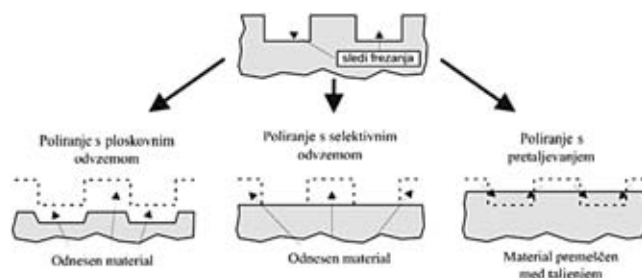
Za izboljševanje kakovosti površine se laserska tehnologija za poliranje optičnih elementov uporablja že 10 let. Analiza eksperimentalnega dela pokaže, da je bil postopek laserskega poliranja uporabljen predvsem na diamantnih površinah ⁽²⁻⁴⁾ in optičnih lečah ⁽⁵⁾. Kakorkoli že, obstaja le nekaj del, ki preučujejo lasersko poliranje kovinskih površin, in le stežka najdemo oprijemljive rezultate. Nadalje, citirane reference kažejo na to, da je na tem področju pomanjkanje sistematičnega in logičnega raziskovanja.

2 TEORETIČNE OSNOVE POLIRANJA Z LASERSKIM ŽARKOM

Pri poliranju z laserskim žarkom lahko v literaturi najdemo opise treh načinov obdelave: poliranje z odvzemanjem velikega področja (ploskovni odvzem), poliranje s selektivnim odvzemanjem in v tem delu poliranje s pretaljevanjem.

Poliranje s ploskovnim odvzemanjem se večinoma izvaja s pulznim laserjem, ki temelji na intenzivnejšem odnašanju štrlečih vrhov in konic ter zmanjšanem odnašanju dolin.

Pri poliranju s selektivnim odvzemanjem se najprej natančno izmeri dejanski profil in nato se selektivno odnaša lokalne vrhove in ostanke predhodnih obdelo-



Slika 1: Procesni načini poliranja z laserskim žarkom na primeru površine, obdelane s frezanjem

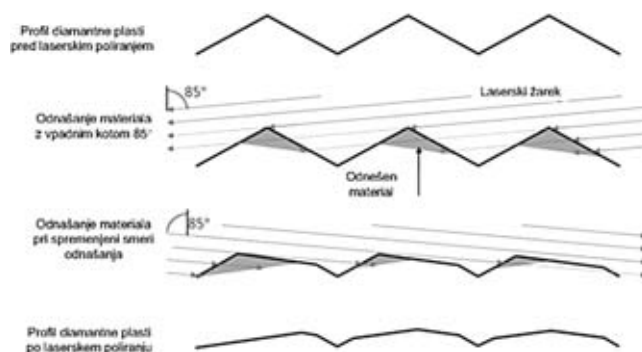
valnih postopkov. Zato je treba uporabiti zelo občutljivo merilno napravo.

Tretja procesna možnost je poliranje s pretaljevanjem. Ko je tanka površinska plast staljena, kot posledica površinske napetosti nastaja tok materiala z vrhov v doline. Tu ne gre za odstranjevanje materiala, vendar zgolj za njegovo premikanje zaradi taljenja. Natančno poznanje mesta vrhov in dolin ni potrebno.

Nadalje bodo predstavljene vse tri procesne variante v odvisnosti od vrste materiala.

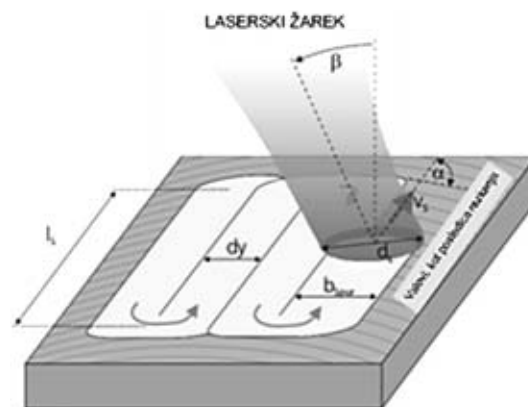
2.1 Poliranje s ploskovnim odvzemanom materiala

Poliranje s ploskovnim odnašanjem je večinoma uporabljeno za CVD diamantne plasti in plošče ⁽⁶⁻⁸⁾. Za večino materialov se uporabljajo ekscimerski laserji (ArF, KrF, XeCl). Za debelejšje plasti in plošče so primerni tudi ionski argonski laserji, bakreni parni laserji in frekvenčno podvojeni Nd:YAG-laserji, ki jih navadno kombinirajo z ekscimerskimi laserji za končno obdelavo. Da bi lahko zagotovili povečano odstranjevanje materiala s profilnih vrhov, se izvede



Slika 2: Shematični prikaz poliranja diamantnih plasti in plošč z laserjem

lasersko poliranje z naklonom laserskega žarka vse do 85° glede na normalo površine (slika 2). Dodatno odvezanje lahko dosežemo, če med obratovanjem rotiramo obdelovanec. Hrapavost tankih plasti ($<100 \mu\text{m}$) z izhodiščno $R_a = 0,1\text{--}1 \mu\text{m}$ se lahko zmanjša za faktor od 2 do 4. Za debele plasti z začetnim $R_a = 20\text{--}30 \mu\text{m}$ so možne še višje stopnje zmanjšanja hrapavosti. Procesni čas je med nekaj minutami pa vse do nekaj ur za kvadratni centimeter. To je odvisno od laserskega izvira, števila stopenj procesa in začetne hrapavosti.



Slika 3: Shema laserskega poliranja

2.2 Poliranje z lokalnim odvzemom materiala

Poliranje z lokalnim odvzemom materiala temelji na kontroliranem odvzemu vrhov profila s pulznim laserskim žarkom. Za določitev pozicije vrhov profila je potrebna natančna analiza profila površine. Princip tega procesa je opisan v patentni prijavi ⁽⁹⁾, vendar niso podani detajli procesnih parametrov, dosežena hrapavost površine in čas trajanja procesa. Do danes proces še ni bil detajlno raziskan in opisan. V industriji se proces lokalnega odnašanja materiala uporablja predvsem za strukturiranje površin.

2.3 Poliranje s pretaljevanjem

Poliranje z laserskim žarkom omogoča nov postopek avtomatskega poliranja 3D-oblik ^(10–11). Prednosti laserskega poliranja so:

- visoka zmožnost za avtomatizirano obdelovanje in s tem visoka ponovljivost postopka;
- visoka hitrost procesa laserskega poliranja v primerjavi z drugimi postopki, zlasti v primerjavi z ročnim poliranjem;
- ni nikakršnega onesnaževanja z odpadki, ki nastanejo kot posledica brušenja oz. poliranja;
- ena laserska naprava nam lahko omogoča tako poliranje kot strukturiranje površine;
- proizvodnja definira nastavljivo kakovostno stanje površine.

3 POLIRANJE KOVIN PO POSTOPKU LASERSKEGA PRETALJEVANJA POVRŠINE

3.1 Parametri laserskega žarka

V primerjavi s klasičnimi postopki brušenja in poliranja je lasersko poliranje večstopenjski proces. Površine se z večkratnim prehodom laserskega žarka poravnajo in tako dobimo bolj ravno površino (slika 3). Najpomembnejši parametri postopka so prikazani na sliki 3 in v tabeli 1.

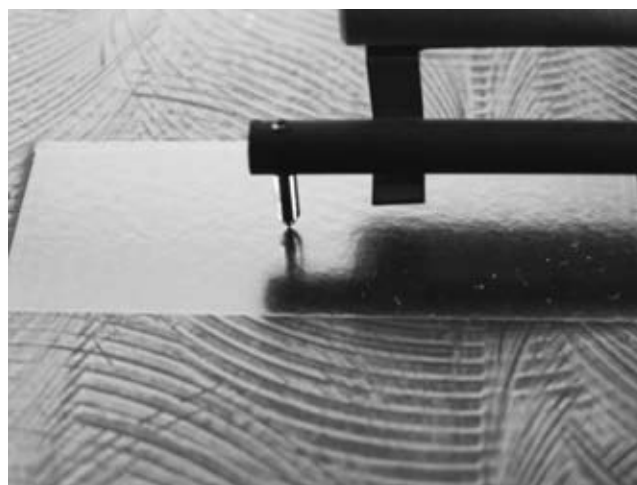
Tabela 1: Vplivni parametri laserskega postopka

Parametri postopka	oznaka
Premier laserskega žarka na obdelovancu	d_L
Kot obdelave glede na smer freziranja	α
Zamik poti laserskega žarka	d_v
Hitrost	v_s
Povprečna moč laserskega sevanja	P_L
Število laserskih poti	n
Način delovanja laserja kontinuirno/pulzno	LM
Čas trajanja pulza	t_p
Frekvenca	f_L
Kot vpada laserskega žarka	β
Dolžina poti laserskega žarka	l_s
Porazdelitev intenzitete	$I_{(x,y)}$

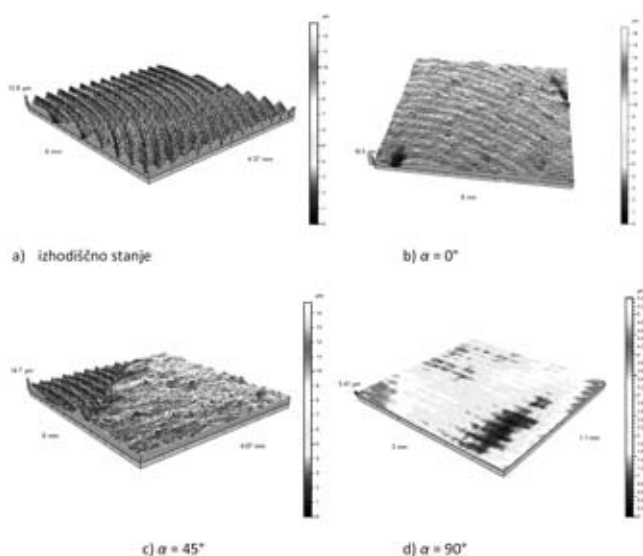
3.2 Procesni parametri

Proces mora biti izveden vse od rezkanja ali erozije (v nadaljevanju bomo uporabljali izraz **makropoliranje**) pa vse do izboljšave stopnje hrapavosti (v nadaljevanju bomo uporabljali izraz **mikropoliranje**).

Pri makropoliranju s kontinuirnim laserskim žarkom je raztaljena tanka površinska plast materiala debeline $20\text{--}80 \mu\text{m}$. V raztaljenem stanju nastaja



Slika 4: Površina, obdelana s frezanjem in nato polirana z laserskim žarkom



Slika 5: 3D-topografija površine v odvisnosti od kota obdelave laserskega žarka glede na smer frezanja; $P = 390$ W, $d_f = 0,01$ mm, $d_L = 0,6$ mm, $v = 20$ mm/s, CW, $n = 1$

glajenje površine kot posledica izbire ustreznih procesnih parametrov zaradi delovanja mejne površinske napetosti.

Mikropoliranje s pulznim laserskim žarkom je kombinacija procesov pretaljevanja in uparjanja mikrovrhov na površini. Mikrostruktura površine se lahko tako določa z dolžino pulzov.

3.3 Zmožnosti procesa poliranja

Doseženi parametri hrapavosti so odvisni od naslednjih vplivnih parametrov:

- od začetne hrapavosti površine;
- od termične lastnosti materiala (toplotna prevodnost, koeficient prevodnosti, viskoznost taline, temperatura uparjanja ...);
- od homogenosti materiala (segregacije in vključki negativno vplivajo na kvaliteto površine);
- od velikosti zrn materiala (z manjšanjem velikosti zrn se izboljšuje stopnja poliranja).

Omejitev za minimalno dosegljivo površinsko hrapavost je stanje oz. valovitost površine po poliranju s kontinuirnim laserskim žarkom (po koraku 1).

Površinska valovitost nastaja predvsem kot posledica načina laserskega poliranja. Oscilacije stroja in nehomogenosti v materialu negativno vplivajo na povečanje valovitosti in na zmožnost materiala za poliranje. Toplotna obdelava in mikrostruktura materiala pa po dosedanjih raziskavah jekla 1.2343 nimajo značilnega vpliva na lasersko poliranje.

Lasersko lahko poliramo tako orodna jekla (1.2343, 1.2344, 1.2316), legirana jekla (1.4404, 1.4435), titanove zlitine (TiAl6V4) in legure (Co-Cr, Cu-Al). Erodirane in brušene površine lahko pri orodnih jeklih obdelamo do velikostnega razreda hrapavosti od $R_a = 1\text{--}3$ μm do $R_a = 0,15\text{--}0,25$ μm . Minimalna stopnja hrapavosti je odvisna od izhodiščnega stanja in vrste jekla.

Tipične hitrosti obdelave površine so $0,2\text{--}6$ s/cm^2 . Odvisne so predvsem od moči laserskega žarka, materiala in zahtevane hrapavosti.

3.4 Metalografska analiza polirane površine

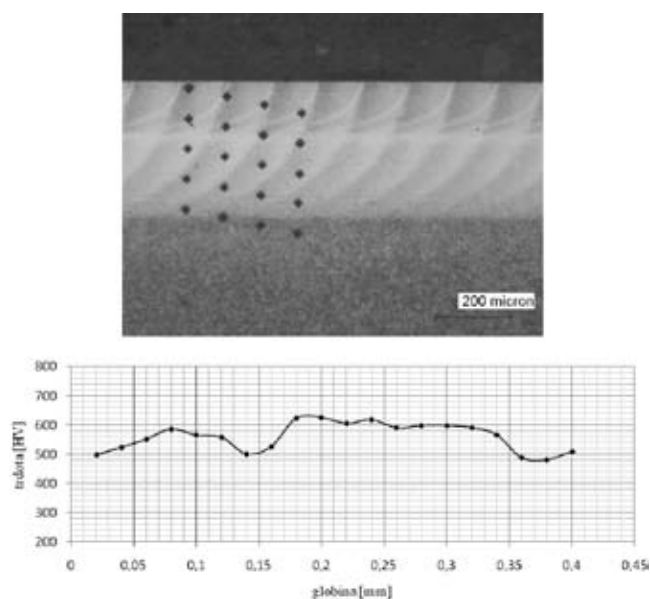
Preiskava pretaljene plasti na površini in na poliranem prerezu z optičnim mikroskopom dokazuje, da ni por in razpok v materialu. Dokaz o tem je izveden z difuzijo penetranta.



Slika 6: Odkrivanje razpok s penetrantsko metodo

Tabela 2: Rezultati laserskega poliranja različnih materialov ^(10,12)

material	Varianta laserskega poliranja	Začetna hrapavost R_a	Hrapavost po 1. poliranju R_a	Procesni čas
Orodno jeklo 1.2343, 1.2344, 1.2316, 1.2365	makro	1–4 μm	0,07–0,15 μm	60–180 s/cm^2
1.3344	mikro	0,5–1 μm	0,3 μm	3 s/cm^2
titanova zlitina, TiAl6V4	makro	3 μm	0,5 μm	10 s/cm^2
	mikro	0,3–0,5 μm	0,1 μm	3 s/cm^2
Bron	makro	10 μm	1 μm	10 s/cm^2
1.4435, 1.4571	makro	1–3 μm	0,2–1 μm	60–120 s/cm^2



Slika 7: Prečni prerez in profil trdote polirane površine po laserskem pretaljevanju, $P = 390$ W, $d_y = 0,01$ mm, $d_L = 0,6$ mm, $v = 20$ mm/s, CW, $n = 1$, material: 1.2343

Pri pretaljevanju površinske plasti se predhodna struktura popolnoma pretali in tako nastane homogenizacija strukture v pretaljenem področju. Kot posledica visoke hitrosti strjevanja je nastajanje strukture, prikazane na sliki 7. Globina pretaljene cone je $135\ \mu\text{m}$. Toplotno vplivana cona sega do globine $350\ \mu\text{m}$.

3.5 Obdelovalna naprava za 3D-lasersko poliranje

Naprava za lasersko poliranje je bila razvita pod okriljem projekta z imenom "POLAR". Osnova naprave je konvencionalni frezalni stroj. Vsi drugi potrebni sistemi so bili nato vgrajeni v že obstoječo napravo.

Laserski žarek je s 3D-lasersko skenirno pripravo voden in odklajnjan. Hitrost laserskega skenirnega sistema je do $5\ \text{m/s}$. Pozicioniranje obdelovanca poteka



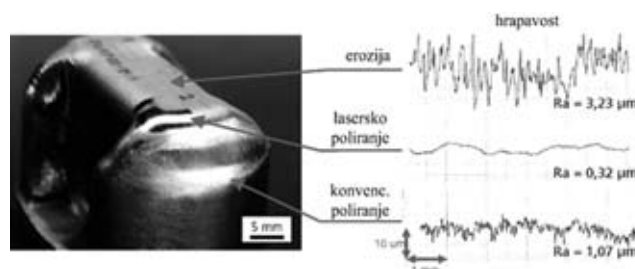
Slika 8: Naprava za 3D-lasersko poliranje ⁽¹³⁾

prek 5-osnega sistema (3 linearne osi, 2 rotacijske osi). Krmiljenje parametrov laserskega žarka, laserskega skenerja, dovoda zaščitnega plina je voden s krmilnikom (Siemens 840 D). Pri razvoju obdelovalnih strategij za zahtevnejše 3D-geometrije se kaže dodatna potreba po obsežnejših raziskavah. Raziskave se nanašajo predvsem na obdelovanje ostrih robov in zaokrožitev. Razvoj naprave temelji na napredku strežne tehnike, ki bi omogočila uspešnost tridimenzionalnega poliranja. Zato je še posebej pomemben razvoj industrijske naprave za lasersko poliranje z integriranim CAD/CAM-sistemom.

3.6 Primeri uporabe laserskega poliranja

Izdelava orodij in form

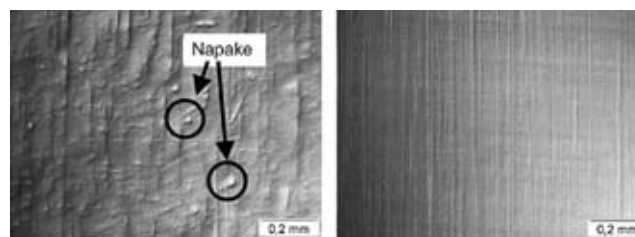
Pri izdelavi orodij in form obstajajo višje zahteve po avtomatizirani obdelavi postopka poliranja zahtevnejših 3D-oblik. Veliko orodij in form ne moremo polirati z avtomatiziranimi postopki, zato je tu še vedno prevladujoča oblika ročnega poliranja. Navadni časi ročnega poliranja so $10\text{--}30\ \text{min/cm}^2$



Slika 9: Kovaški bat iz jekla 1.2343, delno lasersko poliranega ⁽¹⁰⁾

Porozni materiali

S konvencionalnimi postopki brušenja in poliranja, kot je npr. mehansko brušenje in poliranje ali elektropoliranje, ne moremo doseči takega stanja površine, ki ne bi vsebovalo defektov. S postopkom odnašanja vedno znova odkrivamo pore v materialu. Z laserskim pretaljevanjem lahko tako pri poroznih materialih pore v pretaljeni plasti zapremo in s tem dobimo površino brez defektov.



Slika 10: Prikaz površine materiala titanove zlitine (TiAl6V4); **slika levo:** mehansko brušeno; **slika desno:** lasersko polirana površina, kasneje obdelana z brušenjem ⁽¹⁰⁾

Farmaceutvska, prehranska in biotehnologija

S postopkom konvencionalnega mehanskega brušenja in poliranja nastajajo na površini obdelovanca lokalni vrhovi in doline. Pri nadaljnjem postopku poliranja se ti lokalni vrhovi vtisnejo v lokalne doline in jih tako deloma zaprejo. Te majhne nepravilnosti ni mogoče vizualno zaznati. V teh mikroskopskih vdolbinicah se nato začnejo nabirati in razmnoževati bakterije. Le te lahko kontaminirajo izdelke in povzročijo veliko gospodarsko škodo.

Kot posledica laserskega poliranja s pretaljevanjem je površina brez lokalnih vdolbinic.

4 LITERATURA

- ¹H. Golnabi, M. H. Mahdiah, Optics and Laser Technology, 38 (2006), 122–131
- ²A. Erdemir, M. Halter, G. R. Fenske, A. Krauss, D. M. Gruen, S. M. Pimenov, V. I. Konov, Surface and Coatings Technology, 94–95 (1997), 537–542
- ³G. A. Shafeev, S. M. Pimenov, E. N. Loubnin, Applied Surface Science, 86 (1995), 392–397
- ⁴S. Hogmark, P. Hollman, A. Alahelisten, P. Hedenqvist, Wear 200 (1996) 1–2, 225–232
- ⁵S. Gloor, W. Lüthya, H. P. Weber, S. M. Pimenov, V. G. Ralchenko, V. I. Konov, A. V. Khomich, Applied Surface Science, 138–139 (1999), 135–139
- ⁶S. M. Pimenov, V. V. Kononenko, V. G. Ralchenko, V. I. Konov, S. Gloor, W. Lüthy, H. P. Weber, A. V. Khomich, Applied Physics A, May 1999, Band 69, S. 81–88
- ⁷R. K. Singh, D. G. Lee, Journal of electronic materials, 1996, Band 25, Heft 1, S. 137–142
- ⁸A. P. Malshe, B. S. Park, W. D. Brown, N. A. Naseem, Diamond and related materials, 1999, Band 8, Heft 7, S. 1198–1213
- ⁹A. Bestenlehrer, Verfahren und Vorrichtung zum Bearbeiten von beliebigen 3D Formflächen mittels Laser, Europäische Patentschrift EP 0 819 036 B1, 1996
- ¹⁰E. Willenborg, Polieren von Werkzeugstählen mit Laserstrahlung, Dissertation RWTH Aachen, Shaker Verlag Aachen 2006
- ¹¹J. A. Ramos, J. Murphy, K. Wood, D. L. Bourell, J. J. Beaman, Konferenz-Einzelbericht: Solid Freeform Fabrication Proceedings, Proc. of the SFF Symp., 2001, 28–38
- ¹²T. Kiedrowski, Oberflächenstrukturbildung beim Laserstrahlpolieren von Stahlwerkstoffen
- ¹³Workshop – "Polieren mit Laserstrahlung" Abschlusspräsentation zum Verbundprojekt "POLAR" 11. oktober 2007

MEJNE POVRŠINE V KOMPOZITIH

Zoran Samardžija

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

POVZETEK

Mejna površina med matico in ojačitveno fazo je pomembna za dobre lastnosti kompozitov. V članku so opisane osnovne vrste mejnih površin v kompozitih in mehanizmi, ki omogočajo trdno povezavo med sestavinami kompozitov ter kompatibilnost med matico in ojačitveno fazo. Razumevanje mehanizmov povezav med sestavinami in raziskave procesov, ki se dogajajo na mejnih površinah, so pomembni za izbiro sestavin kompozitov, ki imajo ustrezno mehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

The composite interfaces

ABSTRACT

The interface between the matrix and reinforcement phase is important for good properties of composites. This paper describes basic types of matrix-reinforcement interfaces, the mechanisms which are responsible for bonding of composite constituents and the basic aspects of compatibility between the matrix and reinforcement. The knowledge about bonding mechanisms and the investigation of the processes which take place at the interfaces is important for the selection of mechanically and/or thermodynamically compatible composite components.

1 UVOD

Kompoziti so materiali, ki so narejeni iz mešanice dveh ali več sestavin oziroma faz z različnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi. Lastnosti kompozitnih materialov so edinstvene in predstavljajo kombinacijo lastnosti posameznih sestavin. Zgradba kompozitov je specifična in se načrtuje glede na želene mehanske, termične, električne, magnetne, optične ali elektronske lastnosti.

Ena od sestavin v kompozitih je t. i. matica, ki je navadno večji delež kompozita in v kateri je porazdeljena druga sestavina oziroma ojačitvena ali utrjevalna faza. Matica je lahko kovinska (MMC), keramična (CMC) ali polimerna (PMC). Osnovna vloga matice je, da kot vezivni material drži ojačitveno fazo in omogoča prenos mehanskih obremenitev in napetosti na ojačitev. Ojačitvena faza v matici so dolga ali kratka vlakna (vlaknati kompoziti), delci različnih oblik (kompoziti z dispergiranimi delci), lističi, lamele itd. V večini primerov ima ojačitvena faza večjo trdnost, je bolj trda in toga v primerjavi z matico, ki je duktilna ali žilava. Na lastnosti kompozitov vplivajo delež, oblika, velikost, orientacija in način porazdelitve ojačitvenih dodatkov v matici oziroma mikrostruktura kompozita. Pri načrtovanju in izdelavi kompozitov je pomembno, da delež in lastnosti posameznih sestavin določata končne lastnosti kompozita. Pri tem velja pravilo za mešanice sestavin ⁽¹⁾:

$$L_c = L_m V_m + L_o V_o \quad (1)$$

kjer je L_c ustrezna lastnost kompozita, npr. gostota, elastični modul; V je volumenski delež; indeks m označuje matico, indeks o pa ojačitveno fazo.

Lastnosti kompozitov so odvisne od številnih parametrov, povezanih s kompliciranimi interakcijami sestavin, ki jih ni mogoče predvideti samo s preprosto enačbo (1). Upoštevati je treba tudi lastnosti mejne površine, ki nastane med matico in ojačitveno fazo. Takšna meja nastane vedno, ko želimo spraviti skupaj dva različna materiala, in je torej neizogibna in inherentna v kompozitih. Mejna površina je področje s spremenjenimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi, ki določa povezavo med matico in ojačitveno fazo. Procesi na mejnih površinah lahko tudi močno vplivajo na lastnosti kompozitov. Tu je treba omeniti spremenjene mehanske lastnosti, kot so napetost in deformacija, termomehanske lastnosti in termodinamično povzročene spremembe kot so npr. raztapljanje ali kemijske reakcije med matico in ojačitveno fazo.

V članku so opisane osnovne vrste mejnih površin v kompozitih, mehanizmi, ki omogočajo trdnost povezave med sestavinami kompozitov, ter kompatibilnost med matico in ojačitveno fazo. Podani primeri obravnavajo v glavnem kompozite s kovinsko matico (MMC).

2 VRSTE MEJNIH POVRŠIN V KOMPOZITIH

Interakcija med strukturno matico in ojačitveno fazo v kompozitih je odvisna od kombinacije materialov matic in ojačitev, adhezije na mejni površini ter medsebojne omočljivosti sestavin. Po raziskavah iz šestdesetih let ⁽²⁾ so mejne površine v kompozitih razvrščene na osnovi tipa interakcije ali kemijske reakcije med sestavinami v tri osnovne skupine, za katere velja, da med matico in ojačitveno fazo:

1. ni medsebojne reakcije in raztapljanja, npr. Cu-W, Al-SiC*, Al-B*, Cu-Al₂O₃;
2. ni medsebojne reakcije, je le raztapljanje sestavin, npr. Ni-C, Cu(Cr)-W;
3. je prisotna reakcija in nastane reakcijski produkt na mejni površini, npr. Cu(Ti)-W; Al-C (>700 °C), Ti-Al₂O₃, Ti-B, Ti-SiC.

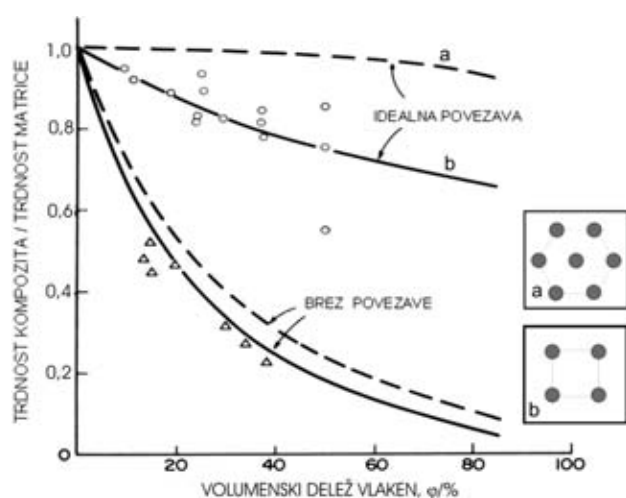
Stroga razdelitev v posamezne skupine pa ni vedno mogoča. Tako se kompoziti (*) Al-SiC in Al-B po izdelavi vedejo kot nereaktivni, termodinamični podatki pa prikazujejo, da sestavine lahko zreagirajo, npr. če je zraven talina aluminija. Nereaktivnost

sestavin pri optimizirani izdelavi kompozita se razlikuje od dejanske reaktivnosti sestavin, posebej pri povišani temperaturi. V primeru Al-C nastane pri temperaturi nad 700 °C kot reakcijski produkt faza Al_4C_3 , medtem ko je mejna površina stabilna pri nizkih temperaturah.

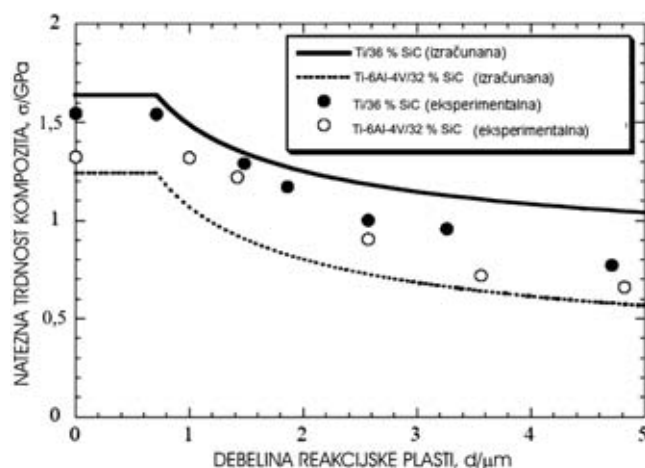
2.1 Pomembnost mejnih površin

Osnovna naloga mejne površine je prenos mehanskih obremenitev med matico in ojačitveno fazo. Če želimo trdnost in togost ojačitvene faze prenesti na kompozit, mora biti povezava med matico in ojačitveno fazo trdna. Lomne lastnosti kompozita so torej odvisne od trdnosti povezave na mejni površini. Šibka povezava daje majhno trdnost in togost, toda v visoki lomni odpornosti, medtem ko trdna povezava na meji daje visoko trdnost in togost kompozita ter nizko lomno odpornost oziroma krhkost kompozita. Slika 1 prikazuje vpliv trdnosti povezave med matico in ojačitveno fazo na transversalno trdnost kompozita ⁽²⁾.

V primeru reaktivnih sestavin nastane na mejni površini reakcijski produkt (faza), ki lahko poslabša inherentne lastnosti kompozita. Zato so kemijske reakcije na mejnih površinah na splošno neželene. Kompoziti s kovinsko matico se pogosto izdelujejo pri visokih temperaturah, kjer je visoka reaktivnost raztaljene kovine z ojačitveno fazo. To lahko povzroči nastanek reakcijskih plasti oziroma intermetalnih faz na mejni površini, ki so krhke in defektne ter povečujejo krhkost kompozita. Primer na sliki 2 prikazuje zmanjšanje natezne trdnosti z naraščanjem debeline reakcijske plasti za kompozite Ti-SiC in Ti6Al4V-SiC ⁽³⁾.



Slika 1: Teoretični izračun transversalne trdnosti vlaknatega kompozita v odvisnosti od deleža vlaken, razporeditve vlaken v matici in trdnosti povezave med vlakni in matico: a) šesterkotna razporeditev vlaken; b) četverkotna razporeditev vlaken. Podani so eksperimentalni podatki za kompozit Al-B (o) in kompozit Ni-Al₂O₃ (Δ)

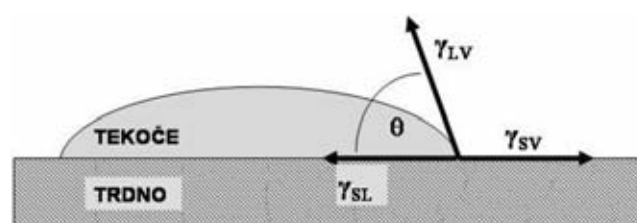


Slika 2: Eksperimentalna in izračunana natezna trdnost vlaknatega kompozita v odvisnosti od debeline reakcijske plasti na mejni površini med matico (Ti in Ti-6Al-4V) in ojačitveno fazo (kontinuirna vlakna SiC)

Mejne površine pomembno vplivajo na lastnosti kompozitov. Poleg osnovne vloge zagotavljanja trdne povezave med matico in ojačitveno fazo mora biti mejna površina tudi mehansko in termodinamično stabilna. Zato je poznanje načina nastanka povezav na mejnih površinah in procesov, ki se na njih dogajajo, bistvenega pomena za načrtovanje in izdelavo kompozitov.

3 OMOČLJIVOST

Povezava na mejni površini nastane z adhezijo sestavin, ki jih damo skupaj v tesen stik pri procesu izdelave kompozita. V določeni stopnji izdelave je matica pogosto tekoča ali ima takšno viskoznost, da se vede skoraj tako kot tekočina. Omočljivost ojačitvene faze z materialom matice je v takih okoliščinah bistvenega pomena za dobro adhezijo in nastanek povezave. Omočljivost določa obseg, do katerega se bo tekočina razlila oziroma razširila po površini trdnega telesa. V kompozitih dobra omočljivost pomeni, da se mora tekoča matica razliti čez ojačitveno fazo in zaliti vso njeno površino, ne glede na hrapavost, ter da na mejni površini ne smejo ostati zračni mehurčki. Omočljivost tekočin merimo tako, da izmerimo kontaktni kot (θ) kapljice na trdni podlagi (slika 3).



Slika 3: Kontaktni kot θ tekočine, ki je v ravnotežju s trdno podlago. γ_{SL} , γ_{SV} in γ_{LV} so površinske energije (površinske napetosti) na mejah trdno-tekoče, trdno-plin in tekoče-plin.

Omočenje bo nastalo, ko viskoznost matice ne bo prevelika in ko bo pri tem nastalo zmanjševanje proste energije sistema. V ravnotežju tekoče-trdno velja Young-Dupréjeva enačba:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

$$\text{ozioroma} \quad \cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (3)$$

Kot θ lahko uporabimo kot merilo za omočljivost. Pri $\theta = 0^\circ$ je omočljivost idealna. Dobra omočljivost je pri kotih $\theta < 90^\circ$, pravimo pa, da tekočina ne omoči trdnine, če je $\theta > 90^\circ$.

Adhezijsko delo W_a , ki določa silo vezi med tekočino in trdno fazo je:

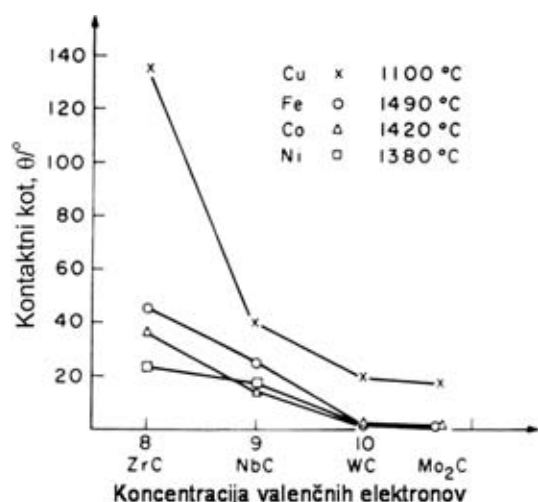
$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Iz enačb (2) in (3) izhaja:

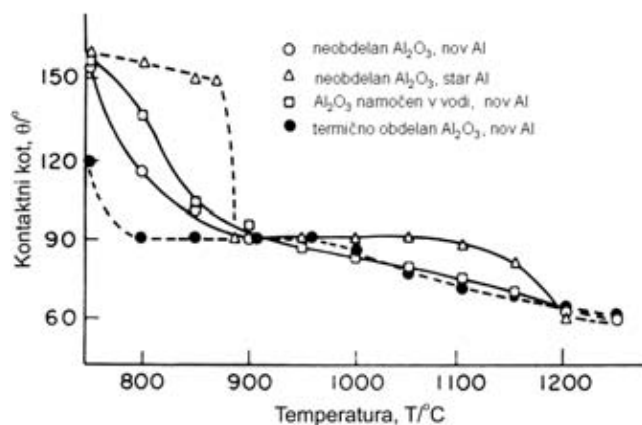
$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Silo vezi med tekočo in trdno fazo tako lahko ocenimo iz vrednosti kontaktnega kota θ in površinske napetosti tekočine γ_{LV} , ki ju izmerimo eksperimentalno. Na omočljivost vpliva več faktorjev. Tako je npr. omočljivost keramike s kovinsko talino odvisna od tvorbenne entalpije keramične faze ($-\Delta H$), stehiometrije, elektronske strukture faz, temperature, časa, hrupavosti in kristalne strukture⁽⁴⁾. Naslednja primera prikazujeta vpliv elektronske strukture kovin in koncentracije valenčnih elektronov v nekaterih kovinskih karbidih na omočljivost (slika 4) ter vpliv temperature na omočljivost Al_2O_3 z Al (slika 5).

Iz (3) izhaja, da omočljivost nastane, ko je $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ ($\cos \theta > 0$). Idealna omočljivost pri $\theta = 0^\circ$ pomeni, da je $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$. V sistemu čista kovina – oksid je omočljivost slaba ($\theta > 90^\circ$). Takšno vedenje lahko razložimo tako, da je površina oksidov po naravi elektrostatsko negativna. Negativni elektronski "oblak" kovine se "odbija", ko pride v stik s površino oksida,



Slika 4: Kontaktni kot θ za tekoče kovine Cu, Fe, Co in Ni v stiku z nekaterimi kovinskimi karbidi z različno koncentracijo valenčnih elektronov⁽⁴⁾



Slika 5: Sprememba kontaktnega kota θ s temperaturo za sistem Al- Al_2O_3 ⁽⁴⁾

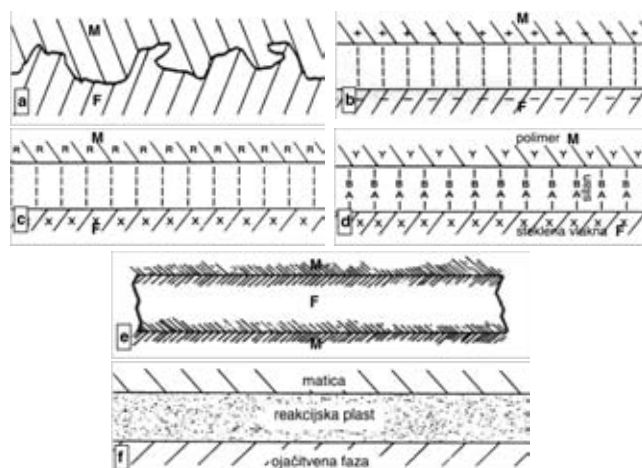
zato sta površinska energija γ_{SL} in kontaktni kot θ velika⁽²⁾.

4 MEHANIZMI POVEZAV NA MEJNIH POVRŠINAH

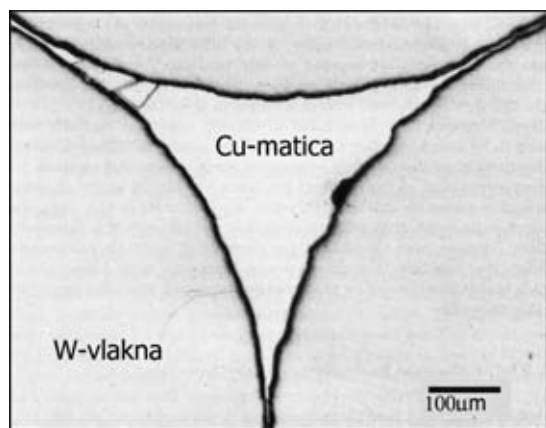
Povezava med matico in ojačitveno fazo bo nastala ob tesnem stiku med sestavinami kompozita, ko je prisotna omočljivost oziroma adhezija. Pri tem nastanejo različne vrste povezav: mehanska, elektrostatska, kemijska, povezava z medsebojno omočljivostjo in raztapljanjem sestavin ter reakcijska oziroma difuzijska povezava. Vrste povezav so shematsko prikazane na sliki 6^(1,2).

A) Mehanska povezava

O čisti mehanski povezavi govorimo, ko so površine dveh sestavin mehansko trdno spete in med



Slika 6: Shematski prikaz mehanizmov povezav na mejni površini med matico (M) in ojačitveno fazo (F): (a) mehanska povezava; (b) elektrostatska povezava; (c) kemijska povezava, R in X sta kompatibilni kemijski skupini; (d) kemijska povezava z dodatkom vezivnega sredstva – npr. silan med polimerno matico in steklenimi vlakni; (e) povezava z medsebojnim raztapljanjem sestavin; (f) reakcijska ali difuzijska povezava z nastankom reakcijske plasti med sestavinami kompozita.



Slika 7: Mikrostruktura poliranega prereza kompozita Cu-W prikazuje, da ni bilo reakcij na mejni površini. Kompozit je narejen z metodo infiltracije tekočega bakra pri 1200 °C ⁽²⁾.

njimi ni kemijskih povezav (teoretično tudi brez van der Waalsovih sil) (slika 6a). Trdnost povezave je večja, čim večja je hrapavost mejne površine oziroma hrapavost ojačitvene faze. Krčenje materiala matice na ojačitveni fazi povečuje sile trenja med njima in prispeva k boljši mehanski povezavi. Vendar čista mehanska povezava v praksi nastane redko. Tako so van der Waalove sile vedno prisotne pri vseh materialih. Zato raje definiramo mehansko povezavo kot tisto, pri kateri prevladuje mehanska interakcija sestavin. Mehanska povezava deluje v večini primerov

skupaj z drugimi mehanizmi. Primer mehanske povezave je sistem Cu-W (slika 7), kjer se volframova vlakna nahajajo v bakreni matici.

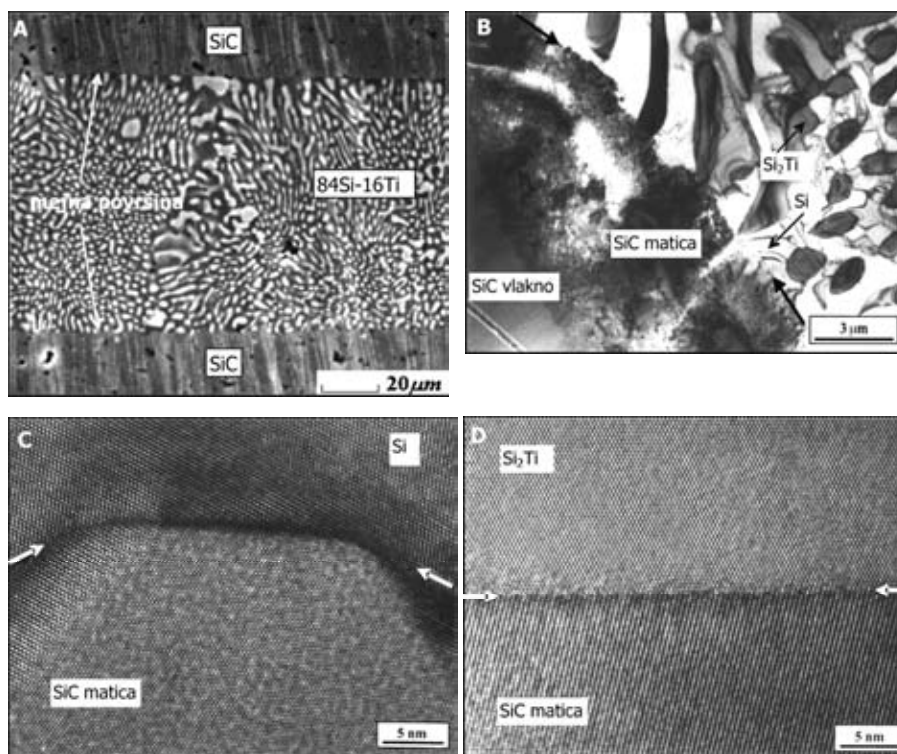
B) Elektrostatska povezava

Takšna povezava nastane, ko je ena površina pozitivno nabita, druga pa negativno (slika 6b) oziroma ko pride do medsebojnega elektrostatskega privlačnega sestavin. Elektrostatska interakcija je kratkega dosega in deluje na majhnih razdaljah, ki so velikosti dimenzij atomov. Zato nečistoče in adsorbirani plini na površini bistveno vplivajo na učinkovitost elektrostatske povezave.

C) Kemijska povezava

To je povezava, ki nastane med kompatibilnimi kemijskimi skupinami matice in ojačitvene faze (slika 6c). Trdnost vezi je odvisna od števila skupin na enoto površine. Pri kompozitih s polimerno matico se navadno dodajajo reagenti ali vezivna sredstva, kot npr. silani v primeru povezave oksidnih kemijskih skupin na površini steklaste faze z molekulami polimera (slika 6d).

Kemijska povezava na mejni površini nastane npr. pri trdem spajkanju delov, narejenih iz kompozitov SiC in/ali SiC_{vlakna}/SiC. Za spajkanje je bila uporabljena evtektična zlitina s sestavo 84Si-16Ti, ki ima temperaturo tališča 1330 °C ⁽⁸⁾. Mikrostrukturne preiskave



Slika 8: (a) SEM-posnetek mikrostrukture na stiku med SiC_v/SiC prikazuje fino evtektično strukturo spajkalne zlitine 84Si-16Ti in ostro mejo med zlitino in SiC; (b) TEM-posnetek prikazuje faze Si in Si₂Ti v evtektični zlitini. Stik med zlitino in SiC nastane predvsem med Si in SiC ter med nekaterimi delci Si₂Ti in SiC; (c) HRTEM-posnetek mejne površine med SiC in Si prikazuje atomsko ostro mejo brez opažene difuzije ali reakcijskih faz; (d) HRTEM-posnetek mejne površine med SiC in Si₂Ti prikazuje tudi atomsko ostro mejo brez difuzije Ti v SiC in brez drugih faz ⁽⁸⁾.

z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in nanostrukturne preiskave s presežno elektronsko mikroskopijo visoke ločljivosti (HRTEM) so potrdile, da med zlitino 84Si-16Ti in SiC nastane skoraj atomsko ostra mejna površina brez medsebojne difuzije ali reakcijskih faz (slika 8). Adhezija med sestavinami je posledica neposredne kemijske povezave oziroma kemijskih vezi Si-Si in Si-C na stiku med Si in SiC ali vezi Si-Ti in Ti-C na stiku med Si₂Ti in SiC.

D) Medsebojno raztapljanje sestavin

O raztapljanju sestavin govorimo takrat, ko so izpolnjeni pogoji omočljivosti oziroma ko je kontaktni kot $\theta < 90^\circ$. Matica in ojačitvena faza se medsebojno raztapljata, med njima pa ne nastane reakcijski produkt (slika 6e). Mehanizem povezave vključuje interakcije elektronov na atomskem nivoju. Sile interakcije so kratkega dosega in se pojavijo takrat, ko so sestavine na medsebojni razdalji nekaj atomskih radijev. Na omočljivost in raztapljanje zato močno vpliva kontaminacija ter adsorbirani plini na površini. S področja kompozitov je značilen primer sistema Al-C, kjer talina aluminija ne omoči grafitnega vlakna, dokler se ta predhodno ne očisti adsorbiranih nečistoč na površini. Podobno velja za sistem Ni-C⁽²⁾. S sorodnega področja, ki obravnava trdo spajkanje aluminija, je tudi znano, da oksidna plast na površini Al preprečuje omočljivost in spajkanje. Ko se ta plast odstrani in postane površina aluminija čista, pride do omočljivosti in raztapljanja Al v zlitini za spajkanje.

E) Reakcijska povezava

Izdelava kompozitov s kovinsko matico (MMC) in kompozitov s keramično matico (CMC) navadno vključuje procese obdelave pri visokih temperaturah. Zato so v MMC in CMC difuzijski procesi, v katerih atomi dveh sestavin medsebojno difundirajo preko mejne površine. Posledica difuzije na mejni površini je lahko nastanek reakcijske plasti oziroma nove faze, ki se po strukturi, kemijski sestavi in mehanskih lastnostih razlikuje od sestavin kompozita. V MMC so reakcijske faze pogosto krhke intermetalne spojine tipa AB, A₂B, A₃B, AB₂ itd., npr. CuAl₂, Ti₃Al. Različne mehanske lastnosti reakcijske plasti lahko močno spremenijo značaj mejne površine. Hitrost difuzije, ki jo izrazimo z difuzijskim koeficientom, D (cm²s⁻¹) eksponentno narašča s temperaturo po enačbi Arrheniusovega tipa:

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT) \quad (6)$$

kjer je Q_d aktivacijska energija za difuzijo (J/mol), D_0 je konstanta, R je plinska konstanta, T je absolutna temperatura. Tako imamo pri visokotemperaturni izdelavi MMC in v prisotnosti raztaljene kovine večjo verjetnost nastanka reakcijskih plasti kot pri izdelavi MMC pri nižjih temperaturah z difuzijo v trdnem

stanju (sintranje). Doseg difuzije oz. debelino reakcijske plasti x (cm), ki z difuzijo nastane v času t (s), lahko ocenimo iz enačbe:

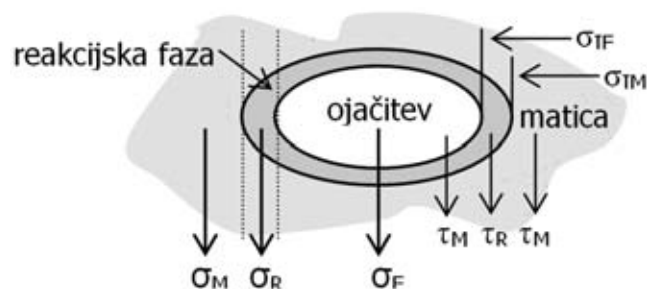
$$x = (D \cdot t)^{1/2} \quad (7)$$

Na splošno se mejna površina v času obratovanja kompozita lahko spreminja, posebej, če je ta izpostavljen povišani temperaturi. Reakcijske plasti, ki nastanejo pri izdelavi kompozitov, utegnejo rasti in se spreminjati tako, da je možen nastanek zelo kompliciranih reakcijskih produktov.

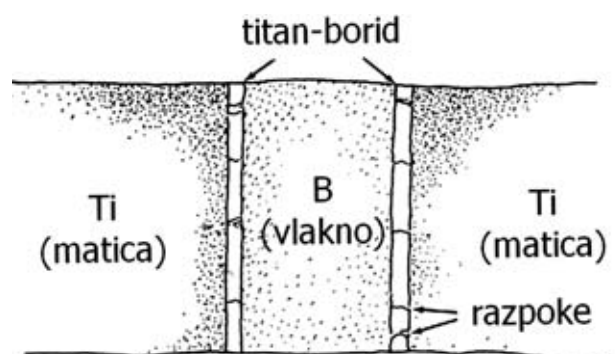
5 REAKCIJSKE POVEZAVE V KOMPOZITIH S KOVINSKO MATICO

5.1 Reakcijske faze in mehanske lastnosti

Ko na mejni površini nastane reakcijska faza z elastičnim modulom, ki se razlikuje od modulov matic in ojačitvene faze, se spremenijo tudi mehanske lastnosti kompozita kot celote. Poleg debeline reakcijske faze/cone je treba upoštevati, da nastaneta še dve novi mejni površini: med matico in reakcijsko fazo ter med reakcijsko fazo in ojačitveno fazo (slika 9). Za opis mehanskih lastnosti takšnega sistema moramo obravnavati še dodatne parametre, kot so natezna (σ) in strižna (τ) trdnost reakcijske faze in trdnost obeh novih mejnih površin (σ_{TM} , σ_{TF}). Vendar je v praksi težko upoštevati vse naštetje parametre. Pri poenostavljenem opisu mehanskih lastnosti po pra-



Slika 9: Definicija nekaterih trdnosti v kompozitih z reakcijsko fazo



Slika 10: Razpoke v titan-boridni fazi na mejni površini Ti-B⁽²⁾

vilu, ki velja za mešanice faz (1), uporabljamo trdnost matice σ_M , ojačitvene faze σ_F in reakcijske faze σ_R .

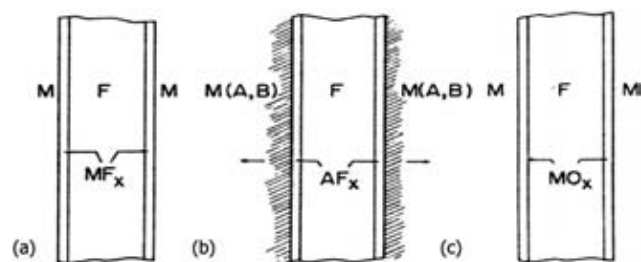
Deformacijsko-lomne lastnosti kompozita so odvisne tudi od debeline reakcijske cone. Primer na sliki 10 prikazuje nastanek razpok v krhki reakcijski fazi titan-borida (TiB_2) na mejni površini v vlaknatem kompozitu Ti-B. Na osnovi teoretičnih raziskav so predlagane tri vrste reakcijskih con glede na njihovo debelino in vpliv na lastnosti kompozita ⁽²⁾:

- Majhna reakcija.** Dolžina razpok je enaka debelini reakcijske cone in je premajhna, da bi nastale razpoke v ojačitveni fazi oziroma vlaknu (slika 10). Razpoke v reakcijski coni ne vplivajo na trdnost kompozita, ki je v glavnem odvisna od trdnosti vlaken. Značilna debelina reakcijske cone je do 0,5 μm .
- Srednja reakcija.** Dolžina razpok je večja kot v primeru (a). Razpoke povzročijo napetost v vlaknih, ki je večja od napetosti zaradi intrinzičnih defektov v vlaknih. Zato se vlakna zlomijo prezgodaj in pri napetosti, ki je odvisna od debeline reakcijske cone. Značilna debelina reakcijske cone je od 0,5 μm do 1 μm .
- Velika reakcija.** Nastanek razpok v reakcijski coni povzroči takojšnji lom vlaken. Značilna debelina reakcijske cone je večja od 1 μm .

Na osnovi teoretičnih raziskav lahko napovemo, da obstaja "varna meja" reakcije oziroma kritična debelina reakcijske cone, pod katero ni bistvenega vpliva reakcijske faze na mehanske lastnosti kompozita. Takšne napovedi so bile eksperimentalno potrjene najprej na sistemu titan-bor ter kasneje na drugih sistemih (slika 2). Lastnosti kompozita se torej ohranijo nespremenjene, dokler debelina reakcijske cone ne preseže določene kritične vrednosti.

5.2 Primeri reakcijskih povezav v MMC

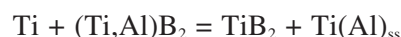
Poleg tipične reakcijske povezave, lahko v MMC srečamo še primere povezav z izmenjevalno reakcijo



Slika 11: Reakcijske povezave v MMC: (a) tipična povezava med kovinsko matico M, in ojačitveno fazo F, ko nastane reakcijski produkt MF_x , npr. TiB_2 , TiC itd.; (b) povezava z izmenjevalno reakcijo, npr. pri sistemu Ti(Al)-B ; (c) povezava z nastankom oksida MO_x , kjer je $\Delta G \text{ MO}_x < \Delta G \text{ FO}_y$, npr. v sistemu Al-B.

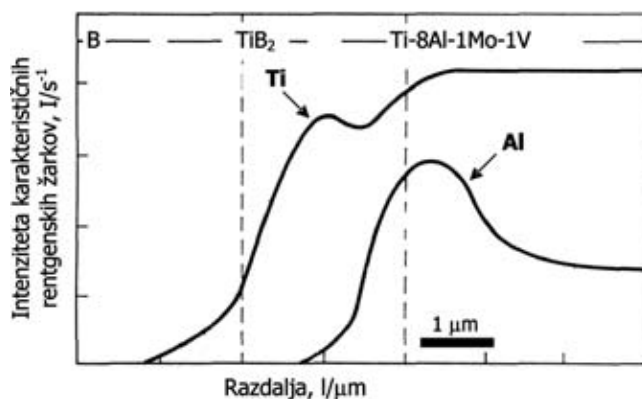
in povezavo z nastankom kovinskega oksida na mejni površini (slika 11).

Pri izmenjevalni reakciji celotno reakcijo med sestavinami lahko predstavimo z dvema zaporednima reakcijama, čeprav ju praktično ne moremo razločiti. Dober primer je reakcija zlitine titan-aluminij z borom, ki se lahko predstavi v dveh korakih:



Zlitina reagira z borom tako, da nastane mešan diborid $(\text{Ti,Al})\text{B}_2$. Sledi izmenjava med titanom v matici in aluminijem v mešanem diboridu. Slika 12 prikazuje linijsko elementno analizo, narejeno z elektronskim mikroanalizatorjem čez mejno površino med titanovo zlitino in borom. Rezultat izmenjave med Al in Ti je povečana koncentracija Al od nominalnih masnih deležev 8 % v zlitini do ~14 % na meji med zlitino in reakcijsko fazo TiB_2 . Raziskave, narejene s podobno Ti-zlitino z 10 % Al so pokazale, da zaradi "izrivanja" Al iz reakcijske cone z izmenjevalno reakcijo nastane tudi zmanjšanje konstante hitrosti reakcije za okoli 35 % pri temperaturi 760 °C ⁽²⁾.

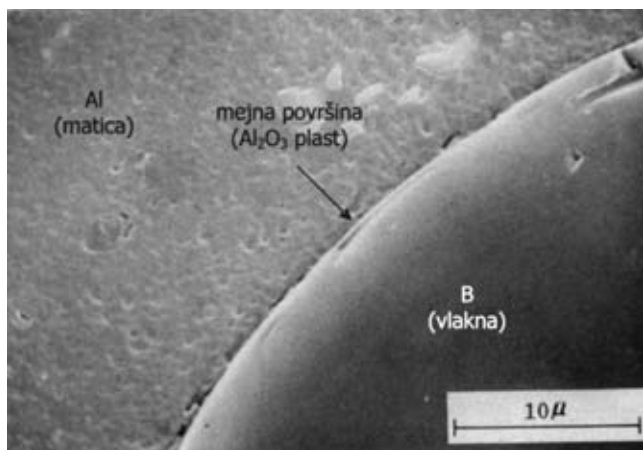
Pri izdelavi kompozitov lahko kisik (iz zraka) povzroči nastanek tankih plasti kovinskih oksidov na mejni površini. Podobne plasti nastanejo, ko je ojačitvena faza v matici oksidnega tipa npr. Al_2O_3 , kjer reaktivnost kovin z Al_2O_3 ocenimo iz proste energije ΔG , potrebne za nastanek oksidov tipa MO_x na kovinski površini (slika 11-c). Oksid nastane, če je $\Delta G (\text{MO}_x) < \Delta G (\text{Al}_2\text{O}_3)$. Raziskave mejnih površin med aluminijevo matico in ojačitvenimi fazami, kot so vlakna SiC ali B, so pokazale, da dejanska povezava nastane med plastmi aluminijevega oksida na površini Al s silicijevim oksidom na površini SiC-vlaken oziroma z borovim oksidom na površini B-vlaken. Takšna "oksidna" povezava pojasnjuje stabilnost mejne površine v kompozitih Al-B. Drugače so čiste sestavine (Al in B) medsebojno zelo reaktivne, npr.



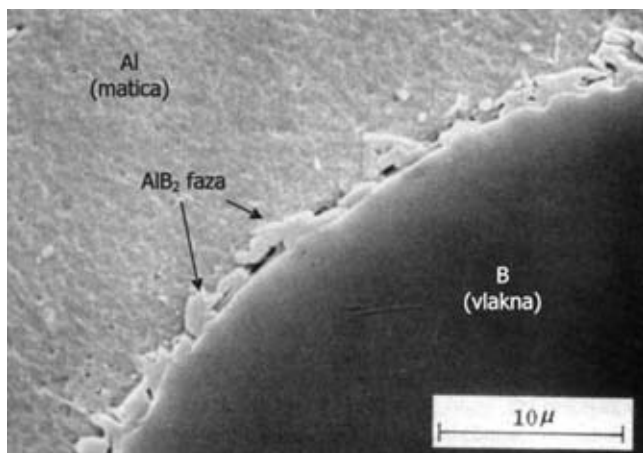
Slika 12: Linijski koncentracijski profil EPMA čez mejno površino v kompozitu Ti-8Al-1Mo-1V / B prikazuje prisotnost Al in Ti v reakcijski coni, kjer nastaja faza TiB_2 ⁽²⁾

kadar pri infiltraciji s tekočim aluminijem nastane trganje tanke oksidne plasti na površini Al z erozijo ali drugimi mehanizmi.

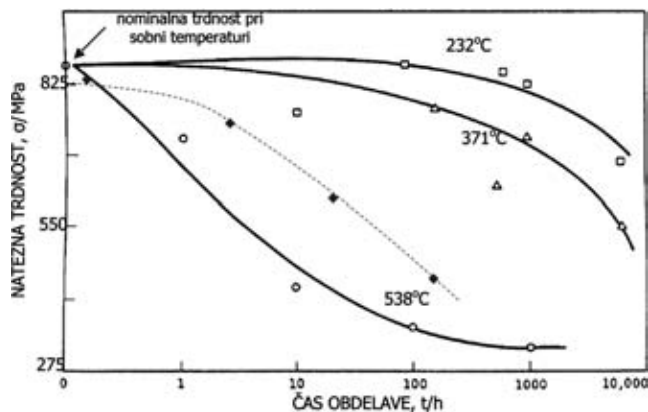
Primer na sliki 13 prikazuje mikrostrukturo mejne površine med Al in B v kompozitu Al-B, ki je bil narejen z optimiziranim postopkom sintranja oziroma z difuzijo v trdnem stanju. Dodatna analiza na presevnem elektronskem mikroskopu (TEM) je potrdila prisotnost nekaj 10 nm debele oksidne plasti Al_2O_3 na mejni površini. Tanke oksidne plasti so zaradi svoje velike površinske energije nestabilne. Zato pri višjih temperaturah plasti postanejo porozne, pri čemer nastane reakcija med matico in ojačitveno fazo. Po termični obdelavi kompozita Al-B pri temperaturi 500 °C in času 50 h pride do rasti reakcijske faze AlB_2 na mejni površini, ki nastane zaradi erozije in trganja oksidne plasti Al_2O_3 na površini Al (slika 14). Posledično se poslabšajo tudi mehanske lastnosti kompozita. Slika 15 prikazuje spremembe natezne trdnosti σ , po izotermični obdelavi kompozita Al-B pri



Slika 13: Mikrostruktura mejne površine kompozita Al-B po izdelavi s postopkom sintranja. Prisotnost plasti Al_2O_3 med sestavinami je bila ugotovljena z analizo na TEM ⁽²⁾.



Slika 14: Mikrostruktura mejne površine kompozita Al-B po termični obdelavi pri temperaturi 500 °C / 50 h. Posnetek prikazuje nastanek reakcijskega produkta oziroma aluminij-boridne (AlB_2) faze na mejni površini ⁽²⁾.



Slika 15: Natezna trdnost kompozita aluminij-bor v odvisnosti od časa izotermične obdelave pri različnih temperaturah ($\square$, 232 °C; Δ , 371 °C; $\circ$, 538 °C) ⁽²⁾. Točke označene kot $\blacklozenge$ so normalizirane vrednosti (σ) za kompozit Al-B iz primera na sliki 16.

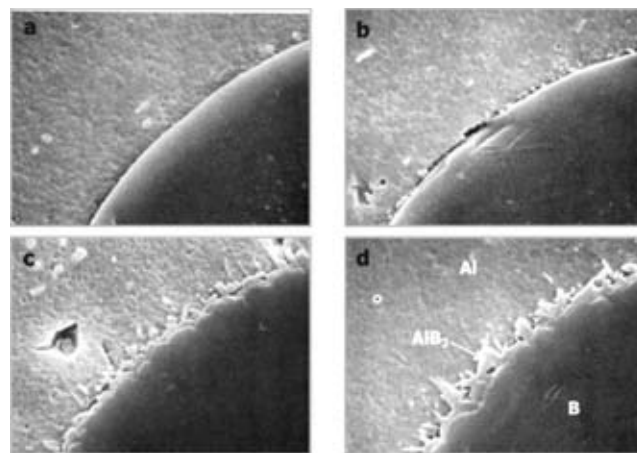
temperaturah 232, 371 in 538 °C. Po obdelavi pri 371 °C/100 h se trdnost zmanjša za okoli 10 %, po 5000 h pa skoraj za 40 %. Trdnost se zmanjšuje bistveno hitreje pri 538 °C in pade na 50 % že po 10 h.

Stopnjevanje reakcije med aluminijem in borom v odvisnosti od časa obdelave pri povišani temperaturi se jasno izraža v mikrostrukturnih spremembah na mejni površini kompozita Al-B, kot jih prikazujejo SEM-posnetki na sliki 16. Izmerjene trdnosti kompozita potrjujejo tendenco, prikazano na sliki 15.

5.3 Nekaterne značilne kemijske reakcije v MMC

Izbrani primeri kemijskih reakcij na mejnih površinah v MM-kompozitih (raziskave od leta 1995 in dalje) so podani v tabeli 1 ⁽⁵⁾.

V kompozitih s Ti-matico je npr. možna reakcija titana z ogljikom ali SiC, kjer nastane TiC , reakcija med Ti in B z nastankom TiB_2 ter reakcija med Ti in



Slika 16: Mikrostruktura kompozita Al-B po obdelavi pri temperaturi 500 °C prikazuje stopnjevanje reakcije in rast faze AlB_2 na mejni površini s posledičnim poslabšanjem mehanskih lastnosti ($\blacklozenge$, slika 15): (a) 0,5 h ($\sigma = 590$ MPa); (b) 5 h ($\sigma = 520$ MPa); (c) 12 h ($\sigma = 440$ MPa); (d) 165 h ($\sigma = 320$ MPa) ⁽²⁾.

Tabela 1: Reaktivnost nekaterih ojačitvenih materialov z Al in Mg(Al); pregled reakcij, ki lahko nastanejo pri izdelavi MMC pri temperaturah < 800 °C.

OJAČITEV	KOVINSKA MATICA	
	Al	zlitina Mg-Al
C	$4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}$	$2\text{Al} + \text{Mg} + 2\text{C} \rightarrow \text{Al}_2\text{MgC}_2$ (<2 % Al) $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$ (>2 % Al)
Si	nastane zlitina Al-Si	$\text{Si} + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}^*$
B ₄ C	$6\text{B}_4\text{C} + 27\text{Al} \rightarrow 6\text{Al}_3\text{BC} + 9\text{AlB}_2$ tudi: AlB_{10} , $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$	$6\text{B}_4\text{C} + 27\text{Al} \rightarrow 6\text{Al}_3\text{BC} + 9\text{AlB}_2$ tudi: AlB_{10} , $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$
SiC	$4\text{Al} + 3\text{SiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$	$4\text{Al} + 3\text{SiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$
TiC	$4\text{Al} + 3\text{TiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Ti}$ $13\text{Al} + 3\text{TiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Al}_3\text{Ti}$	ni podatkov
Al ₂ O ₃	ni reakcije	$3\text{Mg} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Al}^*$ $3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{Al}$
SiO ₂	ni reakcije	$\text{Mg} + 2\text{SiO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Si}$ $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Si} \rightarrow 2\text{MgO} + 3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}$

* reakcije, prisotne tudi z matico iz čistega Mg

Al₂O₃ z nastankom faze Ti₃Al. V kompozitih z Mg-matico* je omenjena še reakcija: $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + 2\text{Si}$.

Primerjava termodinamičnih podatkov o tvorbeni entalpiji pri različnih temperaturah pa pove, da je večina kovin v tekočem stanju reaktivna z ojačitvenim materialom, še posebej z oksidnimi ali karbidnimi sestavinami. V nekaterih primerih, kot je Al-SiC, je reaktivnost opažena tudi pod linijo "solidus". Kemijske reakcije so pogosto povezane z oksidacijo matice ali elementa iz matice ter redukcijo materiala ojačitvene faze. Čeprav so določene reakcije termodinamično ugodnejše, pa v praksi nekatere med njimi niso bile opažene. Da bi lahko ocenili možnost nastanka posameznih reakcij, je v takih primerih treba še raziskati njihovo kinetiko skupaj z razpoložljivimi termodinamičnimi podatki. Zato ima preučevanje in poznanje reakcijske kinetike na mejnih površinah pomembno vlogo pri: (a) ustrezni izbiri materialov matice in ojačitvene faze (kompatibilnost sestavin), (b) pri določanju parametrov izdelave kompozita z namenom preprečevanja pretiranih reakcij na mejni površini, (c) pri oceni obstojnosti kompozita in (d) pri ugotavljanju načinov kontroliranja kinetike reakcije.

6 REAKCIJSKA KINETIKA IN KOMPATIBILNOST

Raziskave reakcijske kinetike pri različnih kombinacijah materialov matice in ojačitvene faze, so tesno povezane s preučevanjem in ugotavljanjem njihove medsebojne kompatibilnosti. Kompatibilnost matice in ojačitvene faze je dejansko tisti faktor, ki zahteva načrtovanje, razvoj in tehnologijo izdelave kompozitov. Pri tem pa so pretirane kemijske reakcije na mejnih površinah osnovna težava, ki jo lahko

ustrezno rešimo z izbiro kompatibilnih sestavin kompozita.

6.1 Kompatibilnost matice in ojačitvene faze

Pri raziskavah kompatibilnosti sestavin je treba upoštevati merila, ki obravnavajo omočljivost sestavin ter njihovo mehansko, termomehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

A) *Mehanska kompatibilnost* pomeni ustrezno izbiro materialov matice in ojačitvene faze glede na njihove mehanske lastnosti: gostoto (ρ), Youngov (elastični) modul (E), trdnost (σ) in žilavost (K_{IC}). Specifični modul (E/ρ) in specifična trdnost (σ/ρ) se pogosto uporabljata za opis lastnosti kompozita glede na gostoto matice in ojačitvene faze. Večji vrednosti E/ρ in σ/ρ omogočata, da se masa delov, narejenih iz kompozita, zmanjša. V tabeli 2 so podane lastnosti nekaterih materialov, ki se uporabljajo za izdelavo kompozitov.

Primerjava mehanskih lastnosti posameznih sestavin nam omogoča načrtovanje in izbiro materialov matice in ojačitvene faze za pridobivanje zaželenih mehanskih lastnosti kompozita. Zato se pogosto uporabljajo t. i. "diagrami lastnosti materialov", kot so $E = f(\rho)$, $\sigma = f(\rho)$, $E = f(\sigma)$ itd. z ustreznimi "indikatorji" lastnosti: E/ρ , $E^{1/2}/\rho$, $E^{1/3}/\rho$ ali K_{IC}/ρ , $K_{IC}^{1/2}/\rho$ in $K_{IC}^{2/3}/\rho$ ⁽¹⁾. Tako npr., če želimo izboljšati žilavost kompozita s krhko keramično matico in istočasno zmanjšati maso kompozita, je treba maksimirati indikatorje K_{IC}/ρ , $K_{IC}^{1/2}/\rho$ in $K_{IC}^{2/3}/\rho$. V primeru kompozita Al₂O₃ s 25 % SiC-vlaken se trdnost v primerjavi z Al₂O₃-keramiko poveča za 3-krat ($\sigma = 900$ MPa) in žilavost za skoraj 2-krat ($K_{IC} = 8,0$).

B) *Termomehanska kompatibilnost* mora biti med matico in ojačitveno fazo dobra v tem smislu, da so koeficienti termičnega raztezka (KTR) obeh sestavin podobni oziroma da med njimi ni prevelikih razlik.

Tabela 2: Primerjava mehanskih lastnosti nekaterih kovin, keramik in vlaken ⁽¹⁾

	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ^* (MPa)	E/ρ	σ/ρ	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	
KERAMIKA	Al ₂ O ₃	3,87	382	332	99	86	4,9
	MgO	3,60	207	230	58	64	1,2
	ZrO ₂	5,92	170	900	29	152	8,6
	β -Sialon	3,25	300	945	92	291	7,7
KOVINE	Al	2,70	69	77	26	29	–
	Ti-2,5%Sn	4,56	112	792	24	174	–
	Al-3%Zn-0,7%Zr	2,83	72	325	25	115	–
	Cu-30%Zn	8,50	100	550	12	65	–
	jeklo	7,86	210	460	27	59	–
VLAKNA	SiC	2,60	250	2200	96	846	–
	Al ₂ O ₃	3,90	380	1400	97	359	–
	B	2,65	420	3500	159	1321	–
	C	1,86	380	2700	204	1452	–

* vrednosti σ so bile izmerjene s testom, ki je ustrezen za material: upogibna trdnost za keramiko, natezna trdnost za kovine in vlakna.

Zaradi morebitnih razlik v vrednostih KTR matice (α_m) in ojačitvene faze (α_o) nastanejo notranje termične preostale (rezidualne) napetosti, npr. ko se kompozit po izdelavi pri povišani temperaturi ohladi ali ko obratuje v ciklih segrevanja in ohlajevanja. Te napetosti so odvisne od elastičnega modula (E) in KTR matice ter ojačitvene faze. Velike razlike v KTR so torej neželene in lahko povzročijo napake na mejnih površinah. V MMC so te razlike relativno velike npr. $\alpha_m = 2\alpha_o$, v CMC so pa majhne.

C) *Kemijska oziroma termodinamična kompatibilnost* je pomembna za stabilnost mejne površine in za ohranitev lastnosti kompozita med obratovanjem. Pretirana kemijska reakcija povzroča degradacijo fizikalno-kemijskih lastnosti obeh sestavin in nastanek reakcijskega produkta/faze na mejni površini. Zato so sistemi, v katerih ni termodinamične sile za nastanek reakcije med sestavinami, najbolj želeni, vendar so v praksi redki. V večini kompozitov je reakcijska povezava tista, ki omogoča trdnost povezave med matico in ojačitveno fazo. Začetna točka pri raziskavah kemijske kompatibilnosti je vsekakor zbiranje podatkov o faznih ravnotežjih sestavin v različnih temperaturnih območjih, ki vključujejo tudi temperature izdelave in obratovanja kompozita. Takšni podatki so navadno dostopni v faznih diagramih, ki so v določenih sistemih (npr. oksidi) pogosto pomanjkljivi ali ne obstajajo. V tem primeru se za raziskave stabilnosti in kemijske kompatibilnosti uporabljajo razpoložljivi termodinamični podatki, ki jih dobimo iz raziskav reakcijske kinetike oziroma difuzije na mejnih površinah. S tem določimo podatke o hitrosti (konstanta hitrosti reakcije, k) in dosegu difuzije (difuzijski koeficient, D) kar je pomembno za poznanje, razumevanje in kontrolo kemijskih reakcij na mejnih površinah.

Za sestavine kompozita lahko rečemo, da so kemijsko ali termodinamično kompatibilne, če med

njimi ni reakcije, ali je reakcija tako majhna, da reakcijska faza po obsegu in fizikalno-kemijskih lastnostih ne vpliva na poslabšanje lastnosti kompozita.

6.2 Raziskave kompatibilnosti

Za raziskovanje kompatibilnosti sestavin kompozitov se navadno uporabljata dve metodi. Pri prvi metodi je mejna površina med izbranimi sestavinami dejansko izolirana kot v primeru določanja omočljivosti različnih podlag s tekočimi kovinami ali v primeru preiskav posebej narejenih difuzijskih členov. Pri drugi metodi se preiskuje mejne površine v realnih kompozitih po končanem procesu izdelave ali po kasnejši obdelavi kompozita. Na dosež ali obsežnost reakcije, ki jo preiskujemo, vpliva več faktorjev: izbira sestavin matice in ojačitvene faze, velikost ojačitvene faze, temperatura, atmosfera ter ustreznost simulacije geometrijskih razmer s tistimi v realnem kompozitu.

Težave s poslabšanjem lastnosti zaradi kemijske nekompatibilnosti in neželenih kemijskih reakcij lahko v MMC rešujemo na različne načine ⁽²⁾:

- z zamenjavo materiala ojačitvene faze s termodinamično kompatibilnim;
- z nanašanjem plasti na ojačitveno fazo, ki so kompatibilne z ojačitveno fazo in preprečujejo ali zmanjšujejo interakcijo z matico;
- s spreminjanjem sestave kovinskih matic (zlitin) z legiranjem z dodatki, ki zmanjšujejo aktivnost hitrodifundirajočih elementov v zlitini.

Tako imajo borova vlakna, prevlečena s plastjo SiC, podobno kompatibilnost s Ti-matico ali Al-matico, kot jo ima SiC v Ti-matici oziroma Al-matici. Plast SiC preprečuje reakcijo med Ti in B in reakcijo med Al in B, nastaneta pa TiC in Al₄C₃. Plast bor-

nitrida (BN) na površini borovih vlaken v Al-matici prav tako preprečuje reakcijo med Al in B ⁽²⁾.

Ko simuliramo geometrijske razmere, je treba upoštevati volumenska razmerja sestavin, razdalje med dispergiranimi delci/vlakni ojačitvene faze, kristalografsko orientacijo in vpliv radija delcev na topnost in koncentracijske gradiente.

Pri večini preiskav difuzije skozi reakcijsko cono je bilo privzeto, da je difuzija hitrostno krmiljen proces z reakcijsko kinetiko, ki je opisana z enačbo, podobno enačbi (7):

$$x = k \cdot t^{1/2} \quad (8)$$

kjer je k konstanta hitrosti reakcije ($\text{cm s}^{-1/2}$), x je debelina reakcijske plasti (cm) in t je čas (s). Iz (7) in (8) izhaja, da med k in D velja naslednja zveza: $k = D^{1/2}$. Ugotovljeno je bilo, da (8) dobro opisuje večino eksperimentalnih podatkov v sistemih, kjer je kovinska matica titan ali titanove zlitine. Izpeljava enačbe (8) predpostavlja, da je rast reakcijske plasti določena z difuzijo enega reaktanta skozi reakcijsko plast konstantne površine pri konstantnih mejnih pogojih. Temperaturna odvisnost konstante k ima Arrheniusovo obliko:

$$k = A \exp(-Q_a/RT) \quad (9)$$

kjer je A konstanta, Q_a je "navidezna" aktivacijska energija (J/mol). Iz (7) izhaja, da je difuzijski koeficient sorazmeren z x^2/t , medtem pa je iz (8) konstanta hitrosti k sorazmerna s $x/t^{1/2}$. Iz (6) in (9) izhaja, da je aktivacijska energija za difuzijo Q_a , dvakrat večja od Q_a .

6.3 Primeri reakcijske kinetike in kompatibilnosti

6.3.1 Sistem titan-bor (Ti-B)

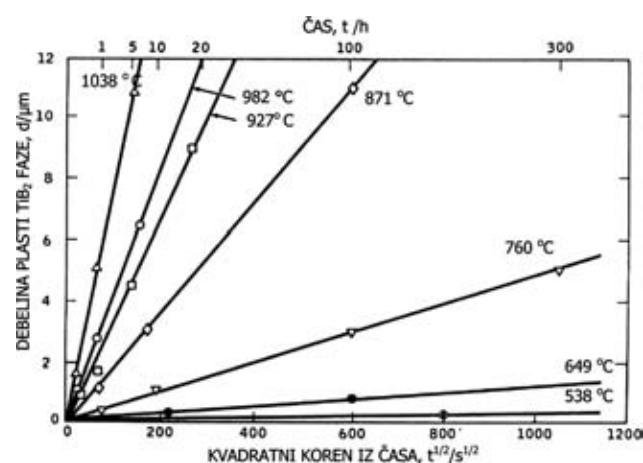
Raziskave kompozitov z matico iz čistega titana in titanovih zlitin so potrdile, da v skoraj vseh primerih reakcij z borom nastane faza TiB_2 (titan-diborid). Debelina plasti faze TiB_2 se navadno uporablja kot

merilo za količino reakcije oziroma za določanje konstante hitrosti reakcije k . V tabeli 3 so prikazani rezultati raziskav, narejenih v temperaturnem področju od 750°C do 1038°C in času do 200 h. Debelina reakcijskih plasti TiB_2 je bila od $1\ \mu\text{m}$ do $9\ \mu\text{m}$.

Rezultati v tabeli 3 prikazujejo nižje k -vrednosti za titanove zlitine v primerjavi s k -vrednostmi za čisti titan. Reakcija med titanom in borom nastane predvsem zaradi prevladujoče difuzije bora iz ojačitvene faze v matico. Tako so mikrostruturne preiskave potrdile nastanek por v borovih vlaknih, ki so posledica difuzije bora iz vlaken v matico.

Vpliv temperature na reakcijo med čistim titanom in borom je prikazan na sliki 17. Premice prikazujejo odvisnost debeline plasti titan-diborida od kvadratnega korena iz časa, in sledijo zakonu parabolične rasti, ki je podan z enačbo (8). Konstanta hitrosti reakcije k pri določenih temperaturah se lahko določi iz naklona premic na sliki 17. Izračunane vrednosti k so izpisane v tabeli 3.

Klein (1969) je raziskoval vpliv kemijske sestave zlitin oziroma legirnih elementov v titanu na hitrost reakcije titana z borom z namenom pridobivanja

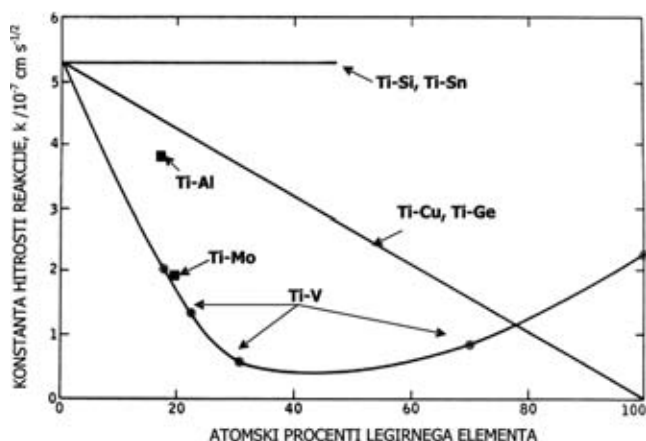


Slika 17: Rast plasti diboridne faze (TiB_2) v kompozitih Ti-B v odvisnosti od temperature in časa

Tabela 3: Konstante hitrosti k za reakcije med titanovimi zlitinami in borom^a ⁽²⁾

ZLITINA	TEMPERATURA, T/°C									Referenca ⁽²⁾
	750	760	800	850	871	900	982	1000	1038	
Ti-8Al-1Mo-1V	2,05	–	5,4	–	–	17	–	28	–	Blackburn, 1966
	–	3,4	–	–	–	–	–	–	–	Klein, 1969
Ti-6Al-4V	–	–	–	–	–	–	25	–	35	Schmitz, 1968
	–	–	–	18	–	–	–	–	–	Snide, 1968
	–	2,6	–	–	–	–	–	–	–	Klein, 1969
Ti-13V-11Cr-3Al	–	–	–	–	–	–	10	–	18	Schmitz, 1968
	–	1,4	–	–	–	–	–	–	–	Klein, 1969
Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al	–	1,6	–	–	–	–	–	–	–	Schmitz, 1970
Ti-11Mo-5Zr-5Sn	–	2,0	–	–	8,0	–	32	–	–	Klein, 1969
Ti (nelegiran)	–	–	–	23	–	–	–	–	–	Snide, 1968
	–	5,0	–	–	18,6	–	48	–	78	Klein, 1969*

^a enote za k so v $10^{-7}\ \text{cm s}^{-1/2}$

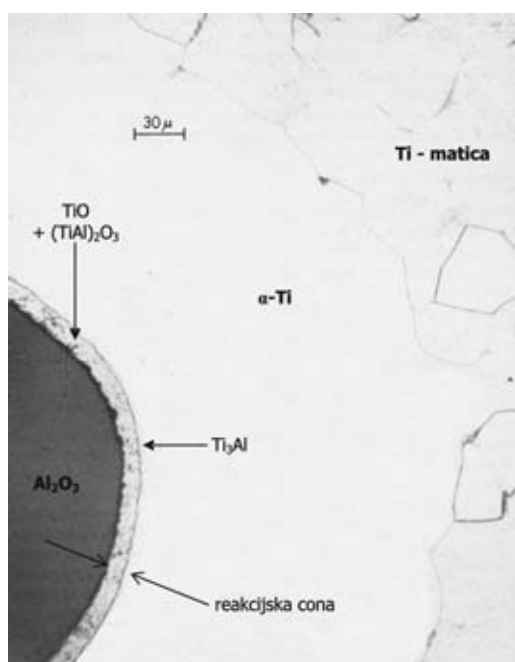


Slika 18: Spreminjanje konstante hitrosti reakcije med titanom in borom v odvisnosti od legiranja titana z nekaterimi elementi

potrebnih podatkov za razvoj titanovih zlitin, ki so kemijsko kompatibilne z borom. Meritve konstante hitrosti reakcij med borom in nekaterimi binarnimi titanovimi zlitinami so bile narejene pri temperaturi 760 °C. Rezultati, prikazani na sliki 18, prikazujejo, da legirni elementi, kot so npr. vanadij, aluminij in molibden, lahko znižajo vrednosti konstante hitrosti reakcije med titanom in borom.

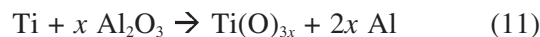
6.3.2 Sistem titan-aluminij oksid (Ti-Al₂O₃)

Tressler (1971, 1973) ⁽²⁾ je raziskoval reakcije v trdnem stanju med čistim titanom in Al₂O₃, kot tudi med zlitinami Ti-6Al-4V, Ti-8Al-1Mo-1V in Ti-6Al-2Sn-4Mo-2Zr z Al₂O₃. Standardno reakcijo med titanom in Al₂O₃ lahko zapišemo:



Slika 19: Reakcijska cona med Ti in Al₂O₃ po obdelavi pri 871 °C / 60 h

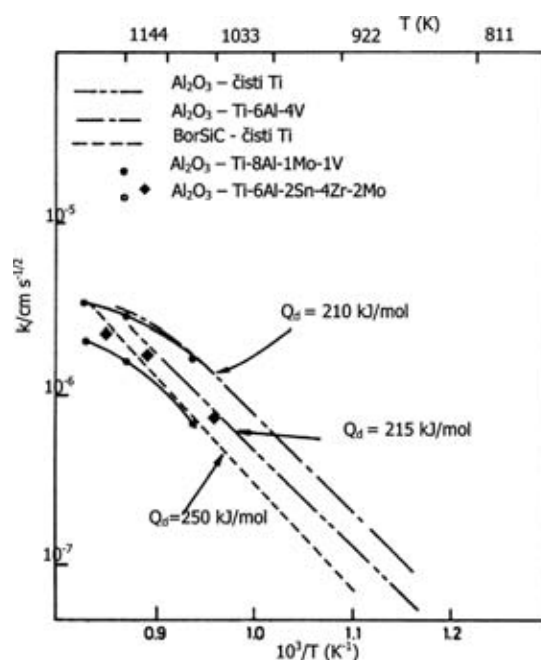
Na osnovi termodinamičnih podatkov o prostih energijah ima ta reakcija pozitivno prosto energijo ΔG , kar pomeni, da je Ti stabilen v stiku z Al₂O₃. Vendar je bilo eksperimentalno ugotovljeno, da titan reducira Al₂O₃, zato je bolj realistično obravnavati reakcijo, v kateri se kisik iz Al₂O₃ raztaplja v titanu:



Eksperimenti so potrdili termodinamično nestabilnost Al₂O₃ v stiku s titanom v širšem temperaturnem območju. Tako med 650 °C in 870 °C titan reducira Al₂O₃, med njima nastane reakcijska cona, ki vključuje dve različni področji (slika 19).

V notranjem delu reakcijske cone v bližini Al₂O₃ je faza TiO, ki vsebuje posamezne izolirane delce s sestavo (TiAl)₂O₃; v zunanjem delu v bližini rekristaliziranega α -Ti je faza Ti₃Al. Izotermična rast reakcijske cone se vede po zakonu parabolične rasti, kar prikazuje na difuzijsko krmiljen proces. Temperaturna odvisnost konstante hitrosti reakcije ima Arrheniusovo obliko in je prikazana na sliki 20. Ustrezne aktivacijske energije za difuzijo Q_d , so od 210 kJ/mol do 220 kJ/mol.

Titanove zlitine z relativno velikim deležem aluminija reagirajo z Al₂O₃ mnogo hitreje v primerjavi s čistim titanom, kar prikazuje na to, da je difuzija aluminija skozi reakcijsko cono tista, ki omejuje oziroma krmili hitrost reakcije. Pri redukciji Al₂O₃ se sprostijo atomi kisika in aluminija, ki z vgrajevanjem v Ti-matico povzročijo njeno utrjevanje in povečano krhkost. Reakcijska faza Ti₃Al nastane mnogo hitreje v primeru Ti-zlitin zaradi prisotnosti Al že v samih



Slika 20: Konstante hitrosti k , parabolične rasti reakcijskih plasti v odvisnosti od recipročne temperature za različne kompozite s titanovo matico ⁽²⁾

zlitinah, kar posledično zmanjša difuzijo Al iz faze Al_2O_3 .

Raziskave so pokazale, da so kompoziti iz sistema Ti- Al_2O_3 veliko bolj primerni glede na interakcije sestavin, v primerjavi s sistemi na osnovi Ti-B ali Ti-SiC.

6.3.3 Sistem nikelj aluminid – silicij karbid (Ni_3Al -SiC)

Nieh in sodelavci (1988) ⁽⁷⁾ so raziskovali kemijsko kompatibilnost med SiC in nikelj aluminidom (Ni_3Al) z oznako IC-50, ki ima sestavo Ni-23Al-0,5Hf-0,2B (x/%). Reakcijski difuzijski členi so bili narejeni med Ni_3Al in SiC z vročim stiskanjem SiC-vlaken ali sintranih SiC-kosov med dvema ploščicama Ni_3Al . Temperatura obdelave je bila med 700 °C in 1100 °C in časi stiskanja od 1 h do 6 h. Vsi eksperimenti so bili narejeni v vakuumu (10^{-3} Pa). Preiskave difuzijskih členov so bile narejene na ustrezno pripravljenih metalografskih obrusih z uporabo vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in elektronske mikroanalize (EPMA) za določanje kemijske sestave reakcijskih produktov.

Na SEM-posnetku poliranega prereza difuzijskega člena med SiC-vlaknom in Ni_3Al -ploščicami (slika 21) je jasno razvidna večplastna reakcijska cona med sestavinami.

Kemijska reakcija je v osnovi določena z razliko prostih tvorbenih energij med reagenti in produkti reakcije. Zato mehanske obremenitve pri stiskanju difuzijskega člena ne vplivajo značilno na potek reakcije. V reakcijski coni opazimo štiri navidezno ločene reakcijske plasti. Dodatne preiskave na TEM so pokazale, da nobena od plasti ni homogena stehiometrična faza, ampak je vsaka plast sestavljena iz prevladujoče matrične faze z dispergiranimi delci ali gručkami (klasterji) drugih faz. Točkovna elementna analiza EPMA je bila narejena na IC-50-matici, SiC-fazi in v centru vsake reakcijske plasti

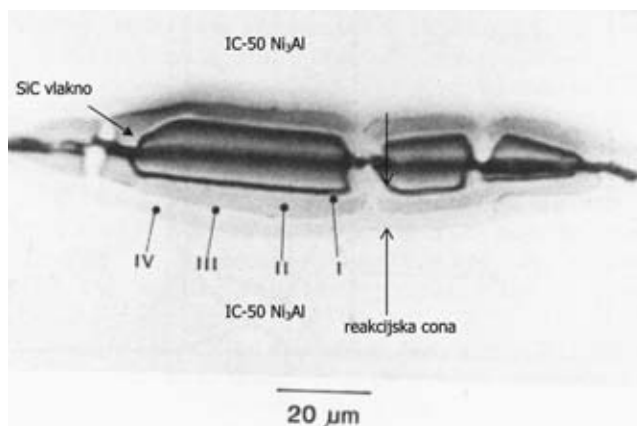
(I,II,III,IV). Rezultati so podani v tabeli 4. Legirna elementa Hf in B v IC-50 nista bila prisotna v reakcijskih plasteh in nista bila upoštevana pri analizi EPMA zaradi zelo nizkih koncentracij in nepomembnega vpliva na celotno reakcijo.

Tabela 4: Kemijska sestava reakcijskih plasti med SiC in IC-50, določena z EPMA; molski deleži x/%

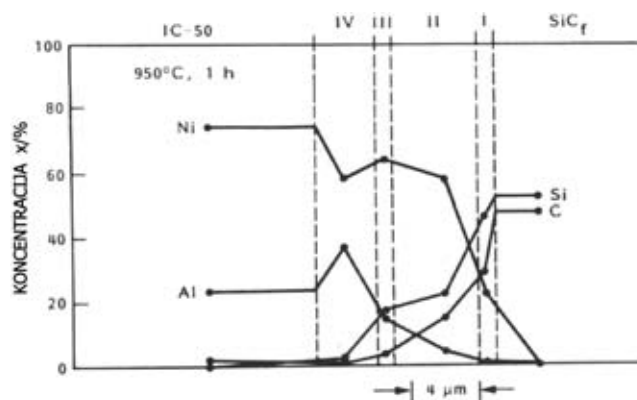
	x(Ni) /%	x(Al) /%	x(Si) /%	x(C) /%
SiC	0,5	0	51,9	47,6
I	23,0	0,9	46,7	29,4
II	58,3	4,9	21,7	15,1
III	64,2	14,1	18,0	3,7
IV	58,4	37,4	3,1	1,5
IC-50	74,0	24,3	0	1,7

Sestava SiC in zlitine IC-50, izmerjena z EPMA, je skladna z njihovo nominalno sestavo. Zvezna linijska profilna analiza ni bila narejena zaradi omejene (mikrometrске) prostorske ločljivosti elektronske mikroanalize. Vendar so podatki iz tabele 4 uporabljeni za približno elementno linijsko profilno analizo čez reakcijsko cono, ki prikazuje spremembo koncentracij elementov v večplastni reakcijski coni (slika 22).

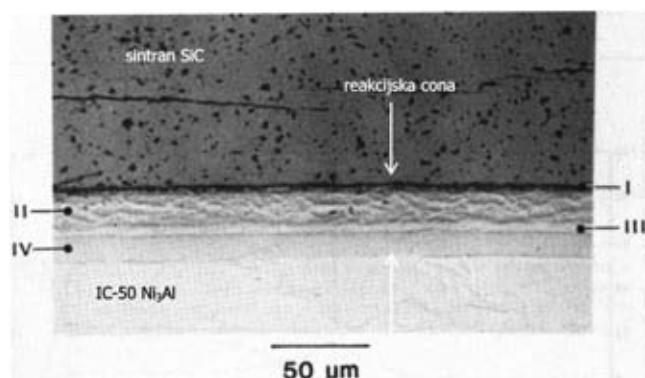
S slike 22 je razvidno, da koncentracija elementov pada z naraščanjem razdalje od originalne mejne površine, razen za reakcijsko plast IV, v kateri je lokalno povečana koncentracija Al. Pomemben rezultat meritev je ugotovitev, da je difuzivnost vseh elementov omejena, kar pa ne velja za Ni. Značilna koncentracija Ni je bila izmerjena na reakcijski površini v območju SiC, medtem ko Si in C nista bila prisotna na reakcijski površini v območju IC-50. Pri omenjeni reakciji je difuzija niklja tista, ki krmili celoten proces, kar pomeni, da reakcija med SiC in IC-50 nastane z difuzijo Ni v SiC. Podobna raziskava je bila narejena na difuzijskem členu med sintranim SiC in Ni_3Al . Metalografsko poliran prerez reakcijske cone je prikazan na sliki 23.



Slika 21: Mikrostruktura reakcijske cone med SiC-vlaknom in IC-50 Ni_3Al prikazuje prisotnost 4 reakcijskih plasti (I, II, III, IV). Reakcija je potekala pri temperaturi 950 °C, 1 h.



Slika 22: Koncentracijski EPMA-profil elementov v reakcijskih plasteh, prikazanih na sliki 20. Vsi elementi, razen Ni, prikazujejo omejeno difuzivnost. Reakcija pri 950 °C, 1 h.

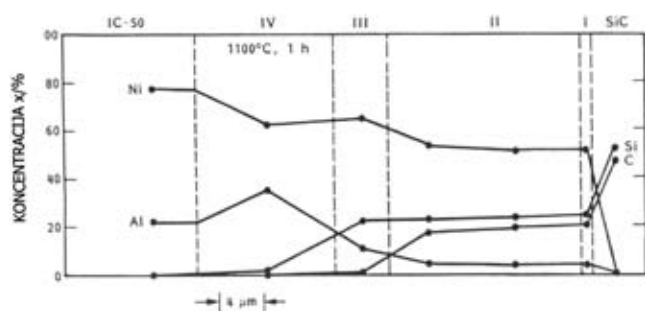


Slika 23: Mikrostruktura reakcijske cone med sintranim SiC in IC-50 Ni₃Al. Reakcija je potekala pri temperaturi 1100 °C, 1 h.

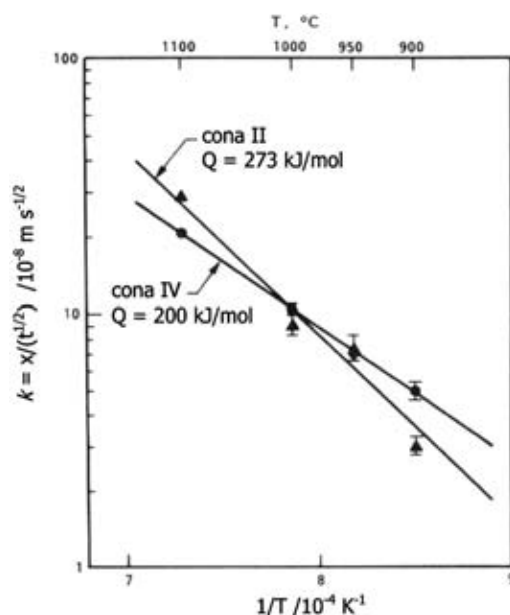
EPMA-analiza kemijske sestave posameznih reakcijskih plasti je prikazana na sliki 24 z linijskimi profili. Podatki prikazujejo podobno vedenje kot v primeru na sliki 22 oziroma nikelj je spet prevladujoč difuzijski element. Reakcijska cona, prikazana na sl. 24, je očitno večjega obsega zaradi višje temperature reakcije (1100 °C).

Kinetiko reakcije med SiC in Ni₃Al so raziskovali z zelo poenostavljenim modelom s predpostavko, da je rast reakcijskih plasti difuzijsko krmiljen proces, da vsaka reakcijska plast raste neodvisno od sosednjih plasti in da debelina reakcijskih plasti sledi paraboličnemu zakonu. Za ta primer je bila izmerjena debelina reakcijskih plasti v odvisnosti od temperature. Graf Arrheniusovega tipa za reakcijo med SiC in Ni₃Al prikazuje slika 25.

Razlika v hitrosti rasti posameznih plasti II in IV, ki se prikazuje v različnih aktivacijskih energijah, pove, da različne plasti rastejo po različnih mehanizmi. Točni mehanizmi rasti reakcijskih plasti še niso bili določeni, zaradi nepoznanja difuzijskih procesov v zelo tankih plasteh in zaradi pomanjkljivosti podatkov o difuziji. Izračunane aktivacijske energije so podobne kot za reakcijo med SiC in Ni-superzlitino. Glede na ugotovitev, da je nikelj prevladujoč difuzijski element v celotni reakciji SiC-Ni₃Al, je ustrezen način za omejevanje hitrosti

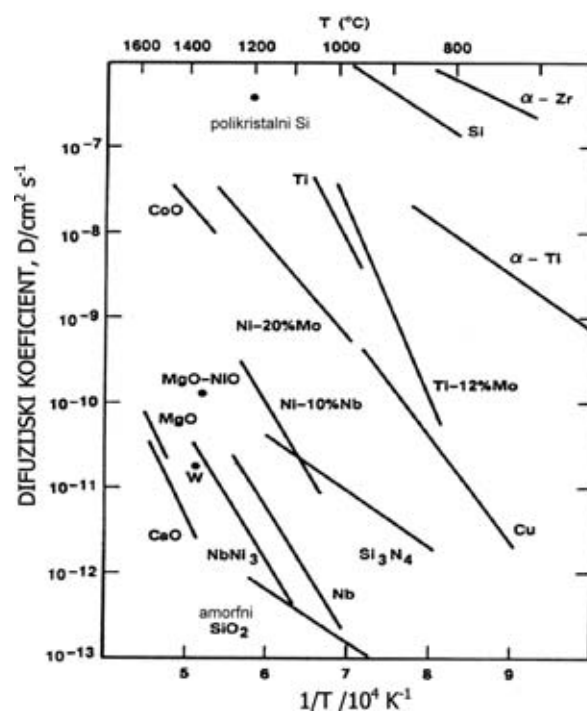


Slika 24: Koncentracijski EPMA-profil elementov v reakcijskih plasteh med sintranim SiC in IC-50 Ni₃Al (slika 22). Reakcija pri 1100 °C, 1 h.



Slika 25: Arrheniusov diagram odvisnosti debeline reakcijske plasti oziroma konstante hitrosti reakcije ($k = x/t^{1/2}$) od temperature reakcije med SiC in Ni₃Al. Izračunane aktivacijske energije za reakcijske plasti II in IV se dobro ujemajo z literaturnimi podatki za podobno reakcijo med SiC in Ni-superzlitino ⁽⁷⁾.

reakcije med Ni₃Al in SiC, uvajanje difuzijske pregrade za upočasnitev ali preprečevanje difuzije niklja. Iz literaturnih podatkov o difuzijskih koeficientih niklja v različnih materialih (slika 26) je razvidno, da so učinkovita difuzijska pregrada za nikelj oksidi, kot so MgO, CaO, SiO₂. Na osnovi teh podatkov se pojavila ideja o predhodni oksidaciji IC-50 Ni₃Al z nastankom tanke plasti Al₂O₃ na njegovi površini.



Slika 26: Difuzijski koeficienti niklja v različnih materialih ⁽⁷⁾

Oksidacija Ni_3Al je bila narejena pri temperaturi 1000 °C v zraku v času 60 h. Na površini Ni_3Al je nastala 0,13 μm debela plast Al_2O_3 .

Raziskave difuzijskih členov med SiC in oksidiranim IC-50 Ni_3Al so pokazale, da tudi pri temperaturi 1100 °C ne nastane reakcijska cona oziroma da je reakcija zelo majhna ali pa je ni. Tanka plast Al_2O_3 na površini Ni_3Al je učinkovita pregrada za difuzijo niklja, ki tako preprečuje pretirano reakcijo med SiC in Ni_3Al pri povišanih temperaturah.

7 SKLEP

Osnovna vloga in naloga mejnih površin v kompozitih je povezovanje različnih sestavin kompozita v celoto, ki ima določene zaželenne lastnosti. Poznanje procesov na mejnih površinah med matico in ojačitveno fazo je pomembno za načrtovanje, izdelavo in stabilnost kompozitnih materialov v njihovem "življenjskem" ciklusu. Razumevanje mehanizmov povezav med sestavinami in raziskave procesov, ki se dogajajo na mejnih površinah, so pomembni za izbiro ustreznih sestavin kompozitov, ki imajo ustrezno

mehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

8 LITERATURA

- ¹F. L. Matthews, R. D. Rawlins, *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman & Hall; 1994
- ²L. J. Broutman, R. H. Krock (eds), *Composite Materials, Volume 1: Interfaces in Metal Matrix Composites* (ed. by A. G. Metcalfe); Academic Press, 1974
- ³T. W. Clyne, F. R. Jones, *Composites: Interfaces*, in "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", §3.7 "Composites: MMC, CMC, PMC", A. Mortensen (ed.), Elsevier, 2001
- ⁴A. K. Dhingra, S. G. Fishman (eds.), *Interfaces in Metal-Matrix Composites*, Proc. of AIME Meeting, March 2–6, 1986, New Orleans, La., USA; A Publication of The Metallurgical Society, Inc.
- ⁵S. Vaucher, O. Beffort, *Bonding and interface formation in Metal Matrix Composites (MMC)*, mmc-assess.tuwien.ac.at/public/v9_interface.pdf
- ⁶N. Chandra, *Evaluation of interfacial fracture toughness using cohesive zone model*, *Composites, Part A: applied science and manufacturing*, 33 (2002), 1433–1447
- ⁷H. Ishida (ed.), *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Proc. of ICCI-II Conference, June 13–17, 1988, Cleveland, Ohio, USA; Elsevier
- ⁸B. Riccardi, C. A. Nannetti, J. Woltersdorf, E. Pippel, T. Petrisor, *Journal of Materials Science*, 37 (2002), 5029–5039

KONTINUIRNO LITJE NIKLJEVIH SUPERZLITIN V VAKUUMU

Franc Zupanič

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

POVZETEK

S kontinuirnim litjem se ulije večina sedanje svetovne proizvodnje mnogih gnetnih kovin in zlitin. To so zlitine, ki jih po litju še preoblikujemo. Razlog izvira iz večje ekonomičnosti proizvodnje, doseganja večje čistosti zlitin, večje enakomernosti kemijske sestave in izboljšanja mehanskih lastnosti. Kontinuirno litje nikljevih superzlitin se je začelo uveljavljati šele v zadnjem desetletju, predvsem zato, ker vsebujejo številne zelo reaktivne elemente in jih je treba taliti in liti v vakuumu ali v varovalni atmosferi. V tem prispevku so opisane osnovne značilnosti postopkov, ki jih uporabljamo pri kontinuirnem litju teh za tehniko tako pomembnih zlitin.

Continuous casting of nickel superalloys in vacuum

ABSTRACT

Nowadays, continuous casting is used as a predominant process for casting of the greater part of world production of many wrought metals and alloys. The wrought alloys obtained their final shape by forming. The main benefits of continuous casting are increased productivity and quality of the products, as well as reduced production costs. Continuous casting of nickel-based superalloys, especially those used as castings, started approximately ten years ago. The main reason arises from the fact that nickel-based superalloys have rather high melting temperature and possess some very reactive elements, therefore they have to be melted and cast under vacuum or protective atmosphere. This article presents the basic characteristics of procedures used by continuous casting of Ni-based superalloys.

1 UVOD

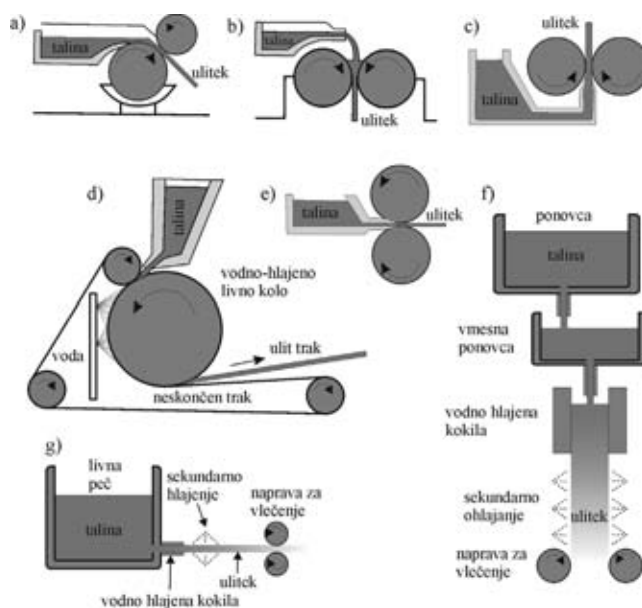
Po eni izmed definicij spada med kontinuirno litje vsak postopek, pri katerem je ulitek daljši kot kokila, v katero se uliva talina ⁽¹⁾. Če bi dosegli le tako dolge ulitke, kot so kokile, bi bila večina postopkov kontinuirnega litja neuporabna in povsem nerentabilna, saj se temeljne prednosti kontinuirnega litja uveljavijo tedaj, ko je ulitek bistveno daljši. Za primer naj navedem, da nekatere vrste bakrovih zlitin lijejo neprekinjeno tudi po več tednov.

Perspektivnost kontinuirnega litja preoblikovalnih zlitin, ki se lijejo v polizdelke različnih oblik in velikosti ter se nato plastično preoblikujejo, so spoznali že zdavnaj. Zato ni čudno, da je sedaj prevladujoč postopek litja preoblikovalnih zlitin prav kontinuirno litje. V strokovni literaturi ⁽¹⁾ najdemo podatek, da je bil prvi postopek kontinuirnega litja patentiran že leta 1840 ter da v svetu vse od konca petdesetih let na leto prijavijo okoli 150 novih patentov s tega področja. Sheme nekaterih postopkov so prikazane na sliki 1.

Toliko zanimanje za kontinuirno litje ni presenetljivo, saj to bistveno prispeva k povečanju produktivnosti, izboljšanju kvalitete ulitkov ter zmanjšanju stroškov proizvodnje. Vendar je treba posebej

poudariti, da so prednosti, ki se dosežejo pri prehodu iz klasičnega litja na kontinuirnega, specifične za vsako vrsto zlitin. Za zmanjšanje stroškov proizvodnje navadno obstaja več vzrokov. Neredko se zgodi, da odpadejo številni delovni postopki, ki so bili potrebni pri klasičnem litju: zmanjša se količina človeškega dela, številne stopnje proizvodnje je mogoče avtomatizirati, zmanjša se delež povratnega materiala. Na izboljšanje preoblikovalnosti in kakovosti materiala bistveno vpliva zmanjšanje oziroma preprečitev nitaste poroznosti (to je poroznost v sredini ulitka), zmanjšanje makroizcejanja (to je razlika v kemijski sestavi med sredino in robom ulitka), nekovinski vključki so praviloma manjši in enakomernije porazdeljeni, z določenimi ukrepi je mogoče doseči enakomerno velikost kristalnih zrn (elektromagnetno mešanje, kemijska udrobnitev kristalnih zrn). Poleg tega so mere ulitkov manjše kot pri klasičnem litju ingotov in bram, zato je za izdelavo končnega proizvoda potrebno manj stopenj plastičnega preoblikovanja, kar dodatno zmanjša stroške proizvodnje.

Pri litju različnih kovin in zlitin se je kontinuirno litje začelo uveljavljati v različnih obdobjih ter se razvijalo in širilo z različno hitrostjo. Večino gnetnih aluminijevih zlitin so izdelali s kontinuirnim litjem že leta 1950, medtem ko so takrat kontinuirno ulili le manjši delež jekla. Toda že leta 1978 so kontinuirno ulili okoli petino svetovne proizvodnje jekla in ta delež nenehno narašča. Kontinuirno litje nerjavnih in drugih posebnih jekel ter kobaltovih in nikljevih zlitin,



Slika 1: Postopki kontinuirnega litja neželeznih kovin

ki se talijo in lijejo na zraku, se je začelo uvajati šele v osemdesetih letih ^(2,3).

Po drugi strani so bile prve tone nikljevih superzlitin, ki se talijo ter ulivajo v vakuumu oziroma v varovalni atmosferi, prvič kontinuirno lite šele v prvi polovici leta 2000 ⁽⁴⁾. Ti podatki nakazujejo, da je za uvedbo kontinuirnega litja zahtevnejših zlitin, ki imajo ali visoko tališče, ali vsebujejo močno reaktivne elemente, ali pa se postavljajo zelo visoke zahteve po kakovosti njihovih ulitkov, šele v zadnjih dveh desetletjih, ko je bila dosežena potrebna zelo visoka stopnja tehnološkega razvoja tudi na drugih področjih. Do sedaj so vakuumsko kontinuirno lili le redke zlitine, med njimi so malolegirane bakrove zlitine, ki pa imajo precej nižje tališče kot nikljeve superzlitine, zato tehnologija ni neposredno prenosljiva.

2 NIKLJEVE SUPERZLITINE

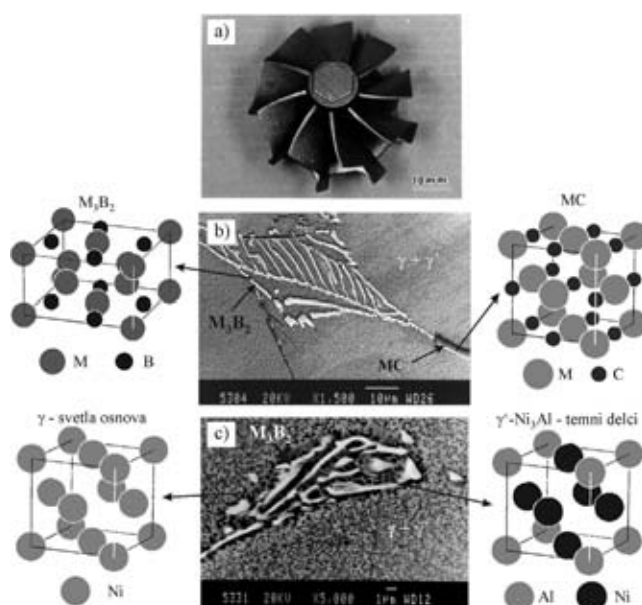
Vakuumsko taljene in lite nikljeve superzlitine se uporabljajo za močno mehansko in toplotno obremenjene komponente v letalski in avtomobilski industriji ⁽⁶⁾. Najbolj značilni primeri uporabe so lopatice (slika 2) in drugi deli letalskih reaktivnih motorjev ter plinskih turbin, kakor tudi deli turbopolnilnikov v avtomobilskih motorjih (slika 3) ⁽⁵⁾. Zaradi zanesljivosti, varnosti in ekonomičnosti njihovega obratovanja morajo superzlitine izpolnjevati številne stroge zahteve glede kemijske sestave, vsebnosti nekovinskih vključkov, kakor tudi kemijske in strukturne homogenosti. Čeprav je mogoče z različnimi postopki vroče in hladne predelave ter toplotne obdelave v širokih mejah spreminjati lastnosti nikljevih superzlitin, pa zahtevanih lastnosti ni mogoče doseči, če ulitek nima primerne kemijske sestave in mikrostrukture. To pa se lahko doseže s primerno tehnologijo proizvodnje superzlitin ⁽⁶⁾.



Slika 2: Lopatica iz nikljeve superzlitine

Nikljeve superzlitine so večkomponentne in večinoma tudi večfazne. Njihova mikrostruktura je navadno sestavljena iz osnove γ , v kateri so izločki γ' , navzoči pa so še karbidi, nitridi in boridi (slika 3). Trdna raztopina γ ima tako kot čisti nikelj pri vseh temperaturah ploskovno centrirano kristalno zgradbo PCK ⁽⁵⁾. Zlitinski elementi različno vplivajo na mikrostrukturo in lastnosti nikljevih zlitin. Nekateri elementi se v njih topijo v velikih količinah, zato prispevajo k raztopinskemu utrjanju, drugi pa tvorijo karbide in nitride, ki navadno nimajo posebnega utrjevalnega učinka. Določeni zlitinski elementi povzročijo nastanek krhkih *intermetalnih faz*, ki neugodno vplivajo na mehanske lastnosti (npr. Lavesove faze). Pri sodobnih izločevalno-utrjevalnih zlitinah je najpomembnejša navzočnost faze $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, ki ima urejeno kristalno zgradbo PCK. Ta faza je zelo stabilna in tvori z osnovo γ skoraj povsem koherentno (skladno) fazno mejo in je nosilec visoke trdnosti in odpornosti proti lezenju pri povišanih temperaturah; te zlitine imenujemo *superzlitine*, ker zadržijo pri povišanih temperaturah odlično odpornost proti lezenju ter koroziji. Karbidi in boridi so zelo pogosti v zlitinah, ki se uporabljajo za turbine v vročem delu turbopolnilnika (slika 3).

Najbolj uveljavljen postopek izdelave nikljevih superzlitin je vakuumsko indukcijsko taljenje, ki je v strokovni literaturi znano pod imenom VIM (iz angleščine: Vacuum Induction Melting) ^(7,8). Nikljeve



Slika 3: Turbina za vroči del turbopolnilnika (a) s karakterističnima mikrostrukturama (b, c) in osnovnimi celicami najpogostejših faz. Faza γ ima ploskovno centrirano kubično zgradbo in je trdna raztopina na osnovi niklja. Faza $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ima urejeno zgradbo. Ogliščaasedajo atomi Al in Ti, medtem ko je na ploskvah Ni. V karbidu MC atomi niklja in drugi atomi s podobno velikostjoasedajoenakamesta kot v PCK-zgradbi, medtem ko so atomi ogljika na oktaedrskih intersticijskih mestih. Borid M_3B_2 ima tetragonalno zgradbo.

Tabela 1: Lastnosti in kemijska sestava izbranih livnih nikljevih zlitin

ime zlitine	strjevalni interval / °C	Časovna trdnost 100 ur pri 815 °C / MPa	Časovna trdnost 1000 ur pri 815 °C / MPa	Časovna trdnost 100 ur pri 870 °C / MPa	Časovna trdnost 1000 ur pri 870 °C / MPa	okvirna kemijska sestava (masni deleži v odstotkih)
IN 713C	1260–1290	370	305	305	215	0,12 % C, 74 % Ni, 12,5 % Cr, 4,2 % Mo, 6 % Al, 0,8 % Ti, 1,75 % Nb, 0,1 % Zr, 0,9 % B
IN 738	1230–1315	470	345	330	235	0,17 % C, 61,5 % Ni, 16 % Cr, 8,5 % Co, 1,75 % Mo, 3,4 % Al, 3,4 % Ti, 2,6 % W, 0,1 % Zr, 2 % Nb, 0,01 % B
MAR-M 200	1315–1370	495	415	385	295	0,15 % C, 59 % Ni, 9 % Cr, 10 % Co, 1 % Fe, 5 % Al, 2 % Ti, 12,5 % W, 0,1 % Zr, 1 % Nb, 0,015 % B
Udimet 500	1300–1395	330	240	230	165	0,1 % C, 53 % Ni, 18 % Cr, 17 % Co, 4 % Mo, 2 % Fe, 3 % Al, 3 % Ti

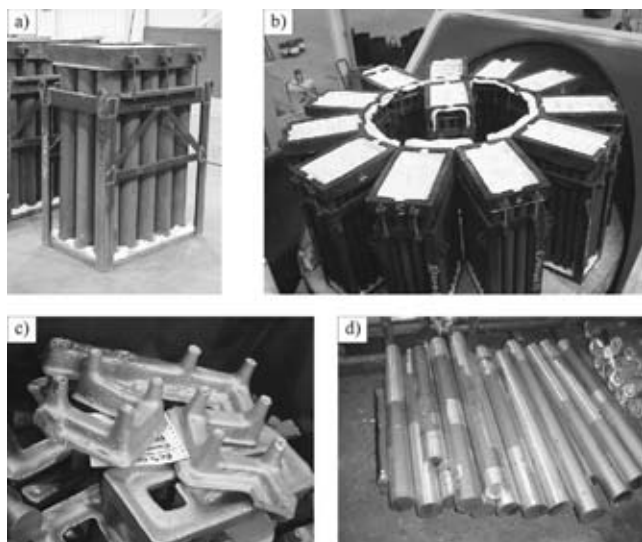
superzlitine se v vakuumu ali pod varovalno atmosfero ulivajo v palice s krožnim prečnim prerezom. Pri litju se vakuumska indukcijska peč nagne, tako da talina teče iz peči po livnem kanalu do vmesne ponovce. Vanjo je vgrajen *keramični filter*, ki odstrani nekovinske vključke nad določeno velikostjo, to je navadno delce nad 30 µm premera. Z uporabo keramičnih filtrov se bistveno zmanjša celotni delež nekovinskih vključkov, ki izvirajo iz vložka, obzidave peči, livnega sistema ali pa so nastali med taljenjem in rafinacijo z reakcijo med preostalim kisikom in dušikom v vakuumu ter reaktivnimi zlitinskimi elementi. Iz filtra talina steče v keramični razdelilnik (slika 4), iz tega pa v posamezne kokile. Te so pravzaprav cevi, ki so izdelane iz maloogljčnega jekla (slika 4a). Njihov premer je med 40 mm in 250 mm, višina pa od 1000 mm do 1500 mm. Ob stiku s steno kokile se prične talina ohlajevati in strjevati, pogosto pa se pojavi še neželena reakcija med talino in steno kokile, pri kateri lahko nastane trden zvar med palico in kokilo. To se zgodi posebej pogosto pri uporabi

novih kokil. Zaradi reakcij med talino in kokilo ter močnih toplotnih obremenitev kokile le redko zdržijo več kot petkratno litje ⁽⁹⁾.

Mere kokil in razmere pri ohlajanju bistveno prispevajo k nastanku napak in nehomogenosti med strjevanjem. Ker je dolžina palic precej večja od njihovega premera, je napajanje s talino oteženo. Zato v sredini palice pogosto nastane nitasta poroznost, ki ima lahko premer tudi 10 mm ali več, v dolžino pa meri nekaj 100 mm. Takšna poroznost naj ne bi vplivala na lastnosti končnih ulitkov, ker v livarnah končnih izdelkov palice pretalijo. Toda odjemalci kljub temu pogosto zavračajo palice s takšno poroznostjo, ker se lahko pri njihovem rezanju delci rezalnega orodja zadržijo v makroporah. Po izkušnjah se lahko zlitina onečisti z nekovinskimi vključki, spremeni pa se lahko tudi njena kemijska sestava. Zato se palice z nitasto poroznostjo navadno vrnejo v vakuumsko indukcijsko peč kot povratni material. Poleg tega nastane zaradi velikih dimenzij ulitkov in sorazmerno počasnega ohlajanja močno makroizcejanje zlitinskih elementov, kristalna zrna so različnih oblik in velikosti, nastanejo pa tudi grobi delci karbidov ali drugih vmesnih spojin.

Našteti težavi s sedanjo tehnologijo konvencionalnega litja ni mogoče odpraviti, vendar neenakomerna zrnatost, kemijska nehomogenost in nitasta poroznost v mnogih primerih niso pomembni. Ulite palice se namreč v livarnah nikljevih superzlitin, kjer ulivajo komponente avtomobilskih in letalskih motorjev, pretalijo in ulijejo po postopkih precizijskega litja ⁽¹²⁾. Pri tem se talina ulije v keramične maske, izdelane s staljivimi ali izparljivimi modeli (v angleščini: Lost-wax precision casting process).

Pri najzahtevnejših materialih, ki se uporabljajo v letalski in vesoljski tehnologiji, se zaradi dodatnega povečanja homogenosti zlitin in zmanjšanja deleža nekovinskih vključkov ulitki dodatno rafinirajo po različnih postopkih pretaljevanja ⁽⁷⁾. Najbolj uveljavljeni so pretaljevanje z elektronskim curkom – EBR (iz angleščine: Electron Beam Remelting), vakuumsko



Slika 4: Klasični postopek litja Ni-superzlitin. a) Povezane jeklene kokile. b) Skupek povezanih jeklenih kokil pred litjem. c) Povratni material iz keramičnega razdelilnega sistema. d) Uliti drogovci po razrezu in brušenju.

obločno pretaljevanje – VAR (iz angleščine: Vacuum Arc Remelting) ali z elektropretaljevanjem pod žlindro – EPŽ (v angleščini ESR: Electro-Slag Remelting). Vsi postopki pretaljevanja bistveno podražijo izdelavo nikljevih superzlitin, zato ni čudno, da so proizvajalci zelo zainteresirani za razvoj in aplikacijo kontinuirnega litja.

3 KONTINUIRNO LITJE NIKLJEVIH SUPERZLITIN

Projekt kontinuirnega litja Ni-superzlitin se je začel v drugi polovici devetdesetih let prejšnjega stoletja v angleškem podjetju Ross & Catherall iz Sheffielda ⁽¹⁰⁾. Pomemben del razvojnega dela je bil narejen za Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru, pri katerem je sodeloval tudi avtor tega prispevka.

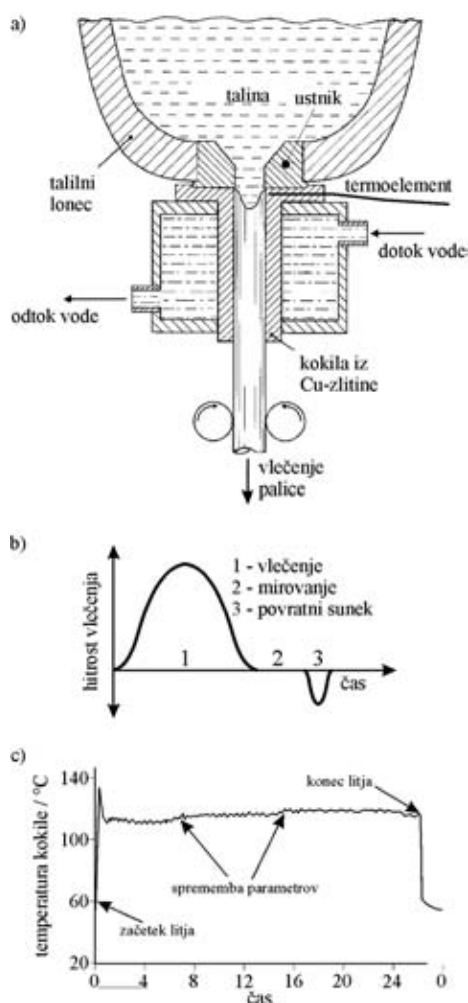
Tudi pred kontinuirnim litjem se nikljevih superzlitine pretalijo z vakuumskim indukcijskim taljenjem. Kontinuirno se lahko lijejo v obliki palic, ki imajo

manjše premere, ali drogov, ki imajo lahko premere tudi 100 mm in več. Pri samem razvoju kontinuirnega litja je pomenila priključitev naprave za kontinuirno litje na vakuumsko indukcijsko peč ali na vmesno livno peč precejšen problem.

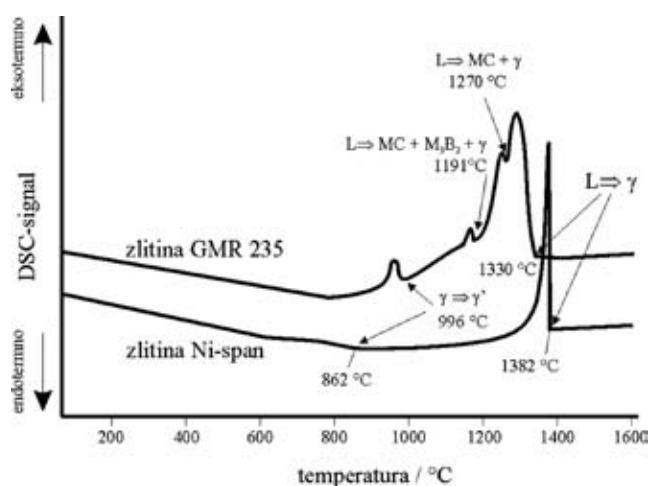
Kontinuirno litje palic. Palice imajo manjši premer, od 4 mm do 15 mm, in se večinoma ulivajo v napravo za vakuumsko taljenje in vertikalno kontinuirno litje (slika 5a). Takšna naprava je primerna predvsem za majhne šarže (1,5–2,5 dm³, to je med 12 kg in 20 kg nikljevih superzlitin) in tudi za eksperimentalno kontinuirno litje. V tej napravi je tlak okoli 10⁻¹ mbar.

Na osnovi rezultatov termične analize (DTA ali DSC, slika 6) se določi začetna temperatura litja, ki je po izkušnjah za 100–150 °C višja od temperature likvidusa. Povprečne livne hitrosti so od 600 mm/min do 1000 mm/min, medtem ko je dolžina livnega koraka 5–15 mm. Poudariti je treba, da vlečenje palice iz kokile ne poteka enakomerno, temveč v zaporedju poteg – mirovanje – povratni sunek (slika 5b). S takšnim načinom vlečenja se bistveno zmanjša možnost reakcije med talino in kokilo, kar bistveno podaljša njeno dobo trajnosti. Namen povratnega sunka je pogosto izboljšanje kakovosti površine (pri bakrovih zlitinah) in kompenzacija toplotnega skrčka, vendar smo pri litju Ni-superzlitin dosegli boljše rezultate, ko smo opustili povratni sunek.

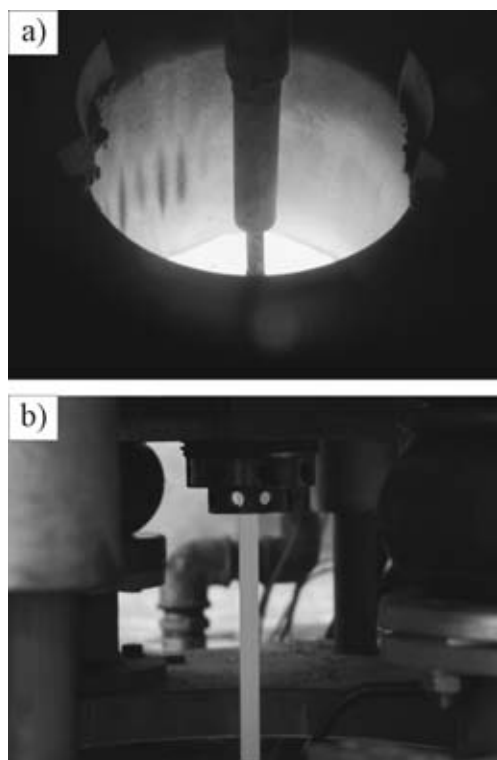
Navadno se zahteva, da v sredini palice ni lunke, da ni vročega pokanja in razpok v hladnem, včasih sta pomembna parametra tudi primerna usmerjenost kristalnih zrn in ustrezna kakovost površine. To je še posebej pomembno, če se izdelane palice vroče ali hladno vlečejo. Pogosto so si zahteve glede značilnosti palic v medsebojnem nasprotju, kajti zgodi se lahko,



Slika 5: Vertikalno kontinuirno litje palic majhnih prerezov. a) Shematski prikaz kontinuirnega litja. b) Livni cikel je sestavljen iz treh delov: vlečenja, mirovanja in povratnega sunka. c) Spreminjanje temperature v kokili med litjem.



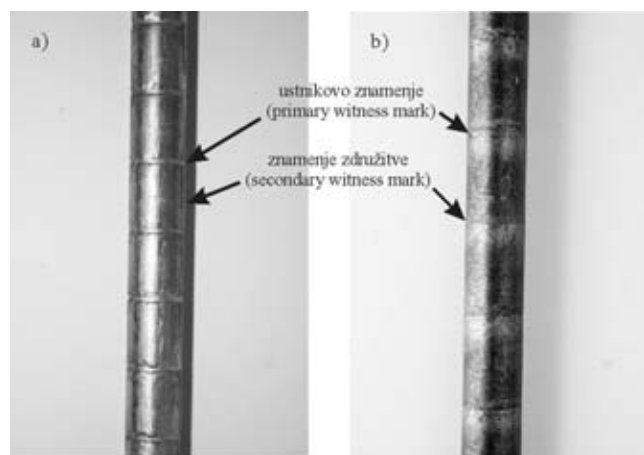
Slika 6: Ohlajevalni DSC-krivulji nikljevih zlitin Ni-span in GMR 235. Zlitina Ni-span se v glavnem strjuje kot enofazna zlitina, pri kateri se pri nižji temperaturi izločajo izločki γ' . Zlitina je večfazna, pri kateri pri strjevanju nastane več mikrostrukturnih sestavov. Temperatura litja je 100–150 °C nad temperaturo likvidusa; to je med 1480 °C in 1530 °C za zlitino Ni-span in 1430–1480 °C za zlitino GMR 235.



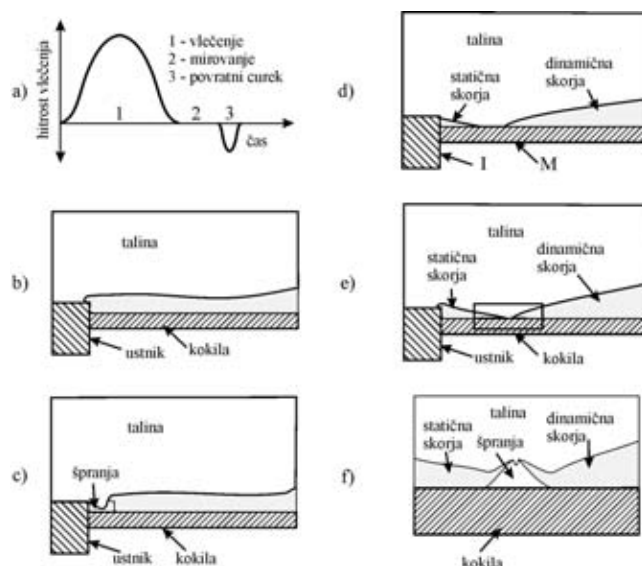
Slika 7: Vertikalno kontinuirno litje palic majhnih prerezov. a) Staljena kovina v keramičnem talilnem loncu s potopnim termoelementom. b) Ulita palica ob izhodu iz sekundarnega hladilnika, ki je na dnu vakuumske komore.

da se pri spremembi parametrov izognemo lunckerju v sredini palice, vendar se kakovost (gladkost) površine zmanjša. Slika 8 prikazuje, kako lahko z ustreznimi livnimi parametri dosežemo zelo gladko palico in enakomeren premer. Spreminjamo lahko veliko livnih parametrov, zato je za doseg ustreznosti kakovosti palice treba dobro poznati proces nastanka skorje med vlečenjem (slika 9).

Izmenični način vleka se izraža tudi v periodični makrostrukturi palice (slika 10). Strjevalna fronta ima navadno dendritno morfologijo, pri čemer prevla-



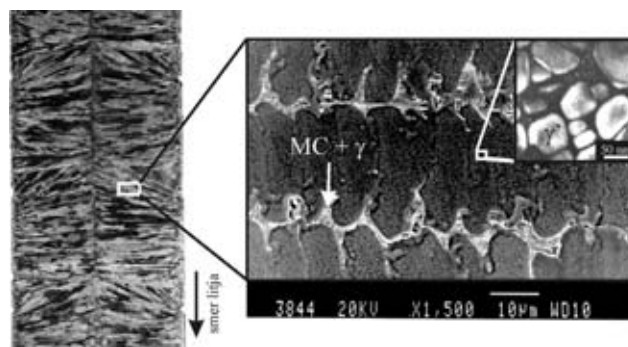
Slika 8: Površini palic po kontinuirnem litju: a) zmanjšanje premera palice pri ustnikovem znamenju je očitno, b) premer je po celotni dolžini palice enak



Slika 9: Shematičen prikaz nastanka skorje pri kontinuirnem litju palice. a) izmenični način vlečenja, b) skorja v celoti prekrije kokilo in raste tudi v ustnik, c) pri vlečenju nastane med ustnikom in kokilo špranja, d) ob ustniku raste statična skorja, na strjeni skorji, ki je nastala pri prejšnjem ciklu, pa dinamična skorja, e, f) statična in dinamična skorja se združita (tam se pojavi znamenje združitve).

dujejo usmerjena kristalna zrna. V meddendritnem prostoru je pogosto binarni evtektik ($MC + \gamma$)^(9,11), pri zlitinah, ki vsebujejo boride, pa tudi evtektik ($M_3B_2 + \gamma$)⁽¹²⁻¹⁴⁾. Pri ohlajanju se iz trdne raztopine γ izločajo izločki γ' .

Ker imajo palice majhne premere, je hitrost ohlajanja sorazmerno velika (10–100 °C/s), zato nastane zelo drobna mikrostruktura z ugodno kombinacijo mehanskih lastnosti. To pri začetnih poskusih kontinuirnega litja ni bilo pomembno, ker je bilo treba samo ugotoviti, ali se dajo zlitine na ta način liti ali ne. Pri poskusih kontinuirnega litja zlitin, ki so namenjene urarski industriji, je doseganje drobne in enakomerne mikrostrukture brez lunckerjev skrajno pomembno za končne lastnosti. Kljub temu, da se zlitine za urarsko industrijo še preoblikujejo z vlečenjem, ima začetna lita mikrostruktura odločilen vpliv na končne lastnosti zlitin.



Slika 10: Hierarhija mikrostruktur v kontinuirno uliti palici s premerom 10 mm (zlitina IN 713C)

4 LITJE DROGOV

Drogovi so ulitki, ki imajo večji premer kot palice. Natančna meja ni definirana, navadno rečemo drog tistemu ulitku, ki ima večji premer od 25 mm (1 palec). Pred dobrim desetletjem v svetu še ni bilo tehnološkega postopka, s katerim bi kontinuirno lili droge v vakuumu, ker nobeden ni izpolnjeval osnovnih zahtev, ki sta značilni za vakuumsko taljene nikljeve superzlitine:

- vsi postopki pri taljenju, prenosu taline, litju in strjevanju morajo potekati v vakuumu ali v varovalni atmosferi;
- materiali, ki se pri tem uporabljajo, morajo dolgo trajno vzdržati temperature vsaj do 1600 °C in ne smejo reagirati s talino.

Kot najprimernejša se je izkazala tehnologija horizontalnega kontinuirnega litja (slika 1g), ki se je uveljavila pri kontinuirnem litju posebnih jekel ter kobaltovih in nikljevih zlitin, ki se talijo in ulivajo na zraku ^(2,3). Osrčje te proge za kontinuirno litje je kristalizator, ki so ga razvili pri General Motors Cor. in posodobili pri nemškem podjetju Demag Technica (slika 11). Progo sestavljajo še značilni sistemi na progah za kontinuirno litje, kot so naprave za vlečenje in razrez palic, hladilni bazen ter naprava za peskanje. Vsi ti sistemi so lahko ročno ali računalniško krmljeni. Bistvenega pomena za varno in zanesljivo obratovanje te proge je pritrditev kristalizatorja na livno peč (slika 12). Pri litju na zraku s tem ni večjih težav, saj je operaterju omogočen dostop do vseh ključnih delov, kakovost pritrditve pa lahko tudi preveri.

To pa ni mogoče, ko je livna peč v vakuumu, torej v vakuumski komori. Toda tudi v tem primeru je nujno zagotoviti neprepusten spoj za talino med obzidavo peči in kristalizatorjem, kakor tudi vakuumsko tesen spoj med kristalizatorjem in vakuumsko komoro livne peči. Na progi za kontinuirno litje se lahko kristalizator premika le vzdolžno v horizontalni smeri. Premiki v vertikalni smeri, prečni horizontalni smeri in nagibanje niso dovoljeni, ker mora ostati poravnan z drugimi pomožnimi napravami na progi. Ker manevriranje s kristalizatorjem ni dovoljeno, se je postavila zahteva, da morata biti obzidava livne peči, kakor tudi celotna vakuumsko komora, v kateri se nahaja livna peč, izdelani tako, da bosta omogočila zanesljivo in varno pritrditev kristalizatorja.

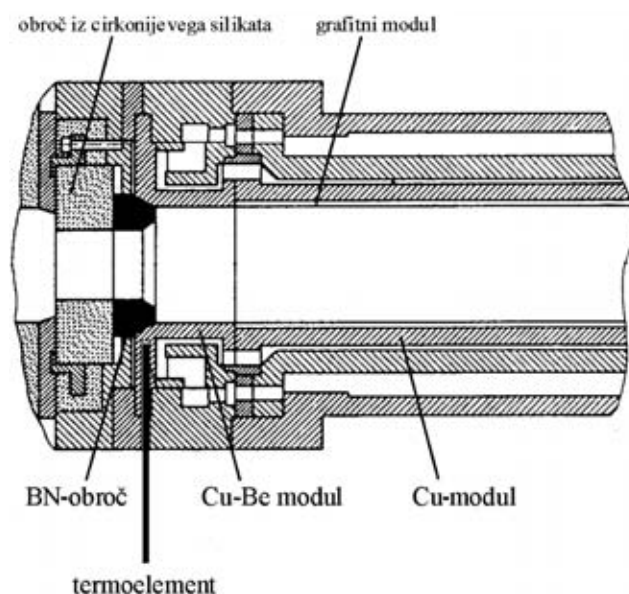
Z upoštevanjem naštetih dejstev in meril za varno delo so bile postavljene naslednje zahteve, ki jih mora izpolnjevati obzidava vzdrževalne peči:

- obzidava mora zdržati dolgotrajne obremenitve pri temperaturah okoli 1600 °C;
- enostavna gradnja obzidave in vzdrževanje peči;
- natančne dimenzije in položaj livne odprtine;
- zanesljiva in enostavna pritrditev kristalizatorja na livno peč;

- odprtina za zasilni izpust taline na dnu peči;
- da se ne kruši in zato ni nevarnosti, da bi odkruški zamašili livno odprtino.

Livna peč, kakor tudi VIM-peči, se lahko obzidajo na dva načina: (1) z modulno obzidavo ⁽¹⁵⁾ ali (2) s phanjem. Izbrana je bila modulna obzidava, katere značilnosti so opisane v nadaljevanju. Pri modulni gradnji peči se za obzidavo uporabljajo že izdelani keramični moduli, ki se v peči samo sestavijo. Modulna gradnja peči se je pojavila šele v zadnjem času, ko se je razvila tehnologija oblikovanja modulov z brizganjem prahov (v angleščini: Powder Injection Moulding), ki omogoča izdelavo modulov različnih oblik z majhno toleranco mer, kar je prvi pogoj za dobro skladanje modulov. V nasprotnem primeru bi lahko skozi špranje med moduli pronicala talina, to pa bi zahtevalo takojšnjo prekinitev litja in verjetno tudi zamenjavo obzidave.

Tehnologija oblikovanja z brizganjem prahov omogoča natančno izdelavo livne odprtine ter tiste za zasilni izpust taline, kakor tudi zanesljivo pritrditev kristalizatorja na obzidavo. Med slabosti modulne obzidave lahko prištejemo visoko ceno modulov, ki je dva- do trikrat višja od cene phalne mase, ter nujnost počasnega predgrevanja obzidave na delovno temperaturo. Prehitro segrevanje povzroči velike notrane napetosti v keramičnih moduli, le-te pa lahko povzročijo pikanje modulov in skrajšajo dobo trajanja obzidave. Mnenje je, da mora obzidava za rentabilno obratovanje livne peči zdržati od dvajset do trideset šarž. Pri taljenju in litju superzlitin so keramični moduli izdelani iz materiala, ki vsebuje več kot 95 % Al_2O_3 in okoli 4 % SiO_2 . Ta zdrži dolgotrajne obremenitve pri temperaturah okoli 1600 °C; to pa je tudi ena od osnovnih zahtev za obzidavo livne peči.



Slika 11: Škica kokile, ki so jo razvili pri General Motors. Tako v osnovni kot tudi v modificiranih oblikah se uporablja pri horizontalnem kontinuirnem litju številnih zlitin.

Livna peč je sestavljena iz obzidave peči, srednjefrekvenčnega indukcijskega navitja za segrevanje taline ter grafitnega susceptora, sistema za dovod taline, vakuumskega sistema, sistema za zasilni izpust taline, hladilnega sistema, sistema za merjenje temperature in sistema za predgrevanje obzidave. Za predgrevanje obzidave se uporablja grafitni susceptor, ki jo postopoma segreva. Hitrost segrevanja ne sme biti prevelika, da se ne bi pojavilo pokanje obzidave.

Sistemi pred progo za kontinuirno litje morajo zagotoviti, da talina popolnoma zapolni livno odprtino ter da ima ob vstopu v kristalizator pravilno livno temperaturo. S stališča kontinuirnega litja pa je bistvenega pomena, kaj se dogaja v kristalizatorju, kako lahko dogajanje v njem spremljamo in kakšne možnosti imamo pri spreminjanju livnih parametrov, da zagotovimo zanesljivo in nepretrgano kontinuirno litje ter optimalno kakovost ulitih drog.

Največ napak in tudi prekinitev kontinuirnega litja se pojavi ob pričetku. Razloga sta vsaj dva. Kot prvo, na začetku se pokažejo vse pomanjkljivosti, ki so nastale zaradi nepravilne pritrditve hladilnika na kokilo. Kot drugo pa so razmere v tej stopnji kontinuirnega litja nestacionarne, zato je avtomatsko vodenje procesa težavnejše. Zato je uspešnost ali neuspešnost začetka litja v veliki meri odvisna od usposobljenosti in izkušenosti operaterjev.

Tudi pri industrijski napravi se uporablja izmenični način vlečenja. Nastavitve parametrov so sicer enostavnejše kot pri laboratorijski napravi, vendar je izbira možnosti kvalitativno enaka. Sodobni sistemi omogočajo shranjevanje podatkov v elektronski obliki ter precejšnjo fleksibilnost pri nastavljanju livnih parametrov in tudi njihovo spreminjanje med kontinuirnim litjem; npr. na začetku kontinuirnega litja je praviloma srednja hitrost litja manjša. Livni parametri, ki so najboljši za dano zlitino, so praviloma rezultat optimizacije med produktivnostjo litja, želeno kvaliteto ulitkov ter zanesljivostjo in varnostjo kontinuir-

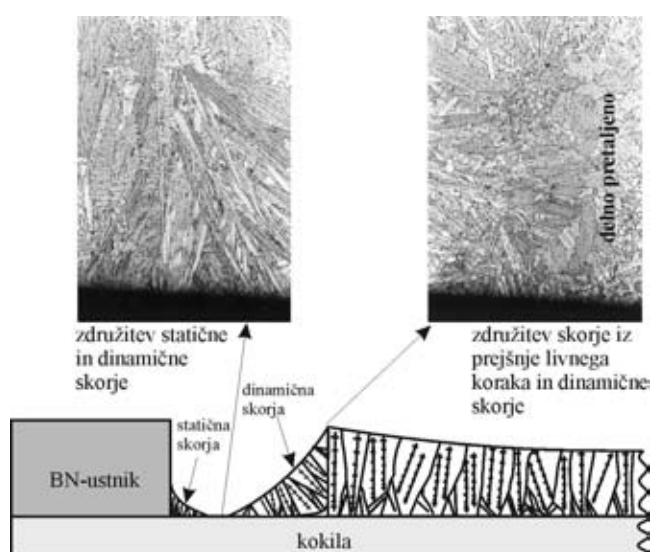
nega litja. Ob uvajanju litja novih zlitin je praviloma potrebno kar nekaj časa, da se določijo optimalni livni parametri.

Za smiselno nastavljanje livnih parametrov je nujno – vsaj kvalitativno – vedeti, kateri procesi potekajo v kristalizatorju in kako vplivajo na njih posamezni parametri kontinuirnega litja. Slika 13 prikazuje, da se po potegu talina strjuje ob notranji površini BN-obroča, ob že strjeni skorji ulitka ter ob steni kokile. Razvidno je tudi, da se zgornji rob strjene skorje delno stali. Stik med že strjeno palico in na novo kristaliziranim delom je opazen tudi na površini palice. Imenuje se primarna površinska oznaka (v angleščini: primary witness mark). Empirično je ugotovljeno, da je globina te oznake obratno sorazmerna temperaturi pregretja taline nad likvidusno temperaturo zlitine ter srednji hitrosti litja ⁽³⁾.

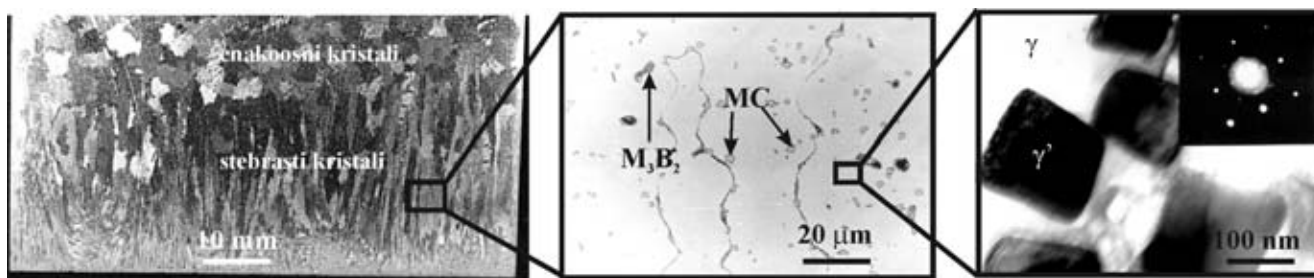
Za uspešnost kontinuirnega litja je pomembno, da se statična in dinamična skorja dobro sprimetata; na tistem mestu zvara se pojavi znamenje združitve (v angleščini: secondary witness mark; slika 13). Povratni sunek se pri litju nikljevih superzlitin ne uporablja. Trdnost znamenja združitve pomembno vpliva na možnost prekinitve kontinuirnega litja. Trdnost je odvisna tudi od lastnosti zlitine, kot so občutljivost na vroče in hladno pokanje, odpornost proti lezenju pri temperaturah blizu tališča... Če se strjena skorja pretrga, je bistveno, da se to čim prej ugotovi. V ta namen je v kokilo vgrajen termoelement. Ob pretrgu strjena skorja, ki je nastala ob BN-obroču, ostane na mestu in se debeli. S tem se toplotni upor poveča in temperatura stene kokile se hitro niža. Termoelement, vgrajen v steno kokile, to zazna. V sodobnih napravah se trenutno spremenijo livni parametri – aktivira se t. i.



Slika 12: Industrijska naprava za kontinuirno litje (1 – livna peč, 2 – hladilnik s kokilo, 3 – uliti drog, 4 – vlečna naprava)



Slika 13: a) Kokila, ki so jo razvili pri General Motors. Danes se uporablja pri kontinuirnem litju ogljikovih, nerjavnih, nekaterih orodnih jekel in nikljevih superzlitin. b) Način vleka: poteg-postanek-povratni sunek, c) Proces v kokili, ki vodijo do nastanka ustnikovnega znamenja in znamenja združitve



Slika 14: Hierarhija mikrostruktur pri kontinuirnem litju droga s premerom 40 mm

obnovitveni livni cikel, v katerem se povprečna hitrost litja bistveno zmanjša. To naj bi omogočilo ponovno zavaritev palice na pretrganih mestih. Dosedanje izkušnje kažejo, da se to zgodi v večini primerov (nad 75 %). V nasprotnem primeru imajo operaterji še nekaj možnosti, da z ročnim vodenjem naprave uspejo zavariti oba dela; drugače pa se kontinuirno litje dokončno prekine.

Za uspešno in zanesljivo kontinuirno litje je pomembna optimizacija livnih parametrov za vsako vrsto zlitine. Od teh sta gotovo najpomembnejša livna temperatura in srednja hitrost litja. S stališča produktivnosti bi bilo seveda najboljšo, če bi bila srednja hitrost litja čim višja. Hitrejša litje pomeni, da se palica zadrži krajši čas v hladilniku, zato se lahko odvede iz nje manjša količina toplote. Iz tega izhaja, da je debelina skorje ob izhodu iz kristalizatorja manjša, površinska temperatura oziroma temperatura trdne skorje pa višja. Na strjeno skorjo delujejo poleg napetosti, ki se pojavijo zaradi toplotnega krčenja palice, še mehanske napetosti zaradi vlečenja palice. Pri višji temperaturi in manjši debelini skorje je nosilnost strjenega dela zmanjšana. To pa lahko povzroči prekomerno plastično deformacijo skorje ali v najslabšem primeru pretrganje skorje in izlitje taline, ki zahteva takojšnje prekinitev litja in zasilni izpust taline. V vsakem primeru pa mora biti hitrost litja dovolj majhna, da se drog strdi po celotnem prerezu pred napravo za rezanje.

Zaradi večjega premera drogov je hitrost ohlajanja manjša in posledično je mikrostruktura bolj groba kot v palicah (slika 14). Značilna mikrostruktura je sestavljena iz drobnih enakoosnih zrn na površini, radialno rastočih stebrastih kristalnih zrn in enakoosnih zrn v sredini. Včasih se pojavijo tudi poroznost v sredini ter razpoke. Kristalna zrna rastejo v obliki dendritov, v meddendritnem prostoru pa sta dvofazna zloga ($MC + \gamma$) in ($M_3B_2 + \gamma$)⁽¹⁶⁾.

Sedaj se kontinuirno lije več zlitin, ki so dostopne tudi na trgu (IN 713C, Hastelloy X, GMR 235 ...) ⁽¹⁷⁾.

5 SKLEP

Na zraku taljene nikljeve in kobaltove zlitine so začeli kontinuirno ulivati v osemdesetih letih dvajsetega stoletja. Razvoj vakuumsko taljenih nikljevih superzlitin se je začel pred desetimi leti. Nekatere zlitine se sedaj uspešno proizvajajo in se prodajajo predvsem v avtomobilsko industrijo. Razvoj drugih zlitin poteka uspešno, saj so številni proizvajalci spoznali prednosti kontinuirno ulitih palic. Pričakujemo lahko, da se bo v naslednjih letih delež tovrstnih zlitin, izdelanih s kontinuirnim litjem, hitro povečeval.

6 LITERATURA

- ¹E. Herrmann, D. Hoffmann (urednika): Handbook on Continuous Casting, Aluminium Verlag Düsseldorf, 1980, V
- ²H. A. Krall, B. Schmitz, E. Fischer: World Steel & Metalworking, 5 (1983) 122–128
- ³J. Zalner, S. E. Taylor: Iron and Steel Engineer, February, 1985, 37–44
- ⁴F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman: Structure of the Ni-base superalloy IN 713C after continuous casting, Superalloys 2000, Proceedings of the Ninth international symposium on superalloys, (ed. T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. L. Olson, J. J. Schirra), TMS Warrendale, 2000, 239–246
- ⁵M. Durand-Charre: The Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1997, 53
- ⁶J. Davies, (urednik): Heat Resistant Materials, ASM International, Materials Park, Ohio, Metallurgy, Processing and Properties of Superalloys, 221–254
- ⁷J. W. Pridgeon, F. N. Darmara, J. S. Huntington, W. H. Sutton: Metallurgical Treatises, 1981, 261–276
- ⁸F. Zupanič, Vakuumist, 27 (2007) 4, 4–8
- ⁹F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, F. D. Tichelaar, Mater. sci. technol., 18 (2002), 811–819
- ¹⁰Horizontal casting of superalloy bar. (Materials alert). Advanced Materials & Processes
- ¹¹F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, F. D. Tichelaar, J. alloys compd. 329 (2001), 290–297
- ¹²F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, B. Markoli, S. Spaić. Scr. mater., 46 (2002), 667–672
- ¹³T. Bončina, F. Zupanič, A. Križman, B. Markoli, S. Spaić. Prakt. Metallogr., 41(2004) 8, 373–385
- ¹⁴F. Zupanič, T. Bončina, G. Lojen, B. Markoli, S. Spaić. J. mater. process. technol. 186 (2007) 1/3, 200–206
- ¹⁵Blasch Precision Ceramics, Modular induction lining system, <http://www.blaschceramics.com/>
- ¹⁶F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman. Mater. tehnol., 38(2004) 3/4, 155–159
- ¹⁷<http://www.doncasters.com/groupcompanies/?s=5&p=4&sp=21&id=30>

PULZNO MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE PRI VELIKI VRŠNI MOČI

Peter Panjan, Miha Čekada, Matjaž Panjan, Srečko Paskvale, Darja Kek Merl

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Pulzno magnetronsko naprševanje pri veliki vršni moči (HPPMS) je nov način priprave prevlek, ki se v industrijski proizvodnji še ni uveljavil. Omogoča pripravo nove generacije trdih prevlek z boljšimi lastnostmi od klasičnih. Bistvo postopka HPPMS je povečanje ionizacije razpršenih atomov tarče. Povečanje gostote plazme dosežemo tako, da za kratek čas (do približno 150 μ s) zelo povečamo moč na tarči (tudi do 1 MW). Sledi daljši interval brez plazme (nekaj deset milisekund), ko se tarče in podlage hladijo. Pri naprševanju HPPMS je gostota moči na tarči praviloma 100-krat večja v primerjavi s klasičnim postopkom. Čeprav je vršna moč na tarči zelo velika, pa je povprečna moč na tarči primerljiva s tisto pri klasičnem magnetronskem naprševanju. Visoka stopnja ionizacije prinaša vrsto prednosti, ki jih lahko s pridom izkoristimo pri pripravi tankih plasti. S kontrolo ionskega obstrlejanja lahko prikojimo lastnosti prevleke (mikrostrukturno, notranje napetosti, morfologijo, kristalno strukturo).

High power pulsed magnetron sputtering

ABSTRACT

High power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) is a relatively new deposition technique and has not been yet established in industrial practice. HPPMS allows the preparation of a new generation of PVD hard coatings with better properties in comparison to the conventional coatings. The basic feature of this technique is to increase the plasma density in front of the sputtering source. The increase in plasma density is simply achieved by applying a very high electrical power for a short period of time (up to 150 μ s). The cooling period is followed for several ten milliseconds. Typically the HPPMS power density is about 100 times of that in classical magnetron sputtering. Although the peak power is very high (up to 1 MW) the average power is in the range of classical magnetron sputtering. High ionization rate has a lot of benefits, which can be used for coating preparation. New coating properties can be tailored by control of ion bombardment of the growing film.

1 UVOD

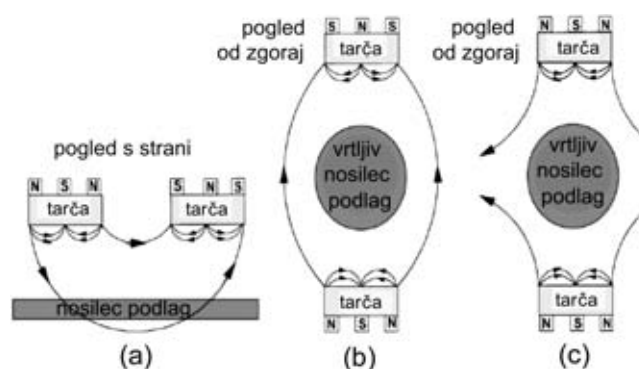
Razvoj novih inovativnih postopkov obdelave sodobnih materialov (npr. visokohitrostna in suha obdelava, obdelava v trdo) zahteva nenehen razvoj orodnih materialov in postopkov njihove zaščite. Novejši razvoj na področju zaščite orodij je usmerjen v pripravo zelo kompaktnih, gladkih, nanoplastnih in nanokompozitnih trdih PVD-prevlek. Kvaliteta in učinkovitost trdih PVD-prevlek ni odvisna samo od njihove strukture in sestave, ampak v veliki meri od postopka njihove priprave.

Od postopkov nanašanja trdih PVD-prevlek so se v industrijski proizvodnji v zadnjih desetletjih uveljavili naslednji:

- naprejanje z nizkoenergijskimi elektroni;
- naprejanje s katodnim lokom in
- naprševanje z magnetronskimi izviri.

Med njimi je magnetronsko naprševanje najbolj univerzalen postopek nanašanja trdih prevlek, ker omogoča pripravo širokega spektra prevlek na podlage s komplicirano geometrijo. To je tudi edini postopek, ki omogoča nanos prevlek na osnovi ogljika. Pri klasičnem postopku naprševanja se kovinska tarča razpršuje pretežno v obliki nevtralnih atomov, na katere ne moremo vplivati z negativno električno ("bias") napetostjo na podlagah. Delovanje magnetronskega izvira pri konstantni napetosti na tarčah temelji na električni razelektritvi v električnem in magnetnem polju, ki sta med seboj pravokotni. Značilna gostota moči je okrog 50 W/cm², gostota toka ionov na podlage pa je manj kot 10 mA/cm². Delci, ki razpršujejo tarčo, so ioni delovnega plina (argona, kriptona). Struktura in lastnosti napršene plasti so v veliki meri odvisni od energije, ki se z ioni prenese v rastočo plast. Ta energija je produkt energije posameznega iona in gostote ionskega toka. V splošnem je gostota plazme 10¹⁵–10¹⁷ /m³, medtem ko je delež ionov med razpršenimi delci le nekaj odstotkov. Slaba stran tega postopka je torej majhna stopnja ionizacije razpršenih (uparjenih) atomov tarče, kar se izraža v stebričasti mikrostrukturi prevleke, ki negativno vpliva na tribološke lastnosti prevlek.

Bistvo sodobnih postopkov naprševanja je v povečani stopnji ionizacije razpršenih delcev. Prva izboljšava v tej smeri je bila dosežena z razporeditvijo magnetronskih izvirov v konfiguracijo, kjer se magnetne silnice sosednjih magnetronov zaprejo in oblikujejo t. i. magnetno "steklenico" (slika 1). Takšno magnetno polje bistveno podaljša pot elektronov. Stopnja ionizacije razpršenih atomov (kovinske) tarče ter atomov reaktivnega in inertnega plina je zato pre-



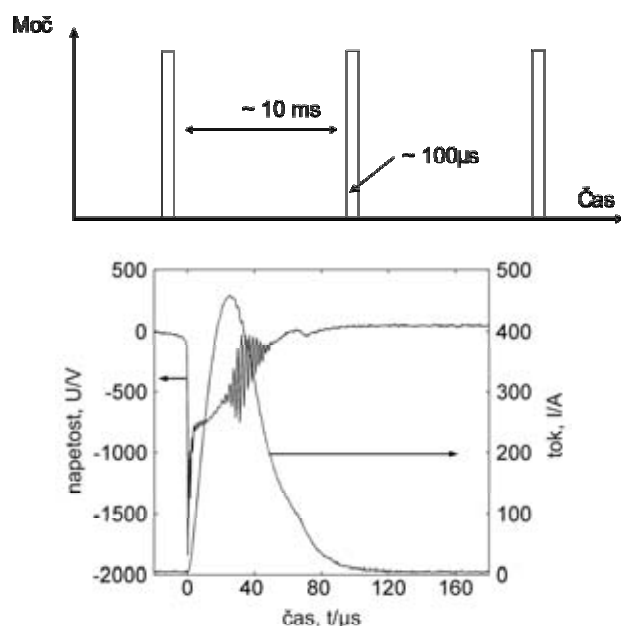
Slika 1: Tri konfiguracije magnetronov s po dvema magnetronskima izvirova: (a) konfiguracija z zaprtimi silnicami; izvira sta en poleg drugega, (b) konfiguracija z zaprtimi silnicami; izvira sta nasproti, (c) konfiguracija z zrcalnimi silnicami

cej večja, vendar pa še vedno manjša kot pri napre-
vanju s katodnim lokom. Stopnjo ionizacije lahko
povečamo tudi, če uporabimo dodatne anode. Le-te
potegnejo sekundarne elektrone iz magnetronskega
izvira in jih pospešijo v prostoru pred podlagami.
Ionizacijo delovnega plina (argona, kriptona) pa lahko
povečamo tako, da ju uvajamo skozi t. i. votlo anodo.

Eden novejših postopkov priprave zelo kvalitetnih
trdih zaščitnih prevlek je pulzno magnetronsko
naprševanje pri veliki vršni moči (HPPMS – high-
power pulsed magnetron sputtering). Prva objava o
HPPMS-nanašanju trdih prevlek je iz leta 1999 ^(1,2).
Ruska raziskovalca Kouznetsov in Fetisov sta poka-
zala, da je v fazi, ko je med naprševanjem na tarči
velika moč, ionizacija uparjenih atomov iz tarče in
atomov plina iz vakuumске posode izjemno velika.
Povečanje gostote plazme dosežemo tako, da za kratek
čas zelo povečamo moč na tarči. Le-ta je lahko do 1
MW, vendar samo za zelo kratek čas (do približno 150
 μ s). Sledi daljši interval brez plazme (nekaj deset
milisekund), ko se tarče in podlage hladijo (slika 2).

2 FIZIKALNE OSNOVE HPPMS-POSTOPKA NAPRŠEVANJA

Pri magnetronskem HPPMS-naprševanju je
gostota moči na tarči praviloma 100-krat večja
(1000–3000 W/cm²) v primerjavi s klasičnim postop-
kom (10–30 W/cm²). Čeprav je vršna moč na tarči
zelo velika (do 1 MW), pa je povprečna moč na tarči
primerljiva s tisto pri klasičnem magnetronskem
naprševanju. Najvišja dovoljena termična obremenitev
tarče je omejena s povprečno električno močjo in ne z



Slika 2: Časovna odvisnost električne moči na tarči pri HPPMS-naprševanju (zgoraj) in obliki napetostnega in tokovnega pulza (spodaj)

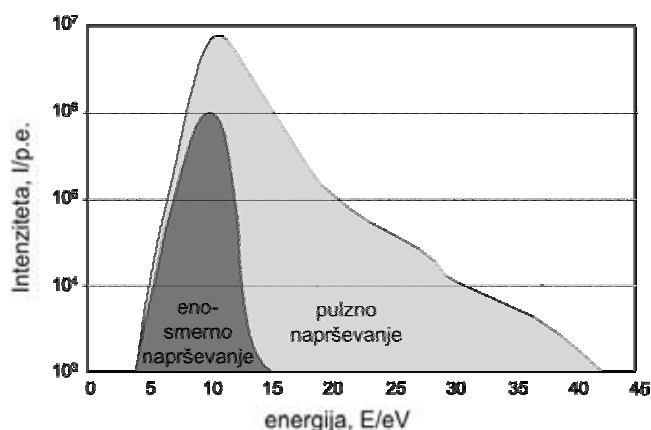
najvišjo močjo, zato je le-ta lahko za kratek čas tudi
ekstremno visoka. Temperatura je odvisna tudi od
toplotne prevodnosti materiala tarče in učinkovitosti
ohlajanja. Vendar pa je pomembna tudi povprečna
moč na tarči in ne le trenutna oz. vršna moč.
Frekvenco ponavljanja pulza (50-500 Hz) izberemo
tako, da je povprečna moč v mejah dovoljenega.
Najvišja električna napetost na tarči je do nekaj tisoč
voltov, ustrezní razelektritveni tok pa reda velikosti
1 A/cm².

Pri najvišji moči na tarči (nekaj 1000 W/cm²) je
gostota elektronov okrog 10¹⁹ m⁻³. Gostota elektronov
je torej za tri velikostne rede večja od tiste, ki jo
dosežemo v klasičnem magnetronskem izviru. Velika
gostota elektronov poveča verjetnost za ionizacijo
razpršenih atomov tarče. Stopnja ionizacije je odvisna
od materiala tarče in je od 4,5 % za ogljik do 90 % za
titan. Stopnja ionizacije je odvisna od ionizacijskega
potenciala materiala in od tega, kolikšen je presek za
ionizacijo z elektronom. Poleg enkrat ioniziranih ko-
vinskih atomov se v plazmi nahajajo tudi večkrat
nabiti ioni. Značilna gostota toka ionov na podlage je
20 mA/cm² in velika večina teh ionov so kovinski ioni
iz tarče. Tarčo razpršujejo ioni inertnega plina (argo-
na, kriptona) in tisti kovinski ioni, ki jih negativna
napetost potegne nazaj na tarčo.

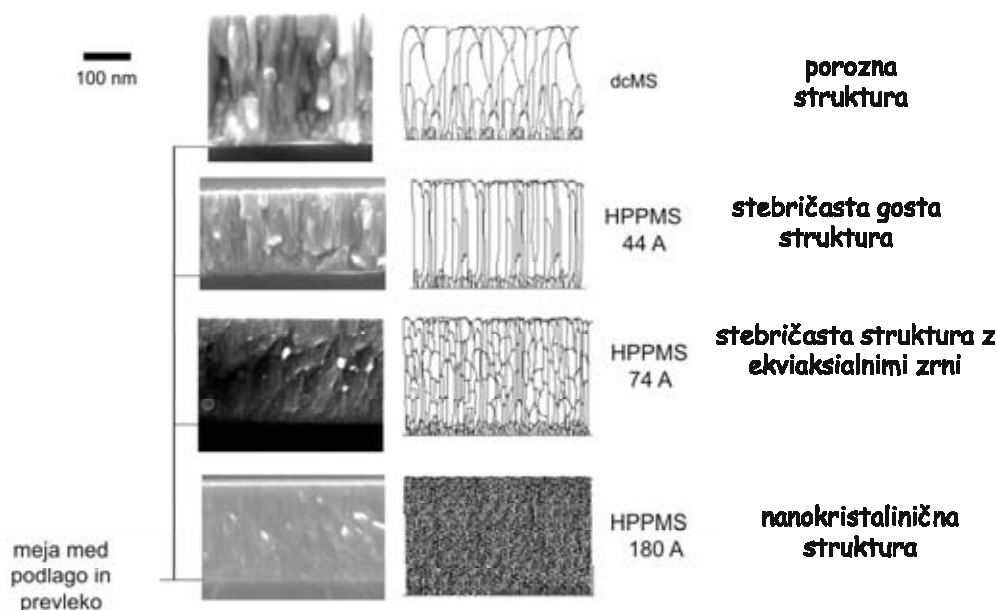
Tabela 1: Primerjava parametrov klasičnega in HPPMS naprševanja

	klasično magnetronsko naprševanje	HPPMS
vršna napetost	300-600 V	0,8 – 2 kV
vršni tok	≈ 30 mA/cm ²	≈ 1-10 A/cm ²
vršna moč	≈ 1-20 W/cm ²	≈ 1-20 kW/cm ²
obratovalni ("duty") faktor	100 %	≈ 1 %

Medtem ko je energija razpršenih delcev pri
klasičnem razprševanju 5-10 eV, je pri HPPMS-raz-
prševanju do 100 eV, več kot 50 % ionov pa ima ener-



Slika 3: Energijska porazdelitev delcev pri klasičnem magnetronskem naprševanju in pri postopku HPPMS



Slika 4: Primerjava mikrostrukture prevlek, ki so bile narejene s klasičnim magnetronskim naprševanjem (dcMS) s tistimi, ki so bile narejene s postopkom HPPMS pri različni gostoti ionskega toka ⁽²¹⁾

gijo, ki je višja od 20 eV ⁽³⁾. Energijska porazdelitev razpršenih delcev ima pri naprševanju HPPMS vrh pri znatno višji energiji kot pri klasičnem naprševanju (slika 3).

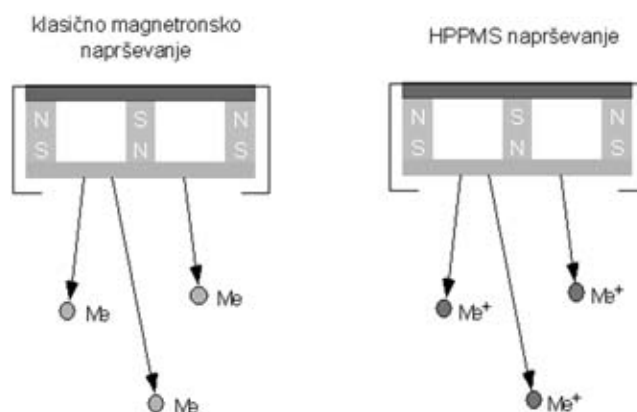
Velik tok kovinskih ionov na podlage zelo vpliva na mikrostrukturo prevleke in njeno oprijemljivost na podlago. Pri tem velja, da delci, ki imajo majhno energijo, oblikujejo stebričasta kristalna zrna s prazninami med njimi, medtem ko delci z veliko energijo oblikujejo goste plasti, ki jih sestavljajo ekvialksialna kristalna zrna (slika 4).

Postopek HPPMS pomeni velik napredek na področju nanašanja tankih plasti. Velika energija razpršenih ioniziranih delcev omogoča nanos finoiziranih prevlek, ki jih je bilo prej možno pripraviti samo pri visoki temperaturi. Pri postopku HPPMS lahko na gibanje ionov vplivamo z električnim poljem. Tako v bistvu iz magnetronskega izvira naredimo ionski izvir (slika 5). Z negativno električno napetostjo (bias) na podlagah lahko ioniziranim delcem spreminjamo energijo. Pri trku ionov z atomi rastoče plasti nastane prenos gibalne količine. Za rast in adhezijo prevleke je pomembna gostota energije, ki jo na podlage prinesejo ioni. Pri klasičnem postopku naprševanja je gostota toka ionov v primerjavi s HPPMS relativno majhna.

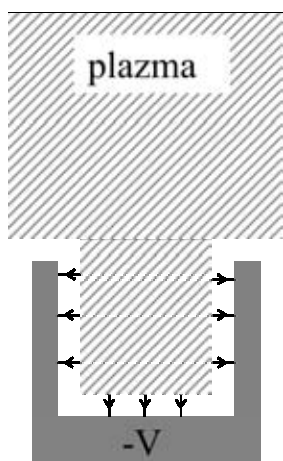
Gostoto energije, ki jo na podlage prinesejo ioni, lahko pri klasičnem magnetronskem naprševanju povečamo edino tako, da povečamo energijo ionov. Le-to lahko spreminjamo z negativno napetostjo na podlagah (bias), ki je pri klasičnem postopku naprševanja okrog -100 V. To pomeni, da ioni pridobijo energijo 100 eV. V primerjavi z vezavno energijo

atomov v trdnih snoveh je to velika energija, zato takšni ioni v kristalni strukturi prevlek zasedajo energijsko manj ugodna mesta. Posledica so defekti v prevleki, deformacija kristalne strukture in tlačne notranje napetosti, ki se povečujejo linearno z debelino prevleke. Tlačne notranje napetosti omejujejo največjo debelino prevleke, ki jo lahko še pripravimo. Če je debelina prevleke prevelika, potem se le-ta odluči s podlage.

Pri postopku HPPMS-nanašanja pa je gostota toka ionov na podlage bistveno večja. Zato lahko enako gostoto energije, ki jo ioni prinesejo na podlage, dosežemo pri bistveno manjši pospeševalni (bias) napetosti. Notranje napetosti so zato manjše, debeline prevlek, ki jih lahko pripravimo, pa so v primerjavi s klasičnimi (okrog 5 μm) precej večje (do 15 μm). Večja debelina prevlek zagotavlja večjo obrabno obstojnost orodja.



Slika 5: Klasični magnetronski izvir pretežno električno nevtralnih atomov (levo) in HPPMS (ionski) izvir (desno). Me so kovinski atomi.



Slika 6: Pri postopku HPPMS, kjer je večina razpršenih atomov ioniziranih, ioni sledijo električnim silnicam, zato bolj enakomerno prekrijejo tudi površine, ki so v geometrijski senci

Ker električno nabiti delci sledijo električnim silnicam, lahko nanašamo plasti tudi na tiste dele površine, ki so v geometrijski "senci" (okrog vogalov). Postopek HPPMS nam torej omogoča, da nanesemo bolj enakomerno debelo plast z enako mikrostrukturo na podlage s komplicirano geometrijo (slika 6).

Prve naprave za HPPMS-nanašanje trdih prevlek so naredili na Univerzi v Linköpingu v sodelovanju z ruskimi raziskovalci ⁽⁴⁾. Kouznetsov je postopek HPPMS skupaj s podjetjem Chemfild R&H (zdaj Chemfild Ion Sputtering AB) tudi patentno zaščitil ⁽⁵⁾. Kasneje so se v razvoj novega postopka nanašanja trdih PVD-prevlek vključili raziskovalci Univerze v Sheffieldu ⁽⁶⁾ in raziskovalci univerze RWTH v Aachnu. V ZDA pa se je razvoj postopka HPPMS vključilo podjetje Advanced Energy Industries, ki je specializirano za močnostne (pulzne) napajalnike.

Postopek HPPMS je podoben nanašanju tankih plasti s katodnim lokom (osnovni princip je znan že skoraj trideset let), saj v obeh primerih dosežemo zelo visoko stopnjo ionizacije uparjenih delcev. Vendar je med njima bistvena razlika. Pri postopku HPPMS ne nastajajo makrokapljice, zato so tako pripravljene plasti zelo goste, njihova površina pa je gladka. Postopek HPPMS ima tudi druge prednosti:

- možnost nanosa gostih plasti z gladko površino;
- manjše tlačne notranje napetosti omogočajo pripravo debelih PVD-prevlek (do 15 μm);
- možnost priprave plasti z različnimi fazami in teksturo;
- oprijemljivost prevlek je boljša;
- v primerjavi s klasičnim magnetronskim naprševanjem, kjer potujejo razpršeni atomi premočrtno, omogoča HPPMS-nanos bolj enakomerno debele prevleke in z enako mikrostrukturo na vse dele

orodja s komplicirano geometrijo (npr. rezalne ploščice in svedri);

- HPPMS-postopek reaktivnega naprševanja oksidnih plasti je bolj stabilen, problem histereze je zmanjšan ali pa ga ni, hitrost nanašanja pa večja kot pri klasičnem enosmernem magnetronskem naprševanju.

Pri HPPMS-naprševanju so ioni, ki prispejo na podlage, v glavnem kovinski ioni iz tarče. Ehasarian ⁽⁷⁾ je te ione uporabil za ionsko jedkanje podlag pred nanosom trdih prevlek CrN. Prevleke, ki jih je pripravil na tak način, so imele gosto in fino zrnato mikrostrukturo z manj defekti. Njihove tribokemične karakteristike (korozijska in obrabna obstojnost) so zato boljše od tistih, ki so bile pripravljene s postopkom katodnega nanašanja.

3 MOŽNOSTI UPORABE HPPMS-POSTOPKA NAPRŠEVANJA

Postopek HPPMS je z vidika industrijske uporabe zanimiv ne samo za pripravo trdih zaščitnih prevlek ^(7,8), ampak tudi za pripravo tankih optičnih plasti z nizko emisivnostjo, za pripravo antirefleksnih plasti z velikim lomnim količnikom (s postopkom HPPMS nanašanja lahko pripravimo tanke plasti TiO_2 ⁽⁹⁾, ki imajo rutilno strukturo in lomni količnik $n > 2,6$), za pripravo dielektričnih plasti v mikroelektroniki in pomnilnikih. Dekoven s sodel. ⁽¹⁰⁾ je s postopkom HPPMS nanesel bistveno gostejše ogljikove prevleke ($2,7 \text{ g/cm}^3$) v primerjavi s tistimi, ki so bile narejene s klasičnim magnetronskim naprševanjem (2 g/cm^3). Tudi hrapavost plasti je bila manjša. Tako lahko pripravimo plasti NiCr za senzorje napetosti, ki jih po nanosu ni treba toplotno obdelati, ker so že temperaturno stabilne ⁽¹¹⁾. S postopkom HPPMS-nanašanja lahko pripravimo strukturne faze, ki jih s klasičnim postopkom ne moremo. Primer je naprševanje tanke plasti tantala. Le-ta v masivni obliki kristalizira v kristalni strukturi bcc, v tankih plasteh, ki jih pripravimo pri standardnih pogojih, pa najdemo izključno tetragonalno (β -fazo); fazo bcc dobimo le, če je temperatura podlag zelo visoka. S postopkom HPPMS, kjer so energije razpršenih delcev veliko večje, pa dobimo to fazo tudi pri nizki temperaturi ⁽¹²⁾.

Slaba stran postopka HPPMS je manjša hitrost nanašanja, ki je samo od 25 % do 30 % tiste pri klasičnem magnetronskem naprševanju. Ta pojav je verjetno posledica dejstva, da negativna napetost na tarčah potegne del razpršenih ionov nazaj na tarčo. Manjša hitrost nanašanja je za zdaj z vidika gospodarnega nanašanja prevlek precejšnja pomanjkljivost. Postopek zato uporabimo samo v primerih, ko nimamo druge izbire in kadar je v ospredju zahteva po čim večji kvaliteti prevleke.

Problem majhne hitrosti nanašanja in velike moči pulzov poskušajo raziskovalci rešiti na različne načine. Christykov s sodel. ^(13,14) je predložil, da se pulz sestavi iz dveh delov (modulirana moč pulza – modulated pulsed power – MPP). V prvi fazi prižgemo šibko ionizirano plazmo pri pogojih, kakršni so pri klasičnem magnetronskem naprševanju. V drugi fazi pa z dodatnim pulzom na katodi ustvarimo močno ionizirano plazmo. Hitrost nanašanja je odvisna od oblike napetostnega pulza, trajanja pulza in pogostosti ponavljanja pulza.

Christykov in sodel. so ugotovili, da je pri tehniki MPP hitrost nanašanja lahko manjša, enaka ali večja od tiste pri klasičnem magnetronskem naprševanju pri enaki moči na tarči. Tako je v konkretnem primeru naprševanja bakra pri moči na tarči 8,8 kW hitrost nanašanja 60 % tiste pri klasičnem naprševanju, če je trajanje pulza 200 μ s. Če je čas trajanja pulza 400 μ s, se hitrosti nanašanja izenačita. Če pa povečamo čas trajanja pulza na 1000 μ s, potem je hitrost pri MPP-procesu za 150 % večja. Podoben rezultat je bil dosežen pri MPP-naprševanju titana in aluminija. MPP-postopek so preizkusili tudi pri nanašanju TiN in Al_2O_3 . Pri povprečni moči na tarčo 1,5 kW in razdalji med tarčo in podlagami 26 cm je bila hitrost naprševanja TiN 1 μ m/h, kar je glede na relativno majhno moč in veliko razdaljo med tarčo in podlago dober rezultat.

Odličen rezultat je bil dosežen tudi pri reaktivnem naprševanju Al_2O_3 . Pri pulzno modulirani povprečni moči na tarči 4,5 kW in razdalji med tarčo in podlago 23 cm, pa je bila hitrost naprševanja 12 μ m/h.

S pulznim naprševanjem lahko pripravimo novo generacijo trdih prevlek. Spekter trdih prevlek, ki jih lahko pripravimo s HPPMS-postopkom, je praktično neomejen. Tako novi pulzni postopki nanašanja omogočajo nanos električno neprevodnih prevlek (npr. Al_2O_3 , ZrO_2 , $(Cr,Al)_2O_3$, Si-O-N in drugi oksidi). Med njimi je najbolj zanimiva prevleka Al_2O_3 s kristalinično korundno fazo, ki je primerna npr. za zaščito ploščic za struženje, kjer se zahteva velika termična obstojnost prevleke.

To je tudi edini PVD-postopek, ki omogoča nanos kvalitetnih oksidnih trdih prevlek (npr. Al_2O_3) in nizkotemperaturnih prevlek (pod 200 °C). Aluminij oksidne prevleke, narejene s CVD-postopkom, se že več desetletij uporabljajo za zaščito rezalnih ploščic. Za ta namen je primerna termodinamsko stabilna in trda korundna faza, ki jo lahko pripravimo pri relativno visoki temperaturi (>800 °C). Prevleka Al_2O_3 je kemijsko inertna in ohrani veliko trdoto do visokih temperatur (do 1300 °C). Debela CVD Al_2O_3 -prevleka se že več kot dve desetletji uporablja za zaščito rezalnih ploščic za visokohitrostno struženje in frezanje feritnih obdelovancev. Slabost CVD-postopkov

je visoka temperatura nanašanja (okrog 1000 °C), zato je izbor možnih podlag omejen (karbidna trdina, kermeti). Drug problem so termične razpoke v plasti, ki nastanejo med ohlajanjem orodij na sobno temperaturo. Natezne napetosti v plasti omogočajo nastajanje in širjenje mikrorazpok. Takšne razpoke poslabšajo tribološke lastnosti prevleke. Al_2O_3 -prevlek vse do pred nekaj leti ni bilo mogoče pripraviti s PVD-postopki. To je bilo možno šele z razvojem pulznih postopkov ^(14–19). Med njimi je HPPMS-postopek tisti, ki je najbolj obetaven.

S postopkom HPPMS lahko pripravimo tudi kvalitetne trde prevleke pri nizki temperaturi. Temperaturo podlag lahko reguliramo s povprečno močjo na tarčah. Nizkotemperaturne prevleke so še zlasti zanimive za zaščito strojnih delov. Pri klasičnih postopkih nanašanja trdih prevlek je temperatura podlag okrog 450 °C. Pri tej temperaturi se doseže optimalna oprijemljivost, mikrostruktura in druge funkcionalne lastnosti, medtem ko večina orodnih jekel ohrani trdoto in dimenzijske tolerance. Z možnostjo znižanja temperature nanašanja pod 300 °C bi se povečal nabor podlag, ki bi jih bilo možno zaščititi s PVD-postopki. Takšne nizkotemperaturne PVD-prevleke so zlasti zanimive za zaščito različnih sestavnih delov avtomobilov z namenom, da se poveča njihova obrabna obstojnost oz. da se zmanjša trenje.

Če uporabimo klasične PVD-postopke pri manjših močeh v izviri za nanašanje, zmanjšamo temperaturo podlag in hitrost nanašanja. Vendar pa je adhezija takšnih nizkotemperaturnih prevlek slaba, zmanjša pa se tudi mikrotrdota ⁽²⁰⁾. Za pripravo kvalitetnih nizkotemperaturnih trdih prevlek je primeren postopek pulznega naprševanja. Med trajanjem pulza je gostota plazme in energija delcev v plazmi dovolj velika, da zagotavlja nanos kvalitetnih prevlek. S periodo med dvema pulzoma pa lahko reguliramo temperaturo podlage. Vendar to ni edina prednost prevlek, narejenih po HPPMS-postopku. Tudi kristalna struktura in tekstura takšnih prevlek je lahko drugačna od tistih, ki so bile narejene s klasičnim naprševanjem. HPPMS-prevleke imajo bolj fino zrnato mikrostrukturo, manj defektov in večjo gostoto. Pozitivne posledice so bolj gladka površina (manjše trenje), manjša poroznost in večja korozijska obstojnost.

Omenili smo že, da postopek HPPMS omogoča ionsko jedkanje s kovinskimi ioni, ki je učinkovitejše od jedkanja z ioni argona. Postopek HPPMS omogoča nanos enakomerno debele prevleke na orodja s komplicirano geometrijo. Pri tem mikrostruktura prevleke ni odvisna od smeri nanašanja. Oboje je posledica tega, da ioni sledijo električnemu polju okrog podlag, zato lahko potujejo tudi okrog vogalov in priletijo pravokotno na podlago.

Z vidika uporabe je pomembno tudi to, da namesto konstantne napetosti na podlagah (bias) uporabimo pulzno. Tako lahko trde prevleke nanašamo tudi na električno neprevodne podlage (npr. kermete, keramične ploščice iz Si_3N_4 , mešanih oksidov ali c-BN) in na temperaturno občutljive podlage.

4 SKLEPI

Najsodobnejši postopek nanašanja trdih prevlek, ki je bil razvit pred kratkim, je pulzno magnetronsko naprševanje pri velikih močeh (HPPMS). Ta postopek omogoča pripravo nove generacije trdih prevlek. Tako pripravljene prevleke imajo bolj gosto mikrostrukturo, so v primerjavi s tistimi, ki jih pripravimo s klasičnim magnetronskim naprševanjem, bolj gladke in brez vgrajenih mikrokapljič. HPPMS-postopek obeta možnost priprave visokokvalitetnih dielektričnih tankih plasti, pri čemer se izognemo nastajanju prebojev. S HPPMS-postopkom lahko s kontrolo ionskega obstreljevanja prirojam lastnosti prevleke (mikrostrukturo, notranje napetosti, morfologijo, kristalno strukturo).

LITERATURA

- ¹V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999), 290–293
- ²I. K. Fetisov, A. A. Filippov, G. V. Khodachenko, D. V. Mozgrin, A. A. Pisarev, *Vacuum* 53 (1999), 133–136
- ³J. Bohlmark, M. Lattemann, J. T. Gudmundsson, A. P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 515 (2006), 1522–1526
- ⁴K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000), 1533–1537
- ⁵V. Kouznetsov, Method and apparatus for magnetically enhanced sputtering, US patent 6.296.742 (2001)
- ⁶A. P. Ehasarian, R. New, W. -D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, *Vacuum* 65 (2002), 147–154
- ⁷A. P. Ehasarian, P. Eh. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 457 (2004), 270–277
- ⁸K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer, T. Leyendecker, *Thin Solid Films* 517 (2008), 1251–1256
- ⁹S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1182–1186
- ¹⁰B. M. DeKoven, P. R. Ward, R. E. Weiss, D. J. Christie, R. A. Scholl, W. D. Sproul, F. Tomasel, A. Anders, *Proceedings, Annual Technical Conference – Society of Vacuum Coaters* (2003), 158–165
- ¹¹R. Bandorf, S. Falkenau, K. Schiffmann, H. Gerdes, *Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Vac. Coaters* (2008)
- ¹²J. Alami, P. Eklund, J. M. Andersson, M. Lattemann, E. Wallin, J. Bohlmark, P. Persson, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3434–3438
- ¹³R. Chistyakov, Methods and apparatus for generating strongly-ionized plasmas with ionizational instabilities, US patent 7.095.179 (2006)
- ¹⁴R. Chistyakov, High deposition rate sputtering, US patent 6.896.773 (2005)
- ¹⁵S. Schiller, K. Goedicke, F. Fietzke, O. Zywicki, M. Sjöstrand, B. Ljungberg, V. Alfredsson, T. Hilding, *int. patent appl. WO/1999/024634*
- ¹⁶R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens, T. Leyendecker, M. Feldhege, *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999), 213–218
- ¹⁷A. Schütze, D. T. Quinto, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003), 174–182
- ¹⁸E. Wallin, T. I. Selinder, M. Elfving, U. Helmersson, Deposition of crystalline alumina coatings using reactive high power impulse magnetron sputtering – process and film properties, lecture at 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen (2008)
- ¹⁹T. I. Selinder, E. Coronel, E. Wallin, U. Helmersson, *Int. J. Refract. Met. H.* 27 (2009) 507–512
- ²⁰P. Panjan, M. Čekada, M. Maček, A. Zalar, Low temperature sputter deposited PVD hard coatings, 6th Symposium of European Vacuum Coaters : Anzio (2004) (8 pp)
- ²¹J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, *J. Phys. D* 42 (2009), 015304 (7pp)

VAKUUM BARONA ZOISA (ob dvestoletnici Ilirskih provinc)

Stanislav Južnič

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

POVZETEK

Podane so osnovne smernice napredka vakuumske tehnike, ki jih je Napoleonova oblast prinesla v znanost in izobraževanje Ilirskih provinc. Francoske revolucionarne novosti so spremljale poslednje vzdihljaje v labodjem spevu stoletnega jezuitskega poučevanja fizike in matematike na ljubljanskih višjih filozofskih študijah. Orisane so pomembnejše črtice iz življenja, predavanj in znanstvenega dela ljubljanskih matematično-fizikalnih profesorjev ilirske dobe, predvsem Gunza in Kersnika in njunega učenega prijatelja barona Zoisa. Popisani so njuni ljubljanski učbeniki in drugi didaktični pripomočki. Pojasnjeni so odnosi med vodilnimi izobraženci tedanje Ljubljane skupaj z Nodierjem, Vodnikom in Ž. Zoiso. Nakazane so njihove povezave z raziskovalci vakuuma v prestolnici, tako v nekdanji dunajski z Jurijem Vego kot v novi pariški z Lalandom, Laplaceom, Lagrangeom ali Biotom. Kot pomemben vir podatkov za Zoiso, Gunzo in Kersnikova ljubljanska dejanja in nehanja sta raziskani njuni knjigi in Kersnikove vakuumske naprave v fizikalnem kabinetu.

Posebna pozornost je posvečena novomeški, goriški, tržaški, koprski in zadrski šoli, ki so pod Napoleonom na hitro prešle iz rok redovnikov v laične učilnice. Raziskana je usoda Napoleonove vakuumske dediščine na naših tleh s presenetljivim zaključkom, da restavracija skorajda sploh ni prinesla sprememb, saj so Napoleonovi ljubljanski profesorji eksaktnih ved obdržali svoje katedre tudi pod Metternichom. Meso sta postala posrečena, ne ravno revolucionarna stihata Gunzovega učenca, Jovana Vesela Koseskega: "Spremembe so le kviri, malok' tera obvelja".

Zoisov krog je ključen za razumevanje ilirskih izobražencev Napoleonove dobe. Zois je vakuumski plavž podaril Kersnikovi šolski zbirki. Pozorno so pregledani vsi popisi Zoisove knjižnice. Njegovo branje o vakuumu je primerjano z Valvasorjevim, Erbergovim, Turjačanovim, licejskim in drugimi knjižnicami tedanje dobe. Dokazan je Gruberjev učiteljski vpliv na Zoiso. Izbiro knjig o Boškovičevem, Franklinovem, pa tudi Newtonovem pojmovanju vakuuma. Pri nabavi knjig o vakuumu se kaže vpliv sprva pristnega prijatelja Hacqueta, ki je moral vplivati tudi na naročanje številnih Zoisovih znanstvenih revij. Vodnikovo sodelovanje z Zoiso se zrcali v Zoisovi literaturi, ki je Zoisa in Vodnika vodila pri kovanju slovenskega znanstvenega izrazoslovja. Prvič poleg znanega prodajnega Kornovega NUK-ovega kataloga Zoisovih knjig uporabljamo tudi zgodnejšega Kopitarjevega (1803) na zvečine nevezanih listih, ki ga hrani ARS.

Baron Zois vacuum

ABSTRACT

The main points of Napoleon's government changes at Zois's vacuum science and Kersnik's education in vacuum techniques were put in the limelight. French revolutionary novelties accompanied the last tracts of the Jesuits' centennial education of physics and mathematics at Ljubljana higher philosophical studies. The main points of the life, lectures, and scientific works of the Ljubljana mathematical-physics Professors of Illyrian Provinces are put forward, most of all Gunz, Kersnik, and their learned friend, Zois. The lists of their scientific-didactic vacuum equipment were provided. The relations between the leading literati of those days Ljubljana is given, including Nodier, Vodnik, and Ž. Zois. Their relations with the vacuum researchers of the capital is given, the old one at Vienna including Jurij Vega, and the new one at Paris including Lalande, Laplace, Lagrange, or

Biot. The relevant sources for Gunz's and Kersnik's work at Ljubljana are their mathematical books and Kersnik's vacuum didactic school equipment.

The special attention was put on the schools at Gorica, Trst, Koper, and Zadar. The destiny of Napoleon's scientific ancestry at Slovenian lands was researched with the surprising conclusion that the Restoration brought almost no changes, because the Metternich's regime to support the poetical thoughts of Gunz' student, Jovan Vesel Koseski: "The changes are only damages, just few of them stay".

Zois' circle is the key for understanding of the Illyrian provinces vacuum knowledge of Napoleon's era. Zois' vacuum steel enterprise was compared with Kersnik's note school inventory. All preserved catalogues of the Zois' library were examined with care. Zois' scientific readings were compared with Valvasor's, Erberg's, Auersperg's, Lyceum's, and other libraries of the era. The G. Gruber's lectures influence on Zois' book taste was proved including Zois' passion for Jesuit Bošković, Franklin, and also Newton's science. Zois acquired minerals and books under the influence of his one day close friend, Hacquet. Hacquet also influenced Zois' ordering of the numerous scientific journals dealing with vacuum research. Vodnik's collaboration with Zois is reflected at Zois' literature on vacuum, which helped Zois and Vodnik on their invention of the Slovene Natural Sciences terms. Besides well known Korn's selling catalogue of Zois' books at NUK, the earlier Kopitar's (1803) catalogues at unbound leaves kept at ARS were also used.

1 UVOD

Nekaj manj kot poldrugi milijon prebivalcev Ilirskih provinc je odrezalo Habsburško monarhijo od morja s celinsko zaporo proti Angliji in kopensko povezavo trgovine željne Francije s Turčijo. "Naravno" mejo s kraljevino Italijo so potegnili na Soči, Ilirske province pa so neposredno podredili Parizu, kjer je Napoleon pravkar izumljenim "Ilirom" pripravljaj ukinitve fevdalizma, ki pa se v časovni tiski ni docela posrečila.¹

Izobraževanje v šolah in zunaj njih je sol blagostanja vsakega naroda. Štiriletna Napoleonova zarezja je z Ilirskimi provincami prinesla prevratne spremembe v pouk in znanje zahodnega dela slovenskega naselitvenega območja skupaj s pariškimi novostmi vakuumske tehnike. Kakšnih novosti smo bili pri tem deležni Slovenci in koliko novosti na področju vakuumske tehnike je preživelo restavracijo?

2 KONEC JEZUITSKE PREVLADE V LJUBLJANSKEM RAZISKOVANJU VAKUUMA

Prva bližnja srečanja Slovencev s francoskimi revolucionarnimi vojskami (1797, 1805, 1809) so se skladala s prenehanjem prevladujočega vpliva jezui-

¹ Šumrada, 2007, 76–78.

itov na ljubljansko matematično usmerjeno šolstvo. V letih 1802 in 1803 sta na ljubljanskem liceju zaradi smrti in odselitve zaporedoma nehala predavati nekdanja jezuita, fizik Jernej (Bartolomej) Schaler in matematik Anton Gruber, mlajši brat bolj znanega Gabrijela. Zastavo znanja so od njiju v slovenskih deželah po eni strani prevzeli jezuitski učenci, vzgojeni v duhu Boškovičeve fizike: G. Gruberjeva dijaka Anton Marija Šemerl in Jurij Vega, G. Gruberjev in Jožef pl. Maffeijev zasebni študent baron Žiga Zois, Schalerjev in A. Gruberjev dijak Janez Krstnik Kersnik, A. Gruberjev prijatelj in nasprotnik Napoleona Jožef Kalasanc baron Erberg, z moravske priseljena profesorja Neumann in Hummel ... Redkejši veljaki matematično obarvanega znanja so izšli iz skotističnih, jezuitom nasprotnih tradicij. Med njimi se je izkazal Kastul Weiblov (Caztallus Waibl, ob krstu Janez, * 28. 4. 1741 Novo mesto; 1756/57 OFM Novo mesto; † 25. 10. 1805) frančiškanski dijak Valentin Vodnik, ki je pod Zoisovim vplivom zasnoval slovensko znanstveno izrazoslovje.

Bistveno novost v slovenskem in notranjeavstrijskem prirodoslovnem prostoru, ki se je po nasilnem rušenju protestantskega znanstvenega mostu med Tübingensko univerzo in našimi deželami dvesto let oplojeval predvsem z jezuitskimi idejami, je prinesel Napoleonov priliv tujerodnih laičnih izobražencev, ki so bili dobro podkovani v novodobnih odkritjih vakuumske tehnike. Pred francosko zasedbo so bili tovrstni ptiči dokaj redek pojav na Kranjskem; med njimi je kot zvezda izrazito zažarel Balthasar Hacquet v Idriji in Ljubljani. Konec jezuitskega monopola je

po prenehanju pouka obeh zadnjih nekdanjih jezuitov, Schalerja in A. Gruberja, omogočil razmeroma odprto tekmovalno usposobljenih srednjeevropskih tekmecev za katedre na ljubljanskem liceju. V prvih letih po koncu Schalerjevega in A. Gruberjevega pouka posebnega povpraševanja ni bilo; zato so matematično in fizikalno katedro zapolnjevali provizorično in s tem močno znižali raven pouka na tedaj že domala stoletje stari ljubljanski filozofiji. Tudi Napoleonova oblast sprva ni imela boljših možnosti, zato je kot vodilnega nosilca prirodoslovnih predmetov nastavila Kersnika, ki razen ljubljanskih šol drugih ni imel. Kljub pomanjkljivi izobrazbi, s tem pa bojda predvsem nekoliko nižji znanstveni ravni pouka, se je Kersnik izkazal za nadvse uporabno učno moč, začevši z natančnimi francoskimi inventarji fizikalnega kabineta leta 1811 z vakuumskimi pripomočki za pouk, prek geometrijskega učbenika (1830) pa vse do dobrohotnega očetovskega poučevanja fizike s spodbujanjem slovenskih odgovorov.

3 VAKUUMSKA TEHNIKA ILIRSKIH PROVINC NA CENTRALNIH ŠOLAH V LJUBLJANI (1809–1813)

Laplaceova pariška šola je v prvi polovici 19. stoletja razvijala analizo in diferencialne enačbe predvsem za probleme fizike in vakuumske tehnike, povezane z novimi parnimi stroji. V ljubljanskem liceju so kupili celo Laplaceov *Essai philosophique sur les probabilités* (Paris: Couvran 1819, NUK-30479), ki ima na notranji rdeče marmorirani papirnati



Slika 1: Magdeburški polkrogli, poldrugo stoletje star model v Italijanski gimnaziji Koper



Slika 2: Model parnega stroja (spodaj), poldrugo stoletje star model v Italijanski gimnaziji Koper

platnici s svinčnikom navedenega domnevnega težko čitljivega prvotnega lastnika pod računskimi vajami, na zadnji notranji platnici pa je nemška reklama za prodajo papirja. Ljubljanski, goriški in tržaški matematiki ali fiziki so imeli srečo, da so med Ilirskimi provincami prišli pod neposreden vpliv naprednejših francoskih kolegov in so tako lahko kar pri virih sprejemali številna nova odkritja. Šole v Ilirskih provincah so bile organizirane po francoskih revolucionarnih vzorih *Écoles Centrales* iz jakobinske dobe. Profesorji Ilirskih provinc so se precej manj ozirali na zgleda leta 1795 ustanovljene *École Polytechnique* oziroma *École Normale Supérieure*, ki sta bili organizirani drugače.

Pariške visoke šole so izdajale celo lastne znanstvene revije, od daleč podobne manj odmevnim poznejšim srednješolskim Izvestjem (*Programm, Jahrsberichte*) v deželah nekdanjega Svetega rimskega cesarstva nemške narodnosti. Nekateri člani pariške akademije so se rade volje iznajdljivo izognili dolгим zakasnitvam pri objavljanju v akademskih glasilih tako, da so svoja odkritja priobčili v *Journal de l'École Polytechnique* ali v *Journal de l'École Normale Supérieure*. Žal je morda prav uspešna uporabna matematika Laplaceove šole zbrana okoli "akademije" d'Arcueil v predmestju Pariza povzročila zaostajanje pariških matematikov po Cauchyju z izjemo Cauchyjevega učenca Hermita in polbrata francoskega predsednika republike, Poincaréja. Podobno se je zgodilo Angležem, ki so, pretirano zaverovani v Newtonov genij, zaostali za razvojem celinske matematike Leibniza in Bernoullija. A to so že druge, predmarčne zgodbe.

V Napoleonovih Ilirskih provincah so med letoma 1809 in 1813 le v Ljubljani nadgradili dotedanji visokošolski študij filozofije; čeprav so Goričani imeli celo nekoliko starejše filozofske študije, njihovim šolnikom sekira ni tako padla v med kot ljubljanskim tekmečem. Jožef II. je med letoma 1785 in 1788 ukinil filozofski študij v Ljubljani zato, da bi sprostil odhajanje bodočih kranjskih učenjakov v večja češka in avstrijska deželna znanstvena središča; Napoleon pa je višje študije v Ljubljani med letoma 1810 in 1813 razvil zato, da bi takšen odliv možganov preprečil. Habsburžanom je ljubljanski Licej povzročal neprijetnosti, saj ob centralizaciji državne uprave konec 18. stoletja cesar Jožef ni mogel dovolj natančno spremljati morebitnih svobodomiselnih tokov na odročnih šolah, ko jih ni več vodil leta 1773 razpuščen jezuitski red. Napoleon si s takimi marnjami, seveda, ni več belil glave.

Francozi so ustanovili univerzitetne študije v ljubljanskem središču Ilirskih provinc v skladu s

šolsko politiko svojega imperija. Zanimivo je, da Napoleonovi uradniki ravno za matematiko in kemijo niso zlahka našli stalnih domačih predavateljev. Kaže, da je bil prav na prirodoslovnem področju, povezanem z raziskovanjem vakuumu, najmočnejši odliv izobražencev v znanstveno bolj razvite habsburške dežele, čeprav je prav od tam, namreč iz zlate Prage, Napoleonova Ljubljana dobila izvrstnega matematika, Gunza.

Tri leta obstoja visokih šol v Ljubljani kot osrednje izobraževalne ustanove Ilirskih provinc so vsekakor vzpodbujala poznejše zahteve po univerzi v Ljubljani. Sen o domači univerzi so po marčni revoluciji zapisali v skupni prapor izobražencev dežel poseljenih s Slovenci. Z morebitno izjemo Gunza ali Ž. Zoisa pa ne gre kratki dobi Ilirskih provinc pripisovati pomembnejših znanstvenih dosežkov, saj je bilo šolstvo v Ilirskih provincah vseskozi v gmotnih zagatah.

Leta 1810/11 na dveletnih oziroma triletnih (Ljubljana) gimnazijah Ilirskih provinc niso učili fizike oziroma naravoslovja. Tudi na kolegijih med letoma 1811 in 1813 in na petletnem liceju v Ljubljani ni bilo pouka naravoslovja. Na srednji stopnji so tako predavali fiziko v okviru naravoslovja le leta 1810/11 na licejih v Trstu (z astronomijo vred), Kopru in Gorici.

V delu ilirskih provinc, poseljenem s Slovenci, je fiziko predaval le Kersnik v prvih letnikih vseh petih fakultet Centralne šole v Ljubljani leta 1810/11 po Neumannovem učbeniku v latinskem jeziku; Neumann je bil Kersnikov učitelj in predhodnik na isti ljubljanski katedri, tako da je bila izbira njegovega učbenika dokaj neizogibna. Neumann z Moravske je sedemindvajsetleten postal dne 21. 7. 1801 profesor ljubljanske gimnazije in tam ostal do odhoda iz Ljubljane. Poleg pouka v gramatikalnih razredih je 16. 2. 1802 postal suplent za grščino. 3. 3. 1803 je zamenjal obolelega Schalerja in postal 31. 10. 1803 na ljubljanskem liceju prvi redni profesor fizike, ki ni bil nikoli jezuit. 12. 9. 1806 je Neumann skupaj z direktorjem ljubljanskih filozofskih študij F. Wildom podpisal potrdilo o opravljenem izpitu iz grške filologije za študenta Jurija Pauška.

Jeseni 1806 je Neumann odšel na univerzo v Gradec in tam od leta 1812 poučeval astronomijo na Joanneumu. Drugače kot pred njim Ambschell je najprej objavil latinski učbenik fizike v Gradcu v letih od 1808 do 1812; učbenik je desetletje pozneje dal prevesti v nemščino. Prevod je objavil v gotici in ga posvetil Josefu baronu Stifftu. Pesem je posvetil svojemu direktorju na Politehniki, Prechtlu.²

Prvi del nemškega prevoda je obsegal 560 strani v 522 poglavjih, na koncu pa je dodal še dvanajst tabel

² Neumann, 1820, 1: XIII.

bakrorezov z 270 manjšimi slikami. Daljši drugi del učbenika ima 722 strani. Na straneh 723–783 je dal natisniti kazalo za obe knjigi, ki sta sicer že imeli vsaka zase kazali na začetku. Po petih straneh popisa napak je objavil petnajst bakrorezov s kar 372 slikami; gotovo prava paša za oči pridnih študentov. Na predzadnji sliki 371 je narisanih šest različnih oblik snežink v duhu prav tedaj nastajajoče mineralogije, ki sta jo pomagala utemeljiti tudi naša Gruber in Hacquet. Latinski NUK-ov izvod Neumanovega učbenika je danes izgubljen, nemški prevod pa je bil nekoč Zoisov z ojačenim usnjenim hrptom kartonastih platnic, s trikotnimi usnjenimi robovi platnic in rdeče marmoriranimi notranjimi platnicami.

Neumann je narisal komet (tab III), Tychove sistem (tab IV, fig 47), zelo posrečeno vakuumsko črpalko,³ leydensko steklenico kot akumulator elektrike (tab VIII, fig 171), kapilarnost (tab IX, X), kristalne oblike (tab XI, XII). Skice v drugi knjigi je posvetil zvoku (tab I, II), teleskopu z mikrometrom za merjenje sukanja polarizacijske ravnine (tab III), parnemu stroju (tab V), očesu (tab VI), geometrijski optiki (tab VII), dvolomnim kristalom (tab IX), lomu in očesu (tab X), mikroskopu (tab XI), leydenski steklenici (tab XII), vakuumskim črpalkam, mavrici in snežinkam. Med latinskimi učbeniki je v začetku drugega zvezka priporočal Newtonove *Principe*, 's Gravesanda, Ch. Wolffa, Musschenbroekove *Institutiones* (1748) ali *Introductio ad philosophiam* (1762),⁴ ne pa Boškovića, čeprav je njegovo dinamično teorijo točkastih teles opisal kot zadnjo med dinamikami in zato najbolj merodajno.⁵

Med novimi nemškimi učbeniki, tiskanimi po letu 1790, je hvalil Imhoffa, ki so ga uporabljali tudi novomeški frančiškani. Med novimi latinskimi učbeniki je poleg svojega hvalil še Ambshllovo in Döttlerjevo delo.⁶ Med tujimi izdajami je priporočil Biota, Cavalla, Th. Younga, Playfaira in Giuseppeja Saveria Polija, ki ga je bral tudi Zois. Med enciklopedijami je rad videl Gehlerjevo, med časopisi in glasili znanstvenih družb pa domala vse. Med zgodovinarji fizike je hvalil Fischerja in Gilberta,⁷ med specializiranimi deli pa Priestleyjevi optiko in elektriko, Pfaffa, Bohenbergerja ter Brandesa iz leta 1820. Zanimali so ga Beccarijevi poskusi s fosforescenco živali in

rastlin,⁸ prav tako pa bolonjski kamen in Kantonov fosfor.⁹ Predstavil je Newtonovo emanacijsko teorijo svetlobe in nasprotni Eulerjev vibracijski sistem, prav tako pa dinamični inercialni vibracijskega sistema Huygensa in Descartesa;¹⁰ vendar Neuman ni povedal, s katero inercialno drži. Zanimal ga je fotometer¹¹ ob Newtonovih barvah na prizmi,¹² ki pa jim je pritaknil tudi Goethejevo kritiko.¹³

Leta 1842 je Neumann ponatisnil prvi del svojega učbenika. Leta 1815 je Neumann zapustil Gradec in je bil od leta 1816 do upokojitve leta 1844 profesor fizike in tajnik politehnike na Dunaju; danes ima v bližini Politehnike pod stolpom zvonika ob cerkvi vzdano spominsko ploščo. Leta 1819 je v prvem letniku Izvestij politehniškega instituta objavil razpravo o Breguetovem kovinskem termometru.¹⁴ Breguet je bil urar mornarice v Parizu, član pariške akademije in biroja dolžin. Položaje je zapustil nečaku, ki je bil prav tako sloviti urar, v prostem času pa je meril hitrosti svetlobe in zvoka v različnih snoveh.

Starejši Breguet ni slovel samo po urah; dve leti pred Neumannovo razpravo je objavil raziskovanja meritev temperature z opazovanjem raztezanja kovine. Breguet je uporabil napeto vzmet, ki se je daljšala med segrevanjem. Na dno je postavil iglo za odčitavanje temperature, seveda pa je skalo postavil empirično. Še v poznem 19. stoletju so Breguetov termometer uporabljali v šolah; leta 1900, skoraj stoletje po Neumannovem opisu, je podjetje *James W. Queen & Co.* iz Filadelfije prodajalo Breguetove termometre po 25 dolarjev.

Ob Breguetu je Neumann iznajdbo kovinskih termometrov pripisal še Hollmannu, rednemu profesorju filozofije na univerzi v Göttingenu in direktorju tamkajšnje znanstvene družbe. Hollmann se je resda ukvarjal predvsem z barometri, vendar je ob njih rad sestavljal tudi termometre.

Po preselitvi v Gradec je Neumann v letih 1808–1812 tam objavil učbenik *Compendaria physica instituto* v treh delih. Neumannov graški učbenik so takoj po natisu nabavili tudi v Ljubljani. Pod številko 17 je bil zapisan v Suplementumu (brez letnice) Wildovega popisa licejske knjižnice iz let 1789–1809.

Med letoma 1811–1813 je imela Akademija v Ljubljani posebno enoletno filozofsko fakulteto. Tam

³ Neumann, 1820, 1: tab VIII, fig. 164.

⁴ Neumann, 1820, 2: tab XIII, fig. 298, 323; tab XV, fig. 357 in 371; VII.

⁵ Neumann, 1820, 1: 27.

⁶ Neumann, 1820, 2: IX.

⁷ Neumann, 1820, 2: X, XI, XIII.

⁸ Neumann, 1820, 2: 205.

⁹ Neumann, 1820, 2: 206.

¹⁰ Neumann, 1820, 2: 207–209.

¹¹ Neumann, 1820, 2: 218.

¹² Neumann, 1820, 2: 218.

¹³ Neumann, 1820, 2: 324.

¹⁴ Ciperle, Ljubljanska gimnazija, 119; Pogendorff, Biographisch-Literarisches, 2: 274–275.

je Kersnik predaval fiziko v francoskem jeziku najprej dvainsedemdesetim, naslednje leto pa sedemdesetim študentom. Leta 1812/13 so nekateri slušatelji filozofije opravljali tudi izpite iz kozmografije.

4 ŽID GUNZ – LJUBLJANSKI ZNANSTVENI AS

Nove francoske šolske oblasti so katedro za matematiko po Jenkovi ostavki in kratkem Kersnikovem nadomeščanju zaupali Jenkovemu prijatelju Samuelu Gunzu (Leopold Gientz, Guentz, * 1782/85 Praga). Odprtost ljubljanskih kateder ni prišla docela do izraza pred Napoleonovo zasedbo, ki je Ljubljano nenadoma prebudila iz stoletnega dremeža kot sedež Ilirskih provinc in središče šolstva z domala univerzitetno stopnjo. Sprememba je v dotlej zaspano zakotno mesto vendarle privabila v francoskih znanstvenih novotarijah izobražene profesorje, kot sta bila Zelli in predvsem Gunz. Gunz je bil ljubljanski profesor osnovne (elementarne) in uporabne matematike med jesenjo 1810 in letom 1819,¹⁵ občasno pa so za pouk osnov zaposlili pomočnika. Gunz je med ljubljanske srajce prišel z matematične katedre v Gorici; tam je prav tako pustil svoj pečat, ki sta ga po matematični plati pozneje nadgradila nekoliko mlajša Močnik in A. Cauchy. Med letoma 1812 in 1813 je goriški županski stolček grel Francišek Janez Neri de Maffei (* 23. 11. 1738 Vipava; † 8. 1. 1826 Duomo v Gorici), brat nekdanjega ljubljanskega profesorja matematike in Zoisovega zasebnega učitelja, Jožefa Jakoba Liberatusa Maffeia pl. Glattforta.

Charles Nodier je kar dvakrat omenil Gunza ob naštevanju uveljavljenih ilirskih znanstvenikov. Prvič je priimek svojega židovskega znanca zapisal kot Günz dne 1. 2. 1815 v članku za *Journal des Débats*, drugič pa kot Gienz v članku *Laybach*, objavljenem 15. 1. 1821 v *La Quotidienne*; v obeh spisih je poudaril Gunzovo članstvo v Kranjski kmetijski družbi, zanimanje za slovenski jezik s slovnico vred, navdušenje nad poezijo in naravoslovjem. Nodier je Gunza hvalil kot leksikografa in slovničarja, ne da bi omenil njegov poklic matematika. Nodier je v svojih člankih s pridom uporabljal Hacquetovo etnografsko delo v Bretonovem francoskem prevodu, med zaslužnimi "ilirskimi" znanstveniki pa je naštel Boškovića, Boškovićevega prijatelja Benedikta Stayja, Raymunda Cunicha, Brna (Bernarda) Zamagno, ki je objavil latinske stihe o vakuumskem letalu jezuita Lane Terzija iz Brescie, in druge Dubrovčane z Dalmatinci vred.¹⁶

Samuel Gunz je bil sin rabina Simona Gunza, učitelja matematike in trgovskega računstva v Pragi. Tako se je že v domači praški hiši naučil skrivnosti

števil. Razmere na Kranjskem so bile praškim Gunzom znane iz pripovedovanja Tobije Gruberja, brata ljubljanskih profesorjev Gabrijela in Antona, ki je bil Gunzom blizu po svojem praškem matematično-fizikalnem raziskovanju.

Samuel Gunz je na ljubljanski akademiji začel pouk leta 1809/10 za devet slušateljev matematike v drugem letniku francoskih centralnih šol v Ljubljani. Ljubljanska francoska višja šola je imela v prvem letu obstoja okoli 300 študentov. Novinci so bili povprečno stari od osemnajst do devetnajst let, kar je bilo okoli leto več kot drugod po Evropi. Vzrok morda ni bil le v pomanjkljivem predznanju kranjskih fantov, temveč predvsem v neurejenosti nadaljevalnih šol v tistih prevratnih časih.

Po pravilniku, ki ga je dne 1. 8. 1810 podpisal nekdanji kandidat za ljubljanskega profesorja matematike in nato direktor liceja v Zadru, generalni inšpektor javnega šolstva Rafael Zelli, bodoči zdravniki, kirurgi, farmacevti, bogoslovci in pravniki v Ljubljani niso poslušali matematike; inženirji in arhitekti so si matematična predavanja privoščili v drugem, tretjem ter zadnjem četrtem letniku. Leta 1810/11 je Gunz poučeval teoretično matematiko in praktično geometrijo pet študentom prvega letnika in osem slušateljem drugega letnika fakultete za inženirje in arhitekte. Govoril je v latinskem jeziku. Matematiko so leta 1811/12 poučevali v tretjem in četrtem letniku, kjer je pouk prevzel Kalister z uporabo dotedanjega habsburškega učbenika. Gunz je v petem letniku razlagal neobvezno matematiko le petim od sedemdesetih študentov; uporabljal je svoje lastne zapiske, bržkone tiste, ki jih je čez nekaj let objavil kot knjigo. Tako sta si Kalister in Gunz matematični pouk delila po starodavnem kopitu; Kalister je razlagal uvodna poglavja, Gunz pa uporabo višje matematike, ki pa ni bila več omejena le na astronomijo.

Leta 1811/12 je Gunz inženirje in arhitekte popeljal v skrivnosti transcendentalne in "posebne" matematike. Devet (sic!) slušateljev matematike iz lanskoletnega drugega letnika je podučil o trigonometriji, uporabi algebre v geometriji, diferencialnem in integralnem računu. Gunz je svoje študente ocenil celo iz vedenja, kar se za sodobno univerzo seveda sliši nekoliko nenavadno. Vendar so bili tistikrat drugi časi in vzorno vedenje je bilo lahko celo plod političnih "pravih" prepričanj. Gunzovi dijaki bi naslednje leto 1812/13 lahko diplomirali, vendar je Gunz tedaj prenehal predavanja. Dne 13. 7. 1813 je imel izpite iz matematike, ki pa niso bili obvezni. Gunzovi študentje so si želeli študirati na Politehniki v Parizu; žal je

¹⁵ ZAL, fond 1., enota 53.

¹⁶ Dahan, 2006, 267, 272, 274–275; Maixner, 1960, 26, 37, 65, 66, 103, 105.

Napoleonov polom v goreči Moskvi bržkone pokopal njihove upe na Elizejske poljane. Nove/stare habsburške tirnice so Gunzove dijaki raje usmerjale na Dunaj, čeprav so morali "puščati trebuh zunaj" zaradi navijanja cen v prestolnici ob bregovih Donave. Med Gunzovimi študenti so se izkazali Čop, Jovan Vesel Koseski in France Prešeren;¹⁷ tako Čopu kot Koseskemu je Gunz kot dobrohoten učitelj pozneje pomagal do služb s priporočiloma na Dunaj.

Leta 1815 je Gunz v Ljubljani objavil knjigo o vzporednih premicah po teorijah Švicarja Louisa Bertranda¹⁸ in Johannesa Schulza (* 1739) z omembo Schenkla. Bertrand je Eulerjeva odkritja priredil za trigonometrijo; s svojimi številnimi knjigami je vplival na Lacroixa, ob geometriji pa je opisoval tudi njeno zgodovino. Gunz je svoje delo na šestinšestdesetih straneh z dvema skicama takoj po Napoleonovem padcu decembra 1814 posvetil svojemu "dragemu prijatelju" ljubljanskemu predhodniku Jenku, tedaj profesorju matematike in tehnologije na Joanneumu v Gradcu. Uvod v knjigo je podpisal decembra 1814 takoj po prestopu v katoliško vero, ko je bil Napoleon po 4. 5. 1814 resda na Elbi, a bo po Evropi orožje še rožljalo po Napoleonovih stotih dneh med 20. 3. 1815 in Waterloojem 18. 6. 1815. Knjigo je razdelil na čisto matematiko z osnovami teorije vzporednic¹⁹ in tehniško matematiko z opisom mestnih ur v stolpih.²⁰ Narisal je dve strani polni slik: prvo z vzporednicami, drugo z žagastimi lomljenimi črtami.

Urno je opozoril na težave teorije vzporednic,²¹ ki so nekaj let pozneje res pripeljale do neevklidske geometrije pri Rusu Lobačevskem in Madžaru Bolyaiju. V drugem dodatku je opisal Legendrovo teorijo,²² v tretjem Bertrandovo izpeljavo Legendrovih *Eléments de Geometrie* (1810)²³ in v četrtem Schulzovo teorijo;²⁴ Schulz je sicer objavljal tudi o temeljih infinitezimalnega računa. Na koncu je Gunz dodal še J. P. Neumannov opis sončnih ur v stolpih z opisom umetnin Josepha Geista in astronomskih ur na nihalo.

Prvi nejezuitski ljubljanski profesor fizike, Neumann, je bil tisti čas profesor fizike v Gradcu, Gunz pa je bil z njim očitno v podobno tesnih stikih kot z Jenkom. Neumann je bil dejansko soavtor Gunzove knjige o vzporednicah, saj se je samostojno podpisal pod konec razprave s strani 59–66.

Glede na obravnavo pravkar izdanih pariških raziskav je bila Gunzova knjiga zelo sodobna. Sklenil jo je z dvema tabelama; v vsako je narisal po šest enostavnih geometrijskih skic, na katere se je skliceval med tekstom. Gunzov prvenec je prišel v licejsko knjižnico z nakupom Zoisih knjižnih zakladov²⁵ skupaj z Neumannovim latinskim učbenikom,²⁶ kar kaže očitno povezavo med ljubljanskimi veljaki.

Gunz je predaval latinsko po učbenikih Sylvestra François Lacroixa (* 1765; † 1843) o infinitezimalnem računu; zato je za potrebe svojega pouka v Ljubljani nabavil predvsem Lacroixova učbenika matematike. Obeh knjig ni ne v F. Wildovem ne v Zoisovem popisu; na Liceju so jih očitno nabavili pozneje. Prva izdaja Diferencialnega in integralnega računa Lacroixa je bila natisnjena leta 1797 v dveh delih. Postala je učbenik *École Polytechnique*, ki so ga uporabljale cele generacije. Druga izdaja je bila natisnjena leta 1806, ko je izšel tudi angleški prevod. Lacroix je med letoma 1788 in 1793 predaval na topničarski šoli v Besancionu, kjer je prijateljeval z Nodierjevim mentorjem Girodom de Chantransom. Lacroix je vpeljal izraz "analitična geometrija", v času Ilirskih provinc pa je predaval na Sorbonni. Leta 1799 je postal član Instituta; največ je dosegel v teoriji verjetnosti in matematični analizi; predvsem pa se je izkazal s številnimi uspešnimi učbeniki.

Po Napoleonovem porazu je tujerodni Žid Gunz pričakoval težave v beli Ljubljani. V pomoč so mu na obnovljeni licej nastavili še profesorja matematike, A. Wolfa (Volf), namesto Kalistra. Dne 11. 9. 1814 se je Gunz dal prekrstiti za Leopolda v ljubljanski stolnici, "Šentklavžu". Brez krščanske vere se je počutil nekoliko odrinjenega v kranjski visoki družbi, zato se mu je prehod v katolištvo dozdeval nadvse obetaven, dal pa se je voditi tudi lastnemu verskemu nagibu. Prehod je dovolj natančno načrtoval kot pomemben družabni dogodek. Obred je vodil Jurij Miklavčič ob splošnem zanimanju vernikov od blizu in daleč. Gunzova botra sta bila profesor cerkvenega prava in zgodovine cerkve v Ljubljani Jurij (Georg) Dolinar (* 19. 4. 1764 Vovče v Poljanski dolini; † 21. 10. 1858 Ljubljana) in svetnik deželnega sodišča, Anton Gogala (* okoli 1789 Lesce pri Bledu; 1835 pl. Leesthal; † 9. 10. 1841 Trst). Okrajni komisar pri štajerskem gospodstvu Hensberg, Gogala, se je prostovoljno kot stotnik

¹⁷ Dahan, 2006, 271.

¹⁸ Pomotoma naveden z imenom grofa Henrija Gatiena Betranda, generalnega guvernerja Ilirskih provinc od aprila 1811 do 1812 (Dahan, 2006, 272).

¹⁹ Gunz, 1815, 1–58.

²⁰ Gunz, 1815, 59–60.

²¹ Gunz, 1815, 20.

²² Gunz, 1815, 33.

²³ Gunz, 1815, 47.

²⁴ Gunz, 1815, 55–58.

²⁵ Z, str. 144.

²⁶ *Compendiaria Physica*. Graecii: Ferstl (NUK-8215).

brambovcev bojeval proti Francozom; kljub temu je postal ljubljanski sodnik tribunala prve instance Ilirskih provinc. Gogalov starejši polbrat, Jožef Balant (Walland, * 28. 1. 1763 Nova vas pri Radovljici; 8. 3. 1818 goriški škof; 3. 8. 1830 goriški nadškof; † 11. 5. 1834), je služil Francozom kot ravnatelj akademije v Ljubljani; bil je ena najvplivnejših cerkvenih oseb in gotovo pomemben jeziček na tehtnici Gunzove spreobrnitve. Graški študent Dolinar je bil varovanec profesorja fizike Leopoda Biwalda, nekdanjega ljubljanskega profesorja; med letoma 1810 in 1813 je svetni profesor Dolinar v Ljubljani predaval rimsko pravo in Code Napoléon.²⁷

Prekrščen Gunz je bil leta 1814 in 1815 proviziorni profesor matematike na obnovljenem ljubljanskem liceju, nato pa je prevzel katedro za stalno. Leta 1819 je zapustil belo Ljubljano in postal profesor višje matematike na liceju v Linzu. Njegov novi linški položaj ni bil višji od ljubljanskega, čeprav je bil sam kraj pomembnejši. Odhod Gunza je moral biti dovolj nepričakovan za ljubljanske šolske oblasti, ki so ga dolgo časa lahko nadomeščale le s Kersnikom.

5 KERSNIK IN ZOISOV MODEL VAKUUMSKEGA PLAVŽA

Janez Krstnik Kersnik (* 26. 3. 1783 Moste pri Žirovnici na Gorenjskem; † 24. 6. 1850 Ljubljana) se je na ljubljanskih višjih študijih najprej izkazal s predavanji fizike. Premožni oče ga je vzredil z dohodki kmetije, mlina in žage, Slovencem pa je slavo zapel predvsem vnuk Janeza Kersnika, pisatelj Janko Kersnik.

Kersnik je dobro obvladal francoščino, kar je bila tisti čas velika prednost za profesorja v Ilirskih provincah. Leta 1809/10 je predaval v francoščini na Centralnih šolah v Ljubljani, leta 1811 pa je popisal eksperimentalne naprave v kemijskem in fizikalnem kabinetu Centralnih šol v francoskem jeziku; pri tem je zagrešil nekaj manjših pravopisnih napak. Popis kaže, da je Kersnik svojim dijakom v resnici imel kaj pokazati, saj mu ni manjkalo niti najnovejših učnih pripomočkov.

Kersnik je kot prvo napravo v kemijskem kabinetu naštel navpično pnevmatsko napravo oziroma vakuumsko črpalko, kot drugo pa Ž. Zoisov izum plavža (jeklarne) s puhalnikom in pripadajočimi premičnimi oporami.²⁸ Videti je, kot da bi Zois svojo domislino, utemeljeno na tedanjem razvoju vakuumskega parnega stroja, odstopil ljubljanski šoli za Kersnikovo demonstracijo tehniško nadarjenim dijakom.

Kersnik je imel še dva meha s tablo in svetilkami, dva termometra s kovinskimi merili, tehtnico z utežmi iz medi, manjšo in večjo tehtnico, baterijo z voltno celico, dva aerometra, veliki meh z dolgo bakreno cevjo, bakreno pnevmatsko kad (za vakuumske poskuse) in srebrno svetilko z vsemi potrebščinami.

V oddelku za hidrostatiko je vestni Kersnik hranil dve cevki, povezani s tretjo (vezne posode), votel valj iz stekla in medi. Ob njih je spravil deloma uokvirjen prisekan stožec, podolgovato pozlačeno veliko vazo, dunajske prostorninske mere iz medi, dvojni vodometa, kubični palec kot votlo mero, zbirko vseh enostavnih hidrostatičnih naprav, več steklenih zvoncev. Za vakuumske poskuse je zbral stekleno votlo kroglo za odpiranje, magdeburški polkrogli za dokaz vakuuma, votlo bakreno kroglo na odpiranje, tri zelo majhne ventile, tri valje iz medi s sesalko in črpalko, Heronov vodometa z vrtljivim curkom, pnevmatsko napravo (vakuumsko črpalko, podobno tisti popisani na prvem mestu), barometer, presihajoči vodometa, dvojni vodometa in kartezijanski plavač, ki ga je B. F. Erberg nabavil že za ljubljanske jezuite leta 1755.

Kersnik je zelo izboljšal svojo zbirko leta 1811, ko je nabavil prenosno Voltovo cink-zlato baterijo, optično opazovalnico lebdenja peres, higrometer s termometrom in pnevmatski vžigalnik. Zgodaj istega leta je glavni guverner Ilirskih provinc, vojvoda in



Slika 3: Kersnikov portret (darilo Kersnikovega prapravnika)

²⁷ Glonar, 1925, 142.

²⁸ Valenčič, Faninger, Gspan-Prašelj, 1991, 832.

dubrovniški maršal Auguste-Frédéric-Louis Viesse de Marmont (* 1774; † 1852), ob svojem odhodu iz Ljubljane podaril Kersnikovemu kabinetu ljubljanskih Centralnih šol svoj obsežen laboratorij z natančno analitično tehniko, Voltovo baterijo pri napetosti 100 V (morda tisto, ki jo je popisal Kersnik), galvansko baterijo s stotimi elementi baker-cink, destilacijski aparat, gazometer, audiometer, peč za žarenje, plinske grelce za visoke temperature, devetinštirideset retort, dvanajst Woulfejevih steklenic, devetnajst lijakov, dve muflovki, štirinajst posod, termometre, aerometre, steklene, kovinske in porcelanaste cevi, več sto bučk, dvesto kozarcev, porcelanske lončke za žarenje, železna in lesena stojala, pincete in žlice.²⁹ Marmont se je očitno veliko naučil od svojega zasebnega učitelja kemije, Zellija; gotovo je rad zamešal kakšen zvarek kar doma. Marmont je dne 16. 11. 1809 prispel v Ljubljano kot generalni guverner Ilirskih provinc, v začetku leta 1811 pa se je vrnil v Pariz.³⁰

6 ZNANOST ZUNAJ SREDIŠČA ILIRSKIH PROVINC: NOVO MESTO, GORICA, TRST, KOPER, ZADAR

Bolj kot učbenik dobrohotnega, a manj učenega Kersnika se je vpliv matematika Gunza razširil čez vso Kranjsko; matematični učbenik njegovega očeta Simona Gunza (* 1743; † 11. 1. 1824) je postal temelj pouka celo v Novem mestu, kjer se Francozi niso povsem odrekli frančiškanski pomoči. Novomeški frančiškani so svoje gojence, med njimi Vodnika, učili v dveh filozofskih letnikih. Po prekinitvi med jožefinskimi reformami so vse do marčne revolucije (1848) svoje dijake znova poučevali v dveh filozofskih letnikih; laikov vanje niso hoteli sprejemati, ker meščani niso hoteli prispevati del stroškov.³¹

Ob jezuitskih delih so novomeški frančiškani uporabljali tudi avguštinska, med njimi predvsem knjigo sina bavarskega čevljarja Maximusa von Imhofa (* 1758; † 1817), ki je med letoma 1786 in 1791 poučeval matematiko in filozofijo v Münchenski samostanski šoli. Leta 1790 je postal član in deset let pozneje direktor fizikalnega razreda Münchenske akademije, leta 1790 pa profesor fizike in matematike na liceju volilnega kneza. Dve desetletji je vodil postavitev strel vodov na Bavarskem in o njih priobčil več knjig. Maximus Imhof (* 1758; avguštinec; † 1817) je bil redni profesor fizike, matematike in ekonomije na Münchenskem liceju, kot je navedel v latinskem



Slika 4: Hvalnica Kersnikovih študentov (darilo Janeza Šumrade)

učbeniku *Institutiones physicae* (1797). Navedel je Boyleove in Hauksbeejeve vakuumске poskuse³² upoštevajoč tako privlačno silo kot odboj.³³ Podrobno je poročal o Lavoisierjevem in Crawfordovem sporu teorije gorenja proti flogistonu z odkritjem fosforja vred;³⁴ prav tako pa o sporu glede elektrike Nolleta in Symmerja proti Franklinu.³⁵ Kljub omembam Franklina, Gravesanda in Musschenbroeka pa se je kot hudič križa izogibal vsaki omembi Boškovića.

Seveda mimo novomeških frančiškanov niso šle niti flogistonske Stahlove ideje, ki so prevladovale vse do Lavoisierjevih dni; zato so Novomeščani kupili vsaj štiri Stahlove knjige in tri med njimi shranili v omari z medicinskimi deli. Izumitelj teorije flogistona, Georg Ernest Stahl iz Jene, se je izkazal kot kemik, zdravnik in univerzitetni profesor v Halleju, dokler ni postal dvorni zdravnik in svetnik pruskega kralja; Stahlove knjige je s pridom bral tudi Zois.

²⁹ Zelli, 1811; Jozelj, 1992, 43.

³⁰ Boudon, 2006, 226, 231.

³¹ Vrhovec, 1891, 269.

³² Imhof, 1797, 24, 174.

³³ Imhof, 1797, 36.

³⁴ Imhof, 1797, 108, 158–159, 168.

³⁵ Imhof, 1797, 264.

Preglednica 1: Knjige o vakuumskih in drugih sodobnih tehnikah novomeških frančiškanov³⁶ od kartezijanskih učbenikov do prvih slovenskih del

Pisec	Naslov, kraj: izdajatelj	Leto, jezik
Wolff, Christian	<i>Mathematischen Wissenschaften</i> . Frankfurt: Renger	1701 N
Wolff, Christian	<i>Wirkungen der Natur = Physica</i> . Halle: Renger	1746 N
Descartes	<i>Physica et metaphysica</i> . Amstelodami: Blaeu	1704 N
Tarvisini (Giacomo Placentini, * 1672; † 1762)	<i>De barometro dissertationes duae Jacobi Placentini d. Tarvisini: quarum prima continent examen hypothesis D.G. Christoph. Schelhameri, altera interpretatione Leibintian(a)e: adiectis aliis circa motus barometri coniecturis</i> . Patavii: Conzatti.	1711 L
Moret, Théodore	<i>Tractatus physico-mathematicus de aestu maris</i> . Viennae: Voigt	1719 L
Breckerfeld, Franc	<i>De horologia solaris et fixa</i> . Graecii: Widmanstad	1726 L
Stahl, Georg Ernst	<i>Experimenta, observationes, aniniadversiones... chymicae et physicae</i> . Berolini: Hande	1731 L
Stahl, Georg Ernst	<i>Opusculum chymico physicum</i> . Halle	1715 L
Stahl, Georg Ernst	<i>Collegium practicum</i> . Nürnberg	1729 L
Stahl, Georg Ernst	<i>Collegium practicum</i> . Leipzig (nemški prevod: Storch, Johann alias Pelargus, Hudericus)	1745 N
Lechner, Johan Baptist	<i>De arte Arithmeticae (Facilima artis arithmeticae methodus: das ist: Sehr leichter Unterricht und Lehr-Art der höchst-nothwendigen und nutzbarsten Rechen-Kunst)</i> . Augsburg: Wolff	1733 L
Hoffmann, Friderich	<i>Dissertationes physico-medico-chymicae</i> . Venetiis: Balleon (FSNM; FSLJ l. 1737).	1737, 1738, 1732?
Lanzoni, Joseph (* 1663; † 1738)	<i>Opera omnia medico-physica et philologica</i> . Lausane: Bosquet	1738
Keill, John	<i>Physica et astronomia Vol 1</i> . Mediolani: Aonelli (NUK-7919 ima izdajo Institutones astronomiques iz leta 1746)	1742 L
Hederich, Benjamin (1675; † 1748)	<i>Mathematische Wissenschaften (M. Benjamin Hederichs rect. Schol. Hayn. Anleitung zu den fürnehmsten Mathematische Wissenschaften: benanntlich der Arithmetica, Geometrie, Architectura militari, Architectura civili, der Astronomie und Gnomonica, so fern solche einem politen Menschen, insonferheit aber denen, so die Studia zu prosequiren Gedencken, nützlich und nöthig</i> . Wittenberg: Samuel Gottfried Zimmerman.	1744 N
Musschenbroek	<i>Elementa physicae. Vol 1</i> . Venetiis: Recurti	1745 L
Brixianus, Fortunatus OFM	<i>Philosophia... Mechanica III. Vol 3</i> . Brixiae: Rizzardi	1745-1747 L
Brixianus, Fortunatus	<i>Philosophia... Mechanica II dela. Vol 1</i> . Brixiae: Rizzardi	1751-1752 L
Redlhamer, Joseph SJ	<i>Physica generalis</i> . Viennae: Trattner	1754
	<i>Abhandlungen med.-chym.-chir.-anatomica-botanica. Kays. Natur. Akadem. Nürnberg</i> . Nürnberg (Kaiserlich-Leopoldinisch-Carolinische Deutsche Akademie der Naturforscher)	1757-1762
Desing, Anselm	<i>Replica Pri Clarissimo viro Abrahamo Gotthelff Kaestnero Matth. P.P.E. Acadd. Regg. Sc. Suec. & Pruss. Institut. Bonon. Sac. Reg. Sc. Gott. Membro, Super Methodo Wolffiana scientifica aut mathematica</i> . Augustae: Gastl	1754 L
Biwald, Leopold SJ	<i>De Studii physici natura vol. 1</i> . Graecii: Widmanstad	1767 L
Biwald, Leopold	<i>Institutiones physicae. Vol. 1</i> . Graecii: Lechner	1774 L
Weibl, Castul OFM	<i>Physica generalis. II. Vol. 1. Rokopis</i>	1772 L
Weibl, Castul OFM	<i>Physica particularis. II. Vol. 1. Rokopis</i>	1772? L
Zallinger, Joann Batista (* 1735; SJ; † 1813)	<i>De viribus materiae Dissertatio physica</i> . Graecii: Widmanstad. ... 1771. <i>propugnaret Jos. Liber baron de Sternbach. Oeniponti</i> .	17?? L
Horváth	<i>Physica generalis et particularis</i> . Augustae: Rieger	1775 L
Ambshell, Anton	<i>Dissertatio de mundo in genere</i> . Labaci	1780 L
	<i>Arithmetica et geometria</i> . Vindobonae; Trattner	1780 L
(Chappe, Claude)	<i>Beschreibung des Telegraphen</i> . Wien	1795
Imhof, Maximus	<i>Institutiones physicae</i> . Monachii: Lentner	1798 L
Neumann, Johan Philip	<i>Compendiaria Physica</i> . Graecii: Ferstl (Zoisov izvod NUK-8215)	1808 N

³⁶ Pravilni naslovi so v oklepajih.

7 KAPUCINI IN FRANČIŠKANI V FRANCOSKI LJUBLJANI IN GORICI

Kapucinom Napoleonova oblast ni bila pisana na kožo. Francozi so ljubljansko kapucinsko postojanko razpustili (1809), baje zaradi zamere Marmontove soproge, ki naj bi ji grobo zagodel kapucin z ognjevito pridigo; v govorniškem žaru je njegov ne povsem kristalno čist robec ponevedoma priletel na nedrje lepo nadišavljene gospe Marmont, ki se ji je izvil zgrožen vzklik poln gnusa do dežele divjakov, tako daleč od pariške olikanosti. Leta 1817 so samostan porušili skupaj s cerkvijo; o nadaljnji usodi inkriminiranega robca pa poročila, kljub natančnim preiskavam, zaenkrat ne povedo nič določenega. Okoli 200 knjig iz ljubljanske kapucinske knjižnice je prešlo k škofjeloškemu kapucinom. Najpomembnejši slovenski kapucin Napoleonove dobe Ambrozij Redeschini (Valentin Redeschini De Haidovio, Radeschini, * 21. 7. 1746 Ajdovščina; OFMCap 1765; † 4. 2. 1810 Gorica) je zadnje dni dočakal v "ilirski" Gorici; vakuum je opisoval po vzoru na Boškovića.

Ne glede na omenjeni robček je dne 6. 1. 1811 francoska vojska maršala Marmonta izselila goriške frančiškane iz mestnega samostana sv. Antona Padovanskega na bližnjo Kostanjevico; tam so od leta 1821 razvijali gimnazijo z modroslovnim učiliščem vred za pouk bogoslovja, matematike, fizike, filozofije, zgodovine in latinščine, ki je uspešno delovalo tudi med Cauchyjevim dvoletnim raziskovanjem optike, etra in vakuuma v Gorici. Začeli so skromno, z dvema učiteljema in dvema dijakoma. Prvi lektor je predaval verstvo, matematiko in fiziko; kostanjeviška spričevala so imela javno veljavo in so diplomantom omogočala poučevanje na gimnazijah, med drugim na obeh, ki so ju frančiškani vodili v Novem mestu in Kostanjevici; kostanjeviško gimnazijo so pozneje predstavili v Kamnik.

8 ZOISOV VAKUUM V FRANCOSKEM PRIMEŽU

Žiga Zois (* 23. 1. 1747 Trst; † 10. 11. 1819 Ljubljana) je po laičnem študiju v Seminario-Collegio nadaljeval pri duhovnem semenišču Reggio Emilia (oktober 1761–1765) za laične neplemiške gojence. Zavod so ustanovili 1. 11. 1750 in ukinili 1790, vendar je pozneje deloval pod drugimi imeni.³⁷ Leta 1763/64 in 1764/65 se je Žiga učil tudi računstva,

arhitekture, risanja in osnovnih eksperimentalnih vakuumskih tehnik. V Reggio Emilia so imeli od leta 1618 jezuitske šole, od leta 1752 pa je tam dvajset let delovala univerza,³⁸ kjer je fiziko in matematiko predaval duhovnik Lazzaro Spallanzani (* 12. 1. 1729 Scandiano pri Modeni; † 11. 2. 1799 Pavia), potem ko ga je sestrčna Laura Bassi (* 1711; † 1782) med študijem na bolonjski univerzi usmerila v prirodoslovje. Spallanzani je nasprotoval spontani generaciji s pregrevanjem mikroorganizmov; dopisoval si je s švicarskim biologom Charlesom Bonnetijem, katerega knjigo je imel Zois, na Zoisovem kolegiju pa je predaval grščino in francoščino, ki so se je učili Žigovi bratje;³⁹ Žiga se grščine ni učil, morda pa je pri Spallanzaniju poslušal francoščino, čeprav o plačilu zanj ni arhivskih podatkov. Leta 1769 je Spallanzani prevzel katedro v Pavii,⁴⁰ leta 1785 pa je zbiral naravoslovne najdbe ob Mediteranu in celo v Turčiji. Spallanzani je že napol slepemu Scopoliju anonimno podtaknil artefakt iz kokošjega tkiva, češ da gre za še neodkrito glisto; ostareli Scopolini ni opazil potegavščine in je "odkritje" objavil v knjigi. Spallanzani je v letu Scopolijeve smrti pod psevdonimom Francesco Lombardini objavil pismo Scopoliju s kritiko Volte. Pozneje je Spallanzani bržkone podpiral Galvanijevo teorijo živalske elektrike v sporu z Volto,⁴¹ kar verjetno pomeni, da skupaj z Galvanijem ali Zoisom ni podpiral francoskih revolucionarjev.

Zois ni imel Spallanzanijevih del, naravoslovne miselnosti pa se je navzel tudi pri materinem stricu, ljubljanskem zdravniku Janezu Krstniku Polliniju,⁴² tako da je zagovarjal neptunistično teorijo proti J. E. Fichtelu (* 1732 Sibinj na Sedmograškem; † 1791) in drugim vulkanistom tudi z dokazi s Triglavskega pogorja, ki sta mu jih priskrbela Vodnik in F. Hohenwarth po triglavskih odpravah avgusta in septembra 1795. Vodnik, tisti čas župnijski upravitelj v bohinjskem Koprivniku, je avgusta opazoval sklade na vrhovih Triglava skozi daljnogled in občutke opisal v pesmi Vršac, septembra pa je spremljal Zoisove rudarje pri nabiranju fosilnih usedlin pod samim vrhom.⁴³ Zois je pri svojem omizju gostil naravoslovce Hladnika, Hacqueta in Šemerla.⁴⁴

Zois si je veliko mladostno popotovanje, bržkone zaradi očetovih potreb po pomoči, privoščil šele razmeroma pozno od zgodnjega leta 1779 do pomladi 1780, tudi v Švico, Francijo in valonski del habsburške Nizozemske v približni mejah sodobne Belgije,

³⁷ Kacin, 2001, 50, 62.

³⁸ Kacin, 2001, 45.

³⁹ Kacin, 2001, 47, 62, 78.

⁴⁰ Agnes, 2006, 8, 54.

⁴¹ Polvani, 1942, 152, 174, 420; Jozelj, 1992, 40–41; Marković, 1969, 639, 756; Šumrada, 2001, 66; Soban, 2004, 48.

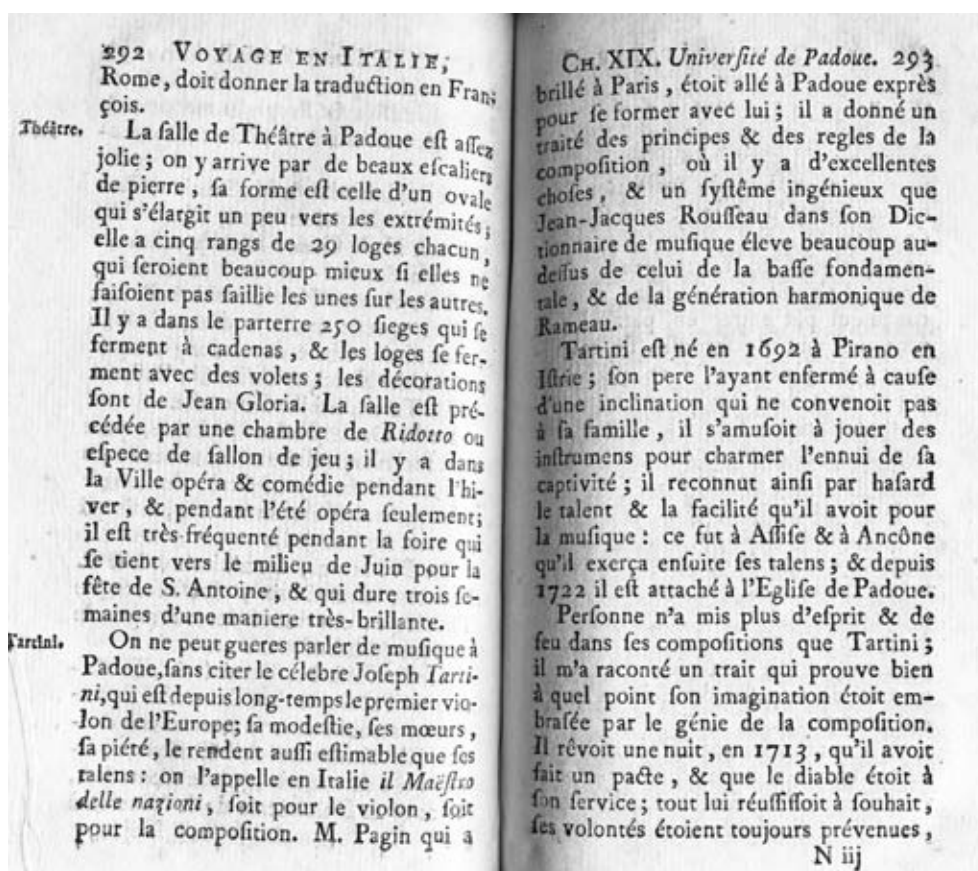
⁴² Faganel, 1999, 8, 12.

⁴³ Faninger, 1994/95, 562; Faninger, 1988, 7–8.

⁴⁴ Faganel, 1999, 13.



Slika 5: Lalandova naslovnica (Lalande, 1769, 8: 292).



Slika 6: Lalandovo poglavje o obisku pri Pirančanu Tartiniju, ki ga je prebiral tudi Zois v svoji zbirki (Lalande, 1769, 8: 292).

⁴⁵ Valenčič, Faninger, Gspan-Prašelj, 1991, 832.

kjer se je še poznal dobrohoten vpliv pokojnega opolnomočenega ministra, Ljubljana grofa Kobencla. Zoisovo vrnitev je izsilil protin, ki mu je v večnem Rimu pokazal zobe. Leta 1782 se je Zois več tednov brez uspeha zdravil v belgijskem zdravilišču Spa.⁴⁵ Tako se je ljubljanski baron dodobra navzel navdušenja nad francoskim prirodnoslovjem in znanja francoskega jezika še preden mu je zahrbtni protin zagrenil veselje do vsega zunaj domače hiše; ljubljanska licejska knjižnica je prav od Zoisovih dedičev kupila večino svoje francosko pisane matematike, fizike in kemije, tiskane v prvih dveh desetletjih revolucionarnega Pariza. Zois je med drugim nabavljal tudi odločno svobodomiselnih prirodnoslovcev, kot sta bila Lalande in matematik De la Metrie, imenjak bolj razvpitega starejšega filozofa materialista.

9 ZOISOVA VAKUUMSKA ZNANOST

Zoisova knjižnica s 4000 zvezki je bila na voljo širšemu krogu slovenskih razsvetljenskih piscev; njene primerke v NUK-u ali NM-ju prepoznamo po značilnih marmoriranih notranjih platnicah s prevladujočo rdečo barvo, rjavi usnjeni vezavi in zlatim imenom pisca nad naslovom in rožami na hrbtu platnic, čeprav nimajo lastniških vpisov; Zois jih je

verjetno že ob nakupu namenil preprodaji. Imena Zosovih knjižničarjev niso znana. Prodajni katalog je sestavil Henrik Viljem Korn (* 1755 Maastricht na Nizozemskem), končan 4. 8. 1821 z 4109 zvezki. Korn se je po prenehanju verskih prepovedi v Ljubljano naselil kot eden prvih protestantov, leta 1788 pa je v Ljubljani postal že samostojen knjigarnar. Dne 31. 12. 1790 in 7. 1. 1793 je Korn pisal Zoisu z Dunaja.⁴⁶ Licejka ni kupila vseh Zoisovih knjig, saj je nekatere že imela, nečak Karl Zois pa je iz zapuščine ponudil predvsem tehniška in prirodoslovna dela. 9. 4. 1824 je vlada plačala 7000 gld, knjige pa so prišle v licejko od 24. 6. 1824 do 1. 8. 1824.⁴⁷

Lavoisierjeve novosti so na Zoisu vplivale preko gospe Fulhame, žene dr. Thomasa Fulhama. V visoki angleški družbi je bila v stikih z najpomembnejšimi znanstveniki svoje dobe, predvsem z Josephom Priestleyjem. Njena razmišljanja o flogistonu so bila zelo zanimiva za Lavoisierja v Parizu. Žal je Lavoisier izgubil glavo nekaj mesecev pred izidom Elizabetine knjige, ki bi ga gotovo navdušila z zametki poznejšega odkritja katalize. Dr. A. G. L. Lentin, učitelj na univerzi Georga Avgusta in član rudarske družbe, je prispeval svojo knjigo o kovinah za licejsko knjižnico, prav tako pa je prevedel Fulhamino delo in se v predgovoru novembra 1797 še posebej opravičil zaradi povsem spremenjenega prevedenega naslova, v katerem ni bil več omenjen flogiston.⁴⁸ Fulhamova je svoj uvod podpisala novembra 1794, potem ko je oktobra 1793 kemijsko raziskovanje krenilo v povsem drugo smer.⁴⁹ Svoja izvajanja je ločila na nastajanje kovin,⁵⁰ redukcijo kovin s fosforjem, vodikom in svetlobo ter oksidacijo kovin, še posebej ob prisotnosti vodika.⁵¹

Zois je nabavil tudi Bertholletovo delo iz leta 1803 *Essai de statique chimique*. Paris: Didot (NUK-8583) v dveh delih, čeprav dela v Kopitarjevem in prodajnem katalogu ni. Vezal jo je, kot po navadi, v rjavo usnje z marmoriranimi rdeče-zelenimi notranjimi platnicami. Začel je z razlago kohezijske sile, ne da bi omenil Boškovića,⁵² posebno poglavje pa je posvetil kaloriku.⁵³ Zadnjo, šesto sekcijo prvega zvezka je posvetil delovanju atmosfere,⁵⁴ nato pa se je v drugem zvezku lotil kemijskega delovanja različnih substanc. Zadnjo, peto sekcijo drugega zvezka je posvetil rastlinam in živalim.

Lacoste je bil profesor naravoslovja na Centralnih šolah okraja Puy-de Dôme, znamenitega po barometričnih poskusih Pascalovega svaka. Tudi njegovo delo iz leta 1803, *Observations sur les Volcans de l'Avergne suivies de notes sur divers objects, Recueilles dans une course mineralogique faite l'année dernière an 10 (1802)*. Clermont: Ferand Granuier & Froin, je Zois vezal v rjavo usnje s cvetlicami na hrbtu in marmoriranimi rdeče-modrimi notranjimi platnicami, polnimi rož. Opisal je tudi raziskovanje sicilskih vulkanov "neumrljivega" Dolomieuja, Haüyja in velikega mineraloga Fajasa de Saint-Fonda.⁵⁵

Johan Heinrich Voigt (* 27. 6. 1751 Gotha; † 6. 9. 1823 Jena) je leta 1774 začel poučevati gimnazijce v Gothi, kjer je izdajal astronomski del dvornega koledarja. Leta 1789 je doktoriral iz filozofije na univerzi v Jeni in tam prevzel katedro za matematiko, čez trinajst let pa še za fiziko. V letih od 1786 do 1799 je prevzel urejevanje *Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte*, ki ga je utemeljil njen prvi urednik Ludwig Christian Lichtenberg (* 1742; † 1799). Voigt je izdal letnike 6 do 12 s številnimi Hacquetovimi razpravami. Od leta 1797 do 1806 je v Jeni izdal dvanajst letnikov podobne revije z rahlo spremenjenim naslovom *Magazin für das Neueste Zustand der Naturkunde*, v kateri Hacquet ni več objavljajal. Voigt je pisal razprave o matematiki, ognju, zraku, elektriki, magnetizmu, optiki, kometih in zgodovini koledarja.

Lorenz Florenz Friedrich von Crell (* 1744 Helmstedt (Helmstädt) na spodnjem Saškem; † 1816 Göttingen) je postal leta 1773 profesor filozofije in medicine na univerzi Helmstedt, po njeni ukinitvi pa je leta 1810 prevzel katedro za kemijo v Göttingenu. Izdal je šest letnikov prve nemške kemijske revije *Chemischen Journal für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen* v mestu Lemgo od leta 1778 do 1781 pri založniku Mayerju. Revijo je nadaljeval kot *Neuesten Entdeckungen der Chemie* v Leipzigu od leta 1781 do 1784, ko je izdal letnike 1–12 pri založniku Weygandshu. V obeh revijah je objavljajal tudi Hacquetova dela, tudi v dodatkih (*Beytrage*) k zadnji. Crell je leta 1783 izdal dva letnika *Chemisches Archiv*, ki ga je od leta 1784 do 1791 nadaljeval z letniki 1–8 *Neues Chemisches Archiv*. Od leta 1784 do 1803 je izdal 40

⁴⁶ Faganel, 1999, 36, 40, 44, 99.

⁴⁷ Kidrič, 1939, 9.

⁴⁸ Fulhame, 1798, XIV.

⁴⁹ Fulhame, 1798, IX.

⁵⁰ Fulhame, 1798, 17.

⁵¹ Fulhame, 1798, 164, 206, 233, 237.

⁵² Berthollet 1803, 23.

⁵³ Berthollet 1803, 139.

⁵⁴ Berthollet 1803, 470.

⁵⁵ Lacoste, 1809, 24, 39, 47, 48, 155.

Preglednica 2: Zoisova fizika vakuuma in elektrike

Pisec	Leto	Naslov (s prodajnimi cenami)	Kraj	Katalog
Kirwan	1796–1799	<i>Physic.-Chemie Berichte</i>		Zo , katalogi na listih. Dodatni popis
Fulhame	1798	<i>Versuche über die Wiederherstellung</i>	Götnigen	
Jars, Gabriel	1774	<i>Voyage metallurgique. fig. 4. (1:30). = Voyages metallurgiques, ou recherches et observations sur les mines et forges de fer. la fabrication de l'acier, celle du fer-blanc, et sur plusieurs mines de charbon de terre, faites depuis l'année 1757 jusques et compris 1769, en Allemagne, Suede, Norwege, Angleterre et Ecosse. Suivies d'un mémoire sur la circulation de l'air dans les mines, (etc.)</i> (NUK- 11139)	Lyon: Reynault	Z , stran 23
Jars, Gabriel	1777–1785	<i>Metallorum in Kern = Metallurgische Reise zur Untersuchung der vornehmsten Eisen- Stahl- Blech- und Steinkohlen- Werke in Deutschland, von Jahr 1757 bis 1769. Aus dem französischen übersetzt und mit Anmerkungen beyleitet von Carl Abr. Gerhard. 4 Bände</i> (NUK- 11180. 8°)	Berlin: Himburg	Zo , katalogi na listih. Dodatni popis
Lull	1663	<i>Chemie</i>		Zo , katalogi v debeli knjigi, str. 51
Walley	1760	<i>Chym Physik. (0:30). Bržkone: Steinbergen, Christian Friedrich Sendimir von; Fehr, P. (ilustrator). 1760. Chymischen Monden-Schein... Frankfurt/Leipzig: Fleischer</i> (NUK-8695)	Stockholm	NUK, MS 667, stran 9
Zannichelli, Gian Girolamo (Joanne Hieronymo, * 1662; † 1729)	1713	<i>Dissertatio Phys. Chim de Chal. De Ferro. (0:20). = De ferro ejusque nivis praeparatione: dissertatio physico-chimica, in qua varia de ipso metallo explicantur. Venetiis: Andrea Poleti</i> (NUK-11126)	Dunaj	NUK, MS 667, stran 9
Bošković	1749	<i>Dissertatione sopro la turbine</i> (NM-4069)	Rim	Zo , knjižni katalog na listih
Bošković, Rudjer	1763	<i>Philosophia Naturalis</i> (NUK-8179; NUK-8180).	Venetii	Zo popis na listih
Dufieu, Jean Ferapie (* 1737; † 1769)	1760	<i>Manuel de Physique (, ou, Maniere courte et facile d'expliquer les phenomenes de la nature). (0:45). (NUK-8387) druga izdaja: prva izdaja leta 1758 v Parizu.</i>	Lyon: Regnault	Z , stran 17
Nollet, J.A.	1760	<i>Lettres sur l'electricite. (2 vol, 30 ft). (NUK-8419)</i>	Paris	Z , stran 17
Nollet, J.A.	1753–1764	<i>Leçons de physique experimentalle (6 vol, 2.26 ft). (NUK-8259)</i>		Z , stran 17
Nollet, J.A.	1770	<i>L'art de experience. Paris (3 vol, 1.16 ft). (NUK-8260)</i>	Paris	Z , stran 17
Nollet	1746	<i>Essai sur l'électricité des corps (0:20). (NUK-8262)</i>		Z , stran 144
Nollet	1749	<i>Recherches sur les causes particulaires des phenomenes électriques (0:24). (NUK-8261)</i>		Z , stran 144
Franklin, Benjamin	1773	<i>Oeuvres de Benjamin Franklin... traduites ... Barbieu Duborg... (2 vol, 2:00) (NUK-8473)</i>		Z , stran 17
De la Fond, Sigaud (* 1730; † 1810)	1775	<i>Description et usage d'un cabinet du physique. (0.30). (NUK-8216)</i>	Paris	Z , stran 18
Priestley, J.	1771–1780	<i>Historie Electrit. (2 vol, 1 ft 30). (NUK-8167)</i>	Paris	Z , stran 18; Zo , katalog v debeli knjigi, stran 85
Izarn, Joseph	1805	<i>Lecons experimentelle de physique et chemie experimentalle</i> (NUK-8348)	Paris	Z , stran 24
Priestley, Joseph	1775–1780	<i>Experiences et observations sur differentes especes d'air. (3:00). (NUK-8443)</i>	Paris	Z , stran 24
Lindenau, Bernhard August	1809	<i>Tables barométriques. (1:00). (NUK-4248).</i>	Gotha	Z , stran 25
Cavallo, Tiberius	1781	<i>A Treatise on the nature and properties of air and permanently elastic fluids. (3:30). Nemški prevod 1783, dopolnjeni angleški ponatis 1784</i>	London	Z , stran 45
Cavallo, Tiberius	1782	<i>A complete Treatise on electricity. (50 kr) (Zois-NUK-8224). Prevod: 1783. Vollständige Abhandlung der theoretischen und praktischen Lehre der Elektricität... Leipzig: Wiedmann (Zois-NUK-8219)</i>	London	Z , stran 45; Zo , popis na listih, št. 5
Cavallo, Tiberius	1783	<i>Vollständige Abhandlung der theoretischen und praktischen Lehre der Elektricität... (NUK-8219)</i>		Zo , popis na listih št. 13
Cavallo, Tiberius	1785	<i>The history and practice of aerostation. (0:40) (NUK-8478)</i>	London	Z , stran 45
Watson, Richard (* 1737; † 1816)	1782	<i>Chemical essays. Second Edition, 1-5. (3:30).</i>	London	Z , stran 45
Kirwan, Richard (* 1733; † 1812)	1787	<i>An essay on phlogiston, and the constitution of acids. (0:20). (NUK-4907); Kirwan. 1783. Versuche und Beobachtungen über die specifische Schwere und anziehung Kraft verschiedene Salzarten; und über die wahre neuentdeckte Natur des Phlogiston's. Aus dem Englischen übersetzt und mit einen Vorreide Verfaseren von D. L. Crell. Etc. Berlin und Stetlin: Friedrich Nicolai (Zois; NUK-8428).</i>	London: Elmsly	NUK, MS 667, stran 45
Nicholson	1790	<i>The First Principle of Chemistry. (0:20).</i>	London	Z , stran 45
Hill, John (* 1714?; † 1775)	1780	<i>A review or the works of the Royal Society of London (1:00) 2. Izdaja 265+3 strani 28 cm 4° (NUK-8470)</i>	London	Z , stran 45
Ambshell	1782 (= 1791–1793)	<i>Anfangsgrunde (3:00) (NUK-21382; NUK-8439)</i>		Z , stran 47
Liebes, Antoine (* 1752; † 1832)	1804	<i>Anfangsgrunde der Physik Übersett und mit Anmerkungen hrsg. Von J.F. Droysen. 2 Bände. (2 :50). (NUK-8503). Original. Liebes. 1801. Traité elementaire de physique. Paris: Deterville</i>	Jena; Johann Michael Mauke	Z , stran 47

Haüy, René Just (* 1743; † 1822)	1804	<i>Gründlehre der Physik</i> . 2 Bande. 8°. (1:45) prevod iz francoščine. Wien (NUK-8504). V NUKu tudi francoski original: Haüy. 1806. <i>Traité élémentaire de physique</i> (NUK-22077) in Haüy. 1809. <i>Tableau comparatif des résultats de la cristallographie et de la analyse chumique</i> . Paris: Courcier (NUK-9086)	Dunaj/ Weimar landes-Industrie-Comptoirs	Z , stran 47
De Luc, Jean André (* 1727; † 1817)	1776	<i>Untersuchungen über der Atmosphäre</i> (2:00). (NUK-8317; NUK-8490). Original: 1772. <i>Rescherches sur les modifications de l'atmosphère</i> . Geneve	Leipzig: Müller	Z , stran 47
de Saint-Fond, Fayas (* 1841; † 1819)	1783	<i>Beschreibung der Versuch mit der Luftkugel</i> 8°. (0:48). (NUK-9395). = Faujas de Saint-Fond, B., Beschreibung der Versuche mit der Luftkugel, übersetzt von Abbé Uebelacker, mit einer Abhandlung derselben, wodurch erwiesen wird, dass ein deutscher Physiker von XIV Jahrhunderte der Urheber dieser Erfindung sey, Wien 1784, z omembo Montgolfierja. Wien: Kurzbeck (NUK-8395 Zoisov; NUK-8182; NUK-8183)	Dunaj: Kurzbeck	Z , stran 47
Rohr, Julius Bernhard von (* 1688; † 1742)	1754	<i>Physikalische Bibliothek</i> . (ur. Kästner, katerega knjige je uporabljal Gruber) (0:40). (NUK-37)	Leipzig	Z , stran 47
Gren, Friderich Albrecht Karl (* 1760; † 1798)	1799-1812	<i>Annalen der Physik</i> . 42 Bande (47:10) (NUK-8153)		Z , stran 47
Porta, Giovanni Batista	1650	<i>Physiognomoniae coelestis libri sex</i> . (Turjačanova knjiga). (0:30). Ni v Cobissu, morda privezano k Porta. 1618. <i>De humana physiognomia</i> . Grancofirti: Hoffmann (NUK-4992)	Rothomagi (Rouen v Franciji)	Z , stran 139; Zo , knjižni katalog v debeli knjigi, stran 51
Delicio de Choleti	1782	<i>The observat. Et two pict.</i> (0:30)		Z , stran 139
Martin	1759	<i>Elements of optics</i> (0:40).	London	Z , stran 144
Martin, Benjamin (* 1705; † 1782)	1766	<i>Air Pump</i> . (1:00). (NUK-8539) ⁵⁷	London	Z , stran 144
Neumann, Johan Philip	1808-1812	<i>Compendiaria Physica Instituto in usum tironum conscripta</i> . Tomus 3, Cum 3 figuris (NUK-8215)	Graecii: Ferstl	Z , stran 144
Anonimno	1761	<i>Dictionaire des art de Science. Franc. Latin. et Angl.</i> (1:30)	London	Z , stran 147
Beccaria, Giambattista (* 1716; † 1781)	1772	<i>Electricismo artificiale</i> ⁵⁸	Torino	Zo , popis na listih
Poli, Giuseppe Saverio (* 1746; † 1825); Goivanni Maria della Torre (* 1713; † 1782) ⁵⁹	1774	<i>Lettera al p.d. Giovanni Maria della Torre intorno agli effecti de fulmini</i> . Napoli. 8°.	Neapelj	Zo , popis na listih; Z , stran 144
Bartoli, Danielo (* 1608; SJ; † 1685)	1682	<i>(Traite) del Ghiaccio e della Coagulatione: trattati</i> . 8°	Bologna: Recaldini	Zo , popis na listih
Davy, Humphry	1815	<i>Elementi di Chemica Agraria (rurale)</i> . Vol 1	Agramo	Zo , popis na listih
Zallinger zum Thurm, Jakob Anton	1773	<i>Interpretatio Naturae, seu philosophia Newtoniana methodo exoisita, et academicis usibus adcommodata</i> . Augustae Vindelicorum: Joseph Wolff. 1-3 (NUK-8161).	Dunaj	Zo , popis na listih, št. 21
Epp, Franc Xav.	1772	<i>Problemata Electrica</i> , Ponatis: Epp. 1773. <i>Problemata Electrica publicae disputatione proposita a P. Franc Xav. Epp S.J. in electorali Lyceo Monacensi Professore Physices p.o. Defentibus Benedicto Knilling, Josepho Hall, Joseph Widman</i> . Monaci: Joannis Nep. Friz. Pars I (146 strani) pars I (83 strani) (NUK-8558).	Dunaj	Zo , popis na listih, št. 23
Herbert, Joseph	1772	<i>Theoria electricorum conscripta a P. Josepho Herbert e S.J.</i> Viennae: Joh.Thom. nob. De Trattner (NUK-8392). Ponatis: Herbert. 1773. <i>Theoria electricorum</i>		Zo , popis na listih, št. 24
	1773	<i>Nova Acta Regiae Societatis scientiarum Upsaliensis. Vol I, II, III.</i> 1773-1780 (NUK-156).	Uppsala: Johan Edman	Zo , popis na listih, št. 25
Musschenbroek		<i>Dissertatio physica experimentale</i>		Zo , Katalog iz leta 1812, nevezani listi, 4°, št. 88
Gravesande	1748	<i>Philosophia Newtoniana interpreta</i> . Venetia (0:70) = <i>Physices elementa mathematica experimmentis confirmata; sive introductio as Philosophiam Newtonianam</i> . (NUK-4241).	Leida: Langerek	Zo , Katalog iz leta 1812, nevezani listi, 8°, št. 50

letnikov revije *Chemische Annalen für Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrheit, Haushaltung und Manufakturen* pri J. G. Müllerju. Od leta 1785 do 1790 je objavil šest letnikov *Beiträge zu der Chem. Annalen*. Leta 1785 in 1786 je izdal pet letnikov *Auswahl aller eigenthüml. Abhandl. Aus d. Neuest.*

Entdeckungen d. Chemie. Leta 1798 je izdal prvi zvezek revije *Neuestes Chemisches Archiv*.

Gabriel Jars (* 1732; † 1769) iz Lyona je bil sin direktorja rudnikov v krajih Ghessy in Sain-Bel. Med letoma 1757 in 1759 je skupaj s starejšim Guillot-Duhamelom⁵⁶ potoval po Saški, Avstriji, Češki,

⁵⁶ Jean Pierre François Guillot-Duhamel (* 31. 8. 1730 Nicorps pri Coutances; † 19. 2. 1816 Pariz).

⁵⁷ Martin. 1766. *Construction Torricelli Barometer* (NUK-8540). Drugi Martinovi izumi: NUK-8544.

⁵⁸ Gre za prevod latinske izdaje iz leta 1751 (Torino ali Rim) na osnovi Franklinove teorije.

⁵⁹ Poli je zagovarjal Franklinove strelkovode.

Tirolski, Koroški, Štajerski, Schemnitzu (Banská Štiavnica) in drugih ogrskih krajih. Leta 1758 je Jars na K. Hellovi rudniški črpalki v Banski Štiavnici raziskoval stisnjen zrak, ki se je po puhtenju skozi ventil nabiral kot sneg. Jars je o pojavu pisal leto dni pred svojo smrtjo. Po vrnitvi s prvega od svojih potovanj po Evropi je bil dne 10. 1. 1761 izbran za dopisnega člana pariške Akademije, 19. 5. 1765 pa za rednega člana v tekmi s prvim kandidatom Lavoisierjem. Zois je kupil posmrtno izdaje Jarsovih znanstvenih potopisov; kupoval je tudi Grenov fizikalni časopis, kjer je dne 1. 1. 1791 Tobija Gruber raziskal Jarsov vakuumski pojav na rudniški črpalki.

Posebno značilen primer uvoza pariške znanosti v središče Ilirski provinc je nekoč Zoisova knjiga pisca Izarna, vezana v modro-siv papir formata A6, ojačen zadaj z narobe obrnjeno stranjo 38 tiskovine o Etiopiji, spredaj pa enako str. 35. Prva plošča je kazala vakuumski poskus z gorenjem sveče v posodi.⁶⁰ Zadnja, četrta plošča s slikami na koncu je ponazorila barometer, termometra, elektrofor, magnetno iglo v naravi in destilacijsko posodo, druge plošče s slikami pa so bile postavljene med tekst. Tretja plošča (Izarn, 1805, 202/203) je kazala škripce, druga kapilarnost in Arhimedov zakon.⁶¹

Lindenaujeva knjiga iz leta 1809 je vsebovala barometrična priporočila za računanje višin. Bernhard August von Lindenau (* 1780 Altenberg; † 1854 Altenberg) je bil odvetnik, astronom, politik in zbiralac florentinskih slik. Pisal je o Veneri in Merkurju, svojo knjigo v Zoisovi zbirki pa je zasnoval že tri leta prej v pismih Zachu leta 1805, vendar med vojnami ni prišel do konca zaradi pomanjkanja knjižnic. Predgovor je datiral v observatoriju Seebach 1. 1. 1809. V zadnji preglednici je objavil opazovanja Humboldta, Ottmansa in stotnika inženircev Allenta. Spoštoval je tudi zemljepisna poročila amaterjev.⁶² Med barometričnimi enačbami je upošteval Laplacea in de Luca,⁶³ Mariotta in Halleya.⁶⁴ Razpravljal pa je tudi o vakuumskih poskusih⁶⁵ in Boškovičevih meritvah.⁶⁶

Zois je imel italijanski prevod Davyjeve poljedelske kemije z enim bakrorezom, ki ga NUK iz drugih virov hrani v nemškem prevodu: Davy. 1814. *Elementen der Agrikultur-Chemie* (NUK-9535, rjave marmorirane). Leta 1815 so prevoda izdali tudi v

Neaplju in Firencah. Davy je svoja dognanja razdelil v lekcije, kot jih je predaval pri *Royal Institution*. Zanimal se je za atmosfero, rastline in izboljševanje zemlje s sežiganjem, verjetno zaradi dodajanja ogljika v obliki pepela. Knjigo je končal z rezultati poskusov, kjer je še posebej upošteval Gay-Lussacovo preizkušanje ogljikovega dioksida, kisika in vodika.⁶⁷

Jakob Anton von Zallinger zum Thurm (Zellinger, * 26. 7. 1735 Oberbozen (Bolzano) na Južnem Tirolskem; SJ 9. 12. 1753; † 11./16. 1. 1813 Bozen (Bolzano)) je bil leta 1770 v Dillingenu, leta 1776 in 1777 pa je poučeval fiziko v Innsbrucku, nato pa se je lotil bogoslovja. Bil je brat drugih dveh pomembnih jezuitov in Gruberjevih sodelavcev. Njegov brat Franz Seraphim Zallinger,⁶⁸ profesor fizike v Innsbrucku od leta 1778, je katedro prevzel po bratu Jakobu Antonu.⁶⁹ Franz Zallinger je bil pomemben zagovornik Boškovičevih idej, predvsem pa je veliko objavljaj o elektriki. Franz Seraphimov in Jakob Antonov starejši brat, Joannes Zallinger,⁷⁰ je bil prav tako fizik jezuit v Innsbrucku. Jakob Anton von Zallinger je v uvodu samostojno paginiral liste, v glavnem tekstu pa strani. V uvodu je navedel Newtona in Boškovića, pa tudi Locka.⁷¹ Kljub takšnemu prirodoslovnemu uvodu je bil osnovni tekst bolj filozofski z logiko, filozofijo narave (metafiziko), psihologijo in naravno teologijo.

Pod Gruberjevim in Maffeijevim vplivom je baron Zois kupil temeljna dela Boškovičeve fizike. Čeprav nasprotno od barona Erberga ni nabavil Newtonovih originalnih del, razen v Hillovem popisu londonske kraljeve družbe, je kupil temeljna dela Newtoniancev, kot so bili Anglež Khell, ki so ga uporabljali tudi novomeški frančiškani, ali Nizozemca 'sGravesande in Musschenbroek; njiju so pod Boškovičevim vplivom čislali ljubljanski jezuiti, Musschenbroeka pa tudi novomeški frančiškani. Predvsem pa je Zois bral Bacona kot vodilo prirodoslovcev londonske kraljeve družbe.

Zois je kupil drugo izdajo Hillovih povzetkov predavanj Londonske kraljeve družbe o naravoslovju, botaniki, živalih, mineralih, medicini, starinah in čudežih brez matematično zasnovanih znanosti. Delo je posvetil Martinu Folkerju, predsedniku kraljeve družbe. Najprej se je lotil poljedeljskih izumov pod nazivom *Arts*. Povzel je izum izločanja čiste vode iz

⁶⁰ Izarn, 1805, 64/65, fig. 5.

⁶¹ Izarn, 1805, 134/135.

⁶² Lindenau, 1809, VI, XVII.

⁶³ Lindenau, 1809, 149, XII, XXI.

⁶⁴ Lindenau, 1809, XXI.

⁶⁵ Lindenau, 1809, XIX.

⁶⁶ Lindenau, 1809, L.

⁶⁷ Davy, 1815, 113.

⁶⁸ Franz Seraphim Zallinger zum Thurn (Zellinger, * 14. 2. 1743 Bolzano; SJ 9. 10. 1760 Zgornjenemška provinca; † 2. 10. 1828 Innsbruck).

⁶⁹ Hellyer, 2004, 238.

⁷⁰ Joannes Baptist Zallinger (* 16. 8. 1731 Bolzano; SJ 9. 10. 1747; † 11. 7. 1785 Bolzano).

⁷¹ Zallinger, 1773, 4^v, 5^r.

slane (Hill, 1780, 17), nekontrolirano ješčem dečku (Hill, 1780, 59), notranjih delov rib (Hill, 1780, 112), naslajanju draguljev (Hill, 1780, 163), čudežni jablani (Hill, 1780, 176), rastline s čistim živim srebrom v koreninah (Hill, 1780, 183), naravnemu nastajanju kristalov (Hill, 1780, 202), plasti Zemlje (Hill, 1780, 204), naravnih zlatih lističih (Hill, 1780, 231), dragih kamnih (Hill, 1780, 242) in turški steni (Hill, 1780, 252).

Zois se je med fizikalnimi zagatami najgloblje posvetil elektriki, kjer pa je kljub Boškovičevemu, Buffonovemu in Franklinovemu vplivu mnogo bral tudi njihovega nasprotnika, Nolleta. Zellingerjevo jezuitsko razmišljanje o Newtonu kaže Gruberjev vpliv, Epp iz Münchna z opisom Richmannove nesreče (Epp, 1773, 1237), Ambschllov profesor Herbert z omembo Nolleta (Herbert, 1772, 333), Boškovičev prijatelj Beccaria, Poli in Toaldo pa Zoisovo vero v prednosti Franklinovih strelovodov. Zois se je zelo zanimal za Galvanijevo in Voltovo odkritje, tako kot Kersnik, Marmont, Zelli in sam Napoleon; zato je Zois kupil danes izgubljeni deli Nicholsona in Davyja, resda pa ni imel originalnih del Galvanija ali Volte. Volta mu je lahko bil tuj tudi po politični plati kot Napoleonov senator, čeprav je predaval v Paviji blizu Zoisove očetnjave v Bergamu. Davy je Zois obiskoval med svojimi izleti v Alpe, njuni pogovori pa so gotovo spodbujali Zoisovo branje ali celo aktivno preizkušanje električnih pojavov.

Slovenski slavistično usmerjeni obiskovalci radi omenjajo Zoisov dom kot podobo laboratorija po vzoru na de la Fondov in Dufiejev opis v Zoisovi knjižnici; prav gotovo je Zois preizkušal Voltovo celico tudi doma. Zois je imel tudi številne šolske disputacije iz habsburške monarhije in sosednjih dežel, med njimi Eppova münchenska razglabljanja; manj pa ga je zanimal mesmerizem, morda tudi zaradi Franklinovih kritik. Zois je svoje bolezensko stanje po neuspešnih iskanjih prvih let jemal kot neozdravljivo; tako da so knjige o Mesmerjevih uspehih na Dunaju in v Parizu zašle v licejsko knjižnico iz drugih virov.

Padec flogistionske teorije je zaznamoval tudi Zoisovo branje, kjer najdemo tako Stahla kot poglavitnega grobarja njegove teorije, Lavoisierja. Vmes je Zois prebiral še druge raziskovalce flogistona, kot sta bila Priestley ali Kirwan; kupil je kar po dve knjigi obeh znamenitih Britancev.

Zois je zanimala tudi sestava plinov v ozračju; zato je prebiral Cavallove in Priestleyeve poskuse, pa tudi meritve Jeana-André De Luca (1727; † 1817), ki je podprl Bornovo kandidaturo za kraljevo družbo v

Londonu. Baron Born si je dopisoval z baronom Žigo Zoisom, Gruberjem in Hacquetom, Zois pa je kupil Bornovo kristalografijo; bržkone pa ni imel Bornovega znanstveno-prostozidarskega dunajske glasila, v katerega sta dopisovala tudi Hacquet in (Tobija) Gruber.

Medtem ko je Zoisov severnoitalijanski rojak, Valvasor, svoja kemijska in vakuumška razmišljanja utemeljil na številnih prebranih delih Roberta Boyla, je bil le-ta za Zois le še zgodovina, čeprav ju je družila podobna usoda mecenov in je tudi Zois kupil Boylova dela za svojo knjižnico. Kljub temu pa je tudi Zois nabavil številne knjige o vakuumskih črpalkah, med njimi tiste izpod gosjega peresa Benjamina Martina.

Podobno kot Vego na Dunaju ali Vodnika v *Lublanskih novicah* je tudi ohromelega Zois močno pritegnilo Montgolfierjevo balonarstvo, zato je ob Montgolfierjevem poročilu rad listal tudi Cavalla, ki je bil sploh eden najbolj priljubljenih Zoisovih znanstvenih virov. Ob prvih stikih Slovencev s francoskimi revolucionarnimi armadami se je Vodnik, sicer še ne prepričan Napoleonov podpornik, lotil tudi novic iz Pariza. 22. 11. 1797 je Vodnik poročal o André-Jacques Gernerinovi pariški "vožnji po zraku" (22. 10. 1797), ko je pod balonom "zakuril zrak, da je zaplaval kot smrekov les na vodi."⁷² Pri tem je na tedanjem obrobju Pariza v višini 700 m prvi uporabil sodobno obliko padala, oblikovanega v dežnik s premerom 10 m in šestnajstimi vrvmi, ki ni bilo odprto ves čas skoka. Vodnik je Ljubljancem poročal le mesec dni po dogodku! Štirinajst let prej sta poletela brata Montgolfier, podobne poskuse pa so kmalu delali tudi Dunajčani. Vodnik si je gotovo ogledal Zoisov izvod nemškega prevoda Montgolfierjeve knjige (1783), ki so jo ovrednotili na 6 kr.⁷³ V njej je prevajalec duhovnik Uebelacker na straneh 9–36 opisal zgodovino balonarstva z dosežki Lane Terzija, Leibniza, dominikanca Josepha Galiena leta 1755 na visoki šoli v Avignonu⁷⁴ in Cavalla.⁷⁵ Saint-Fond je knjigo posvetil francoskemu feldmaršalu, na plošči 9 pa je narisal Lanovo ladjo. Med drugimi devetimi bakrorezi je ovekovečil številne podrobnosti Mogolfierjevega poskusa z obliko naprav in polnjenjem balona na plošči 1.

Zois je v duhu tedanjih sprememb prehajanja novosti med učenjaki nabavil izredno veliko novodobnih znanstvenih revij, tudi onih, v katerih je objavljala Zoisov sprva zaupni prijatelj Hacquet, do katerega se je Zois nekoliko ohladil po Hacquetovem sporu z Gruberjem jeseni 1775 in prozornih

⁷² Vodnik, 1997, 77.

⁷³ *Zo*, osmerka, št. 24 Lalande; št. 127 Montgolfier.

⁷⁴ Saint-Fond, 1783, 11.

⁷⁵ Saint-Fond, 1783, 25.

Preglednica 3: Zoisova filozofija vakuuma

Pisec	Leto	Cena in naslov	Kraj	Katalog
Bacon von Verulam	1665	(0:30) <i>Francisci Baconi Baronis de Verulamio, Vice Comitum P. Albani, Summi Anglice Cancellarii. Opera omnia, qua extant: philosophica moralia, politica, historica. Tractatus nempe de dignitate et augmentis scientiarum. Historia ventorum. Historia vitae et mortis. Scripta de naturali et universale Philosophia. Nova Atlantis. Historia regni Henrici VII. Regis Anglice: opus vere politicum. Sermones fideles, sive Interiora rerum. Tractatus de sapientia veterum. Dialogus de bello sacro. Opus illustre in felicem memoriam Elisabethae Reginae. Imago civilis Julii Caesaris. Imago civilis Augusti Caesaris. In quibus complures Alii Tractatus, quos brevitatis causa raetermittere visum est, comprehensi sunt. Haltenus nunquam conjunctim edita, jam vero sumo studio collecta, uno volumine umphrensata, et ab innumeris mendis repurgata. Cum indice rerum et verborum universali absolutissimo. His praefixa est auctoris vita (cum ejus effigie)</i> (NUK-5022, folio)	Francoforti Ad Moenum : Impensis Joanis Bapt. Schönwetteri	NUK, MS 667, stran 3
Bacon von Verulam	1762	(0:12) <i>Francisci Baconis de Verulamii Summi Anglice Cancellarii, Novem Organum Scientiarum. Editio I.-ma Veneta.</i> (NUK-4628, 8°, A4/4a)	Venetiis: Gaspar Girardi	Katalog iz leta 1812, nevezani listi. In folio, št. 52
Swedenborg, Emanuel	1734	(6:00) <i>Emanuelis Swedenborgii Sacrae Reg. Majestatis Regnique Swetiae Collegii Metallici Assessoris. Principia rerum naturalium sive novorum tentaminum phaenomena mundi elementaris philosophice explicandi. (Tomus primus:) Cum figuris aeneis [28 tabulis expressis] (Tomus II:) Emanuelis Swedenborgii etc. Regnum subterraneum sive minerale de ferro, deque modis liquationum ferri per Europam passim in usum receptis: deque conversione ferri crudi in chalybem: de rena ferri et probatione ejus: pariter de chymicis praeparatis et cum ferro et ritricio ejus factis experimentis etc. etc. Cum figuris aeneis [36 tabulis expressis et una charta] (Tomus III.) Emanuelis Swedenborgii etc. Regnum subterraneum sive minerale de cupro et orichalco deque modis liquationum cupri per Europam passim in usum receptis: de seretione ejus ab argento: de conversione in orichalcum; inque metalla diversi generis: de lapide colaminari: de zinco: de vena cupri et probatione ejus: pariter de chymicis praeparatis, et cum cupro factis experimentis etc. etc. Cum figuris aeneis [89 tabulis numeratis et una sine numero expressis]</i> (NUK-8914, folio)	Dresdae, Lipsiae : Sumptibus Friderici Hekelii	NUK, MS 667, stran 3

Hacquetovih izmišljij o lastnemu francosko-ruskem rodu. Tako je Zois imel Grenove *Annalen der Physik* (1799–1812), pozneje vodilno revijo matematične fizike, Hillovo poročilo o londonski kraljevi družbi, akte Uppsalske akademije, za leta 1774–1781 *Der Naturforscher* iz Halleja, kjer je delovala tudi Leopoldina. V *Der Naturforscher* je objavljala tudi Hacquet (1776, 1777, 1779); zvezke 1–13 od leta 1774 do 1779 je uredil Johann Ernst Emmanuel Walch (* 1725; † 1778), zvezke 14–30 med letoma 1780 in 1804 pa Johann Christian Daniel Schreiber (* 1739; † 1810). Revijo je izdajal J. J. Gebauer, pozneje njegova vdova skupaj s sinom Johanom Jacobom.

Friedrich Albrecht Carl Gren (* 1760; † 1798) je od leta 1790 do 1794 izdajal revijo *Journal der Physik*, nato pa jo je do leta 1798 preimenoval v *Neues Journal der Physik*. To sta bili predhodnici *Annalen der Physik*, vodilne nemške fizikalne revije devetnajstega stoletja, ki jih je od leta 1799 do smrti urejeval Ludwig Wilhelm Gilbert (* 1769; † 1824). Gilbert je bil profesor fizike v Halleju, dokler ni leta 1811 prišel na univerzo v Leipzigu; prav tedaj je Zois nehal nabavljati revijo, saj je imel očitno veliko več povezav

s Hallejem kot v Leipzigu. Po Gilbertovi smrti je njegovo revijo prevzel Johann Christian Poggendorff. Hacquet je v Gilbertovih analih med drugim objavil pismo, ki ga je datiral v tedaj habsburškem Lvivu dne 1. 7. 1801. Zois je od leta 1787 dalje kupoval tudi *Magazin (für die) Naturkunde Helvetiens von Höpfner* (Zürich: Orell, Gessner, Fussli & co.), tako da je imel tudi tamkajšnjo Hacquetovo objavo iz leta 1789. Zois je nabavljala še številno drugo periodiko, med drugim salzburški *Journal de Gerten=Gelehrten*, 1776–1782 *Gesellschaft in Löhren*, 1785–1788, 1791–1798, 1801–1804 *Gesellschaft in Wippertal*, *Acta societatis s Jablonis*, in, seveda, 1817–1818 *Laibacher Wochenblatt*.

Zois je kupil Baconova zbrana dela (1762) na 354 straneh, ki so se nadaljevale z nepaginiranimi aforizmi. Opisoval je poskuse z atomizmom,⁷⁶ nato pa se je lotil matematike.⁷⁷

Emanuel Swedenborg je vsekakor objavil eno najbolj markantnih in tudi dragih knjig v treh zvezkih za Zoisovo knjižnico. Delo je nastalo v Swedenborgovem znanstvenem obdobju in njegov nakup nikakor ne dokazuje Zoisovo navdušenje nad poznejšim

⁷⁶ Bacon, 1762, do strani 361.

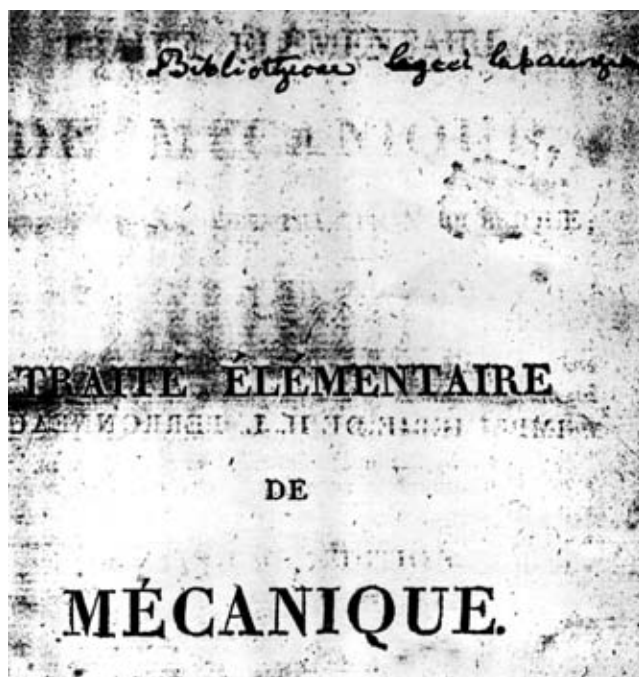
⁷⁷ Bacon, 1762, do strani 372.

Swedenborgovim spiritizmom po letu 1742 pod morebitnim vplivom Hrvata Milana Nejedla, saj tovrstnih knjig ni nabavil. Emanuel Swedenborg (* 1688; † 1772) je študiral v Uppsali, leta 1724 pa je zavrnil tamkajšnjo ponudbo za matematično katedro, čeprav je imel za seboj več dela pri tehničnih rešitvah. Leta 1731 je objavil *Opera philosophica et mineralogica*, ki je Zois ni kupil. Swedenborg je prvi zvezek posvetil Ludviku Rudolfu vojvodi Bunswicku in Lüneburgu, drugega Wilhelmu deželnemu grofu Hesse, potomcu lastnika prvega sodobnega evropskega astronomskega observatorija, najdebelejšo tretjo pa Frideriku I., kralju Švedov, Gotov in Vandalov. Tako kot je postalo pozneje moderno pri Haüyju, je tudi Swedenborg v predgovoru razdelil eter na več elementov. Obravnaval je ogenj, magnet, zrak in vodno paro. Opisal je deklinacijo magneta, britanskega astronoma Davida Gregoriusa in kartezijanske vrtince okoli Zemlje.⁷⁸ Na koncu je dodal 28 tabel s skicami, kar je bilo precej manj kot v tretjem zvezku, kjer so zaključne skice obsegale domala pol zvezka.

V drugem delu je Swedenborg obravnaval železno rudo in jame na Švedskem, ogljik v povezavi z ognjem, vire železa in srebro. Na koncu je dodal nepaginiran zemljevid Sibirije s Tobolskom vred v prepognjenem formatu A1, plavž in pihalnik s plavžem,⁷⁹ kot ga je pozneje izumil Zois. Do 21. skice je risal inženirske naprave, nato pa kamnine in rudarjenje do zadnje 36. slike.

Swedenborg je v zaključnem tretjem zvezku opisal čiščenje bakra, še posebej na Češkem, taljenje bakra in še posebej skrivnostnega alkimista Agrippa. Na konec je dodal 89 bakrorezov, začeni s sliko popolnega fosilnega skeleta iz ledenika in kamnitimi hišami, z arheološkim orodjem in novimi napravami za dvigovanje tovorov.⁸⁰

Med vsemi ljubljanskimi francoskimi vakuumu posvečenimi knjigami ima malce izjemen vpis, pa še to latinski "Bibliothecae lycei labacensis", le Francoeur, L. B. 1807. *Traité élémentaire de mécanique, adopté dans l'instruction publique*. Četrta izdaja. Paris: Bernard (NUK-8511). Knjigo so prodajali v knjigarni J. Klostermanna sina v Parizu, pa tudi v knjigarni Klostermanna sina in očeta v Peterburgu, kot pove kasneje nalepljen tiskani listič na prednaslovnici. Knjiga formata A6 je bila vezana v trd karton. Francoeur je bil profesor pariškega liceja in izpraševalec na cesarski Politehniki v Parizu, pridružen član oddelka za pomorstvo ruskega carja, pridružen član Družbe *d'meulation de Cambrai* itd. Bil je član Laplaceovega kroga, zato je za uvod citiral odstavek iz osme knjige Laplaceovega *Système du monde*, knjigo



Slika 7: Latinski ljubljanski licejski lastniški vpis v Francoeurovem učbeniku iz časa Ilirskih provinc (Francoeur, 1807 (NUK-8511)).

pa je posvetil Laplaceu kot senatorju, članu cesarskega instituta znanosti in umetnosti in pisca *Mécanique céleste*. Kot čtivo je v uvodu navedel *Mécanique céleste*, *Système du monde*, pa tudi Lagrangeova, Mongeova, Pronyjeva, Carnotova, Biotova, Haüyjeva, Legendova in Puissantova dela (Francoeur, 1807, nepaginiran uvod). Zvezek je ločil v štiri knjige o statiki, dinamiki, hidrostatici in hidrodinamiki, ki jih je očitno obravnaval z uporabo Lagrange-Laplaceove analitične mehanike, na koncu podkrepljene z variacijskim računom. Težišče je iskal po starem postopku graškega jezuita Guldina. Obravnaval je tudi vakuum ob domnevnem trku dveh teles v praznem prostoru, opisu barometričnega določevanja višin in vakuumskih črpalk.⁸¹ Veliko izpeljav je ugnal v kozji rog z integrali,⁸² tako da je bil učbenik gotovo trd oreh tudi za slušatelje francoske ljubljanske univerze v nastajanju. Na koncu je Francoeur vstavil devet plošč polnih slik. V sredi zbirke slik je narisal nekaj strojev; na začetek in na konec je postavil geometrijske skice, vendar ni narisal Boškovićeve krivulje.

SKLEP

Francoski pouk in njegove pritikline so v kratkih letih svojega dejanja in nehanja med Slovenci podčrtale razvoj vakuumske tehnike na naših tleh.

⁷⁸ Swedenborg, 1734, 1: 294, 395, 433, 438

⁷⁹ Swedenborg, 1734, 2: 12, 88, 145, 263, tab I, VI, XI

⁸⁰ Swedenborg, 1734, 3: 16-167, 191, 301, tab 1, 2, 3, 7, 12.

⁸¹ Francoeur, 1807, IX-XII, 93, 204, 440, 451, 485-503.

⁸² Francoeur, 1807, 90-91.



Slika 8: Crookesova vakuumna elektronka s fluorescenčnim zaslonom, poldrugo stoletje star model v Italijanski gimnaziji Koper

Poglobile so slovensko ali vsaj ljubljansko odvisnost od francoskih virov, ki pa bi bili uporabljani kot najboljši bržkone, tudi če bi jih ne podpirala moč Napoleonovih bajonetov. Vsa desetletja od francoske do marčne revolucije so tudi pri nas v veliki meri francosko stoletje od Napoleonove zasedbe pa vse do gostovanja francoskega kralja z A. Cauchyjem vred v Gorici. V tem duhu gre opazovati nastanek Napoleonovega spomenika pred Križankami, ob poljskem edinega zunaj Francije, prav tako pa bourbonske kraljeve grobnice na Kostanjevici z edino francosko okronano glavo, pokopano zunaj domovine. Ti dvojni vezi Slovencev s Parizom so le vrh sodelovanj, ki nas na Francoze vežejo tesneje kot na kateri koli drug narod, s katerim se vzajemno ne spogledujemo čez skupno mejo.

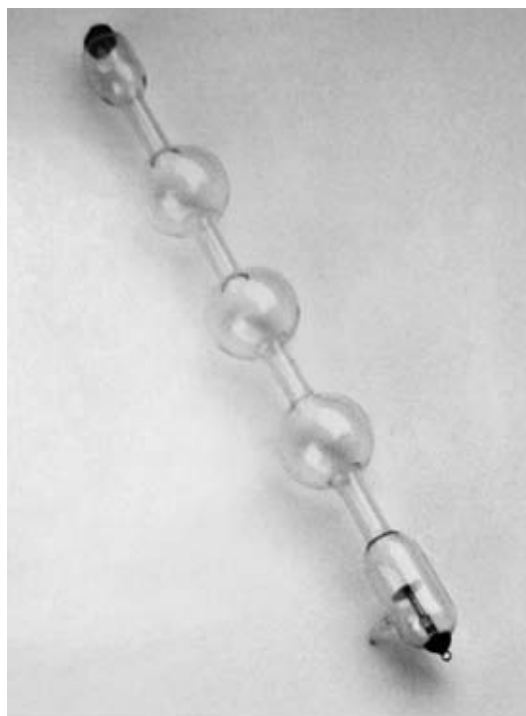
Arhivski viri in okrajšave

FSNM – Knjige in rokopisi iz knjižnice frančiškanskega samostana v Novem mestu.

Kersnik, Janez Krstnik. 1811. Inventaire des objects existantes dans le Cabinet de Chimie et de Physique des écoles centrales à Laibach. ZAL. Akc.fond 1, arh.enota 53.

Toš, Tarzicij. 1942–1944. Stvarni katalog 12 strokovnih skupin z abecedno ureditvijo piscev znotraj njih, v listkovni obliki. **FSNM**.

W – Wilde, Franz. 1803. Catalogi Librorum Bibliothecae Publicae Lycei Labacensis in Ducatu Carnioliae. Alphabetisches literarisches Verzeichnis



Slika 9: Geisslerjeva in Crookesova vakuumna elektronka, poldrugo stoletje star model v Italijanski gimnaziji Koper

der in der Laybacher Lycealbibliothek vorhandenen Werke (**NUK**. Rokopisni oddelek).

Z – Zois, Žiga. 181?. Bibliothecae Sigismundi Liberi Baronis de Zois – Catalogus. **NUK**, Ms. 667. Prodajni katalog knjigarnarja Henrika Viljema Korna (* 1755 Maastricht na Nizozemskem) končan 4. 8. 1821 z 4109 zvezki (Kidrič, 1939, 9).

ZAL – Zgodovinski Arhiv, Mestni trg 27, Ljubljana.

Zo – Zois, Žiga. 1803. **ARS** Posebno udejstvovanje, AS 1052, katalog Jerneja Kopitarja Zoisovih knjig (Kidrič, 1939, 34).

LITERATURA

- Agnes, Luciano. 2006. *Ruggero Giuseppe Boscovich un professore Gesuita all'Università di Pavia (1764–1768)*.
- Boudon, Jacques Oliver. 2006. Marmont, gouverneur général des Provinces illyriennes. *Napoleon na Jadranu. Napoléon dans l'Adriatique* (ur. Šumrada, Janez). Koper/Zadar: Annales. 221–232.
- Dahan, Jacques Rémi. 2006. Charles Nodier dans les Provinces illyriennes. *Napoleon na Jadranu. Napoléon dans l'Adriatique* (ur. Šumrada, Janez). Koper/Zadar: Annales. 249–280.
- Faganel, Jože. 1999. *Zoisovi rokopisi*. Ljubljana: ZRC SAZU.
- Faninger, Ernest. 1988. *Zoisova zbirka mineralov*. Ljubljana: Zavod SR Slovenije za varstvo naravne in kulturne dediščine.
- Faninger, Ernest. 1994/95. Sodelovanje barona Žige Zoisa in Valentina Vodnika na področju geoloških znanosti. *Geologija*. 37–38: 561–564.
- Fulhame, Elisabeth. 5. 11. 1794. *An Essay on Combustion with a View to a new Art of Dying and Painting. Wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proven Erroneous*. London: J. Cooper. Ponatis: 1810. Philadelphia: James Humphreys. Prevod: 1798. *Versuche über die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Schwefellber, Geschweltes, Wasserstoffgas, Gephosphorte Wasserstoffgas, Kohle, Licht und Sauren*. Aus dem Englischen Übersetzt von A. G. L. Lentin. Göttingen: Dieterich (NUK-8709, Z).
- Glonar, Joža. 1925. Dolinar Jurij (geslo). *SBL*. 1: 142.
- Gunz, Simon. 1810. četrta izboljšana izdaja. Prag: Haase; 1816. *Theoretisch-praktisches Rechenbuch für Lehrende und Lernende*. Prag: Sommerschen (FSNM).
- Gunz, Leopold (Samuel). 1815. *Elementar-Theorie* (NUK-4156).
- Izarn, Joseph. 1805. *Leçons élémentaires de physique et chimie expérimentales*. Paris: Lerault & Schoell (NUK-8348).
- Jozelj, S. 1992. Pouk kemije na Slovenskem do prve svetovne vojne. *Šolska kronika*. 25: 38–47.
- Kacin, Marija. 2001. *Žiga Zois in italijanska kultura*. Ljubljana: ZRC SAZU.
- Kidrič, France. 1939. *Zoisova korespondenca 1808–1819*. Ljubljana: SAZU.
- Kolanović, Josip; Šumrada, Janez. 2005. Napoleon in njegova uprava na vzhodnem Jadranu in na ozemlju vzhodnih Alp 1806–1814. Zagreb: Hrvatski državni arhiv.
- Lacroix, Sylvester François. 1801. *Traité élémentaire de calcul différentiel et de calcul integral*. Paris. Ponatis: 1806 (NUK-4301), 1810, 1895.
- Lalande, J. J. L. F. (1769): *Voyage en l'Italie (Z)*. Ponatis (1786): *Voyage en l'Italie, contenant l'histoire & les anecdotes les plus singulieres de l'Italie, & sa description; les usages, le gouvernement, le commerce, la littérature, les arts, l'histoire naturelle, & les antiquités; avec des jugemens sur les ouvrages de peinture, sculpture & architecture, & les plans de toutes les grandes villes d'Italie*. 8. del. Pariz, Veuve Desaint.
- Maixner, Rudolf. 1960. Charles Nodier et l'Illyrie. Paris: Didier.
- Marković, Željko. 1968–1969. Ruđer Bošković. Zagreb: JAZU.
- Neumann, Johan Philip. 1808. *Compendiaria Physica*. 1–3. Cum 3 figuris. Graecii: Ferstl (NUK-8215, izposojeno leta 1966, izgubljeno).
- Neumann, Johan Philip. 1818–1820. *Lehrbuch*. 1–2. 12 Kupfer. Wien: Gerold (NUK-8514).
- Polvani, Giovanni. 1942. Alessandro Volta. Pisa: Domus Galileana.
- Schiviz von Schivizhoffen, Ludwig. 1904. Der Adel in der Matrikel des Görz. Görz: samozaložba.
- Soban, Darinka. 2004. Johannes A. Scopoli – Carl Linneaus Dopisovanje/Correspondence 1760–1775. Ljubljana: Prirodoslovno društvo Slovenije.
- Šumrada, Janez. 2001. Žiga Zois in Déodat de Dolomieu. *Kronika*. 49/1–2: 65–72.
- Šumrada, Janez. 2007. Poglavitne poteze napoleonske politike v Ilirskih provincah. *Zgodovinski časopis*. 61/1–2: 75–84.
- Valenčič, Vlado; Faninger, Ernest; Gspan-Prašelj, Nada. 1991. Zois Žiga (Sigismund) pl. Edelstein. *SBL*. 15: 832–846.
- Vrhovec, Ivan. 1891. *Zgodovina Novega mesta*. Ljubljana.
- Zelli, Rafael. 1811. *Registre de correspondance*. VII. NUK, rokopisni oddelek.

NOVICE

ZLATO PRIZNANJE ZA IZDELEK ODSEKA ZA TANKE PLASTI IN POVRŠINE INSTITUTA "JOŽEF STEFAN"

O naših dosežkih sodelavci inštituta poročamo v znanstvenih revijah in na znanstvenih konferencah. Za tiste odseke, ki intenzivneje sodelujemo z industrijo, pa imajo poseben pomen specializirani sejmi. Na njih predstavljamo svojo dejavnost, seveda v tistem segmentu, ki je zanimiv za industrijo. Tam spoznavamo potencialne industrijske partnerje, kjer lahko sodelovanje obsega od prvih preizkusov do prijave skupnih projektov.

Osrednja dejavnost Odseka za tanke plasti in površine so raziskave in razvoj trdih zaščitnih prevlek. Z njimi zaščitimo orodja in strojne dele pred obrabo in s tem povečamo njihovo obstojnost, povečamo produktivnost, zmanjšamo izmet, izboljšamo kakovost izdelka ali celo omogočimo nov tehnološki postopek (obdelava v trdo, visokohitrostna obdelava, suha obdelava). V okviru odseka deluje Center za trde prevleke, kjer je pretežni del dejavnosti zaščita specifičnih orodij za industrijske partnerje. Zahteve po nižji ceni izdelka in vse večji obseg različnih izdelkov in materialov zahtevajo razvoj novih, specializiranih prevlek. Zahtevane lastnosti obsegajo visoko trdoto, veliko žilavost, dobro oprijemljivost na podlago, nizek koeficient trenja, oksidacijsko in korozijsko obstojnost in vrsto specifičnih lastnosti, lastnih določenemu obdelovalnemu procesu.

Ena od pomanjkljivosti sodobnih trdih prevlek je njihova barva, ki je v večini primerov kovinsko siva, torej zelo podobna barvi osnovnega materiala (orodno jeklo ali karbidna trdina). Estetski vidik je sicer v orodjarstvu drugotnega pomena, ima pa barvni kontrast več praktičnih prednosti, med njimi olajšano razlikovanje različnih prevlek in orodij ter lažje prepoznavanje obrabe. Če ima prevleka izrazito barvo, potem lahko delavec na obdelovalnem stroju hitreje zazna obrabo in s pravočasno zaustavitvijo proizvodnje prepreči hujše poškodbe površine orodja in zmanjša izmet. Hujše poškodbe zmanjšajo možnost obnove orodja. V industrijski proizvodnji se sedaj uporablja že več kot 60 različnih prevlek, ki so namenjene za specifično uporabo. Orodja se po izrabi tudi nekajkrat obnavljajo. To pomeni, da se orodja od uporabnika vračajo k izdelovalcu orodja in naprej k tistemu, ki poskrbi za zaščito orodja s trdimi prevlekami. Za praktično delo je zelo pomembno, da lahko operaterji in vsi drugi akterji, ki sodelujejo pri



Slika 1: Listina o podelitvi zlatega priznanja in umetniška skulptura, ki smo ju na celjskem sejmu prejeli za modre supernitridne prevleke

obnovi orodja, ločijo posamezna orodja, da ne pride do zamenjav. S tega vidika je karakteristična barva prevleke zelo koristna. Zaradi zelo zahtevnih tribo-loških razmer na stiku orodje-obdelovanec je onemogočena uporaba kakršnih koli barvnih premazov. V poštev pride le barva, ki je lastna sami trdi prevleki.

Že leta 2005 smo med pripravo prvih nanoplastnih prevlek na osnovi TiAlN in TiN opazili, da imajo prevleke z izbrano modulacijsko periodo značilno modro barvo. Vendar takrat v obstoječih napravah nismo mogli pripraviti prevleke z enakomerno in ponovljivo barvo na podlagah oz. orodjih s komplicirano geometrijo. To nam je uspelo šele konec lanskega leta v novi najsodobnejši napravi CC800/9 sinOx ML, ki smo jo instalirali pred enim letom.

V tej napravi lahko z novimi postopki nanašanja (pulzno naprševanje, pulzno naprševanje pri velikih močeh) pripravimo t. i. **supernitridne prevleke**. Zanje je značilno, da imajo nanokristalinično mikrostrukturo (njihova površina je zato bolj gladka, trenje pa manjše), da imajo nanostrukturirano morfolo-gijo, njihova oprijemljivost na podlage je boljša, notranje tlačne napetosti pa so manjše. Odlikujejo se tudi z višjo trdoto v vročem in večjo oksidacijsko in termično obstojnostjo. Naštete lastnosti prevlek dosežemo tako, da povečamo stopnjo ionizacije uparjenih atomov tarče in reaktivnega plina, ki ga uvajamo v vakuumsko posodo. Povečana ionizacija je posledica razporeditve štirih magnetronskih izvirov za naprševanje v konfiguracijo, kjer se magnetne silnice sosednjih magnetronov zaprejo in oblikujejo t. i. magnetno "steklenico". Takšno magnetno polje bistveno podaljša pot elektronov, zato se stopnja ionizacije razpršenih atomov (kovinske) tarče bistveno poveča. Atomi reaktivnega plina pa se ionizirajo pri prehodu skozi t. i. votlo anodo. V primerjavi s klasičnim postopkom magnetronskega naprševanja se stopnja ionizacije uparjenih delcev tarče in reaktivnega plina poveča za približno desetkrat. Pozitivno nabite ione lahko pospešimo z negativno napetostjo na podlagah. Od njihove energije so odvisne oprijemljivost, mikrostruktura in notranje napetosti v prevleki.

V preteklem letu smo razvili nanoplastno prevleko na osnovi AlTiN in TiN, kjer z modulacijo debeline vrhnjih plasti (velikosti nekaj deset nanometrov) spreminjamo barvo. Nasprotno od doslej znanih in široko uporabljenih enoplastnih dekorativnih prevlek, kjer barvo spreminjamo s sestavo prevleke, pri našem postopku barvo supernitridnih prevlek spreminjamo s

strukturo in debelino vrhnje plasti, ki je v nanometrskem območju. Modre supernitridne prevleke pripravimo torej tako kot standardne nanoplastne prevleke – bistvena razlika je v le v strukturi vrhnje plasti. Priprava modrih supernitridnih prevlek na podlage s komplicirano geometrijo zahteva natančno kontrolo debeline prevleke po vsej površini orodja. Natančnost, s katero uravnavamo debelino vrhnje plasti, je približno 2 nm. Za ta namen smo naredili računalniško simulacijo procesa nanašanja prevlek na orodja, ki se vrtijo okrog več osi hkrati.

Druge lastnosti prevleke, ki je debela okoli 3 μm , so nespremenjene. Z drugimi besedami, uspelo nam je spremeniti barvo in ob tem obdržati funkcionalne lastnosti prevleke. Preskusi v realnih industrijskih razmerah so bili zelo uspešni, in prevleko smo ponudili na trgu.

V Celju poteka vsaki dve leti t. i. "sejemski četvorček", ki vzporedno obsega štiri sejme. Letos je bil to 10. sejem Forma tool (orodja, orodjarstvo in orodni stroji), 8. sejem Plagkem (plastika, guma in kemija), 4. sejem Graf&Pack (grafika, papir, grafični stroji, oprema, embalaža) in 3. sejem Livarstvo. Sejem je bil od 20. do 24. aprila na celjskem sejmišču. Na sejmu se je predstavilo več kot 600 razstavljalcev iz 30 držav. Center za trde prevleke je imel razstavni prostor na sejmu Forma tool, kjer smo kot osrednji izdelek predstavili modre nanoplastne prevleke.

Na prireditvi so podelili priznanja v dveh kategorijah (orodja/podporne dejavnosti) za vsak sejem posebej. Center za trde prevleke Instituta "Jožef Stefan" je prejel zlato priznanje v kategoriji "Izdelki, oprema, postopki in storitve iz podporne dejavnosti orodjarstvu". Drugače povedano, supernitridne modre prevleke so bile priznane kot najboljše podporna storitev v orodjarstvu v zadnjih dveh letih. Posebej je treba poudariti, da je orodjarstvo v Sloveniji zelo razvita in konkurenčna dejavnost, ki se odlikuje po visoki dodani vrednosti na zaposlenega, po pretežni izvozni naravnosti in velikem vlaganju v razvoj. Prav to pa je poslanstvo raziskovalne sfere, v našem primeru Instituta "Jožef Stefan", da zagotavlja podporo in prenos znanja iz znanosti v industrijsko prakso.

dr. Peter Panjan,
dr. Miha Čekada,
Matjaž Panjan, univ. dipl. inž.
Institut "Jožef Stefan", Ljubljana

DRUŠTVENE NOVICE

DELOVANJE DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE 1999–2009

UVOD

Letos obeležuje Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije 50-letnico delovanja. Ob takšni priliki je navada, da se objavi zaokrožena zgodovina društva. Pri tem ne smejo manjkati sezname predsednikov in drugih funkcionarjev, pregled pomembnejših dogodkov ipd. Takšen podroben članek je bil že objavljen ob 40-letnici društva (J. Gasperič, *Vakuumist* 19/3 (1999) 4–14) in ga zato nima smisla podvajati. Namen tega prispevka pa je oris dogodkov od 40-letnice do danes. Gre torej nekako za dopolnitev in nadaljevanje citiranega članka.

Večina pomembnejših dogodkov je bila objavljena v *Vakuumistu*, največkrat v rubriki Društvene novice, nekaj neobjavljenih podatkov pa sem zbral tudi neposredno od funkcionarjev društva.

VAKUUMIST

Ena od najpomembnejših aktivnosti društva je izdajanje strokovnega časopisa *Vakuumist*. Izhajati je začel leta 1981, v začetku 90-ih let pa je dobil današnjo podobo, ki se odtlej ni več bistveno spremenjala. Od leta 1991 naprej je glavni urednik dr. Peter Panjan. Na leto izidejo štiri številke, od tega je ena

dvojna, pri nakladi 400 izvodov. V zadnjih desetih letih (datirano 1999–2008) je izšlo 32 števil, kjer je bilo na skupaj 1308 straneh objavljenih 193 strokovnih člankov, poleg tega pa še vrsta krajših novic (društveno dogajanje, poročila s konferenc, recenzije novih knjig ipd.). V eni številki je od štiri do osem člankov, od tega je po navadi eden iz rubrike *Nasveti*, kjer na kratko svetujemo o reševanju vsakdanjih problemov iz vakuumске prakse. Uveljavljena navada je tudi, da je eden članek posvečen zgodovini vakuumске tehnike izpod peresa dr. Stanislava Južniča.

V tem desetletnem obdobju je največ člankov objavil urednik dr. Peter Panjan (skupaj 44, od tega 27 kot prvi avtor), sledita mu dr. Stanislav Južnič (skupaj 40, od tega 39 kot prvi avtor), dr. Miha Čekada (skupaj 29, od tega 16 kot prvi avtor). Več kot osem prispevkov pa še imajo doc. dr. Miran Mozetič, dr. Jože Gasperič, doc. dr. Alenka Vesel in dr. Ingrid Milošev.

Vakuumist ureja 16-članski uredniški odbor, katerega jedro sestavljajo urednik dr. Peter Panjan, lektor dr. Jože Gasperič, korektor dr. Miha Čekada in tehnični urednik Miro Pečar. Slednji je mesto tehničnega urednika prevzel z začetkom leta 2003 od dotedanje oblikovalke Jane Strušnik. Izhajanje *Vakuumista* sofi-



Slika 1: Naslovnice treh knjig, ki jih je društvo izdalo v letih 2002–2004

nancirajo Javna agencija Republike Slovenije za raziskovalno dejavnost (preko javnega razpisa za sofinanciranje periodike), sponzor Pfeiffer Vacuum Austria GmbH, oglaševalci ter seveda članarina.

Dvajsetletnico Vakuumista smo na kratko obeležili leta 2001, ob tem pa pripravili zgoščen seznam vseh objavljenih člankov (M. Čekada, Vakuumist 22/1 (2002) 29–33). Leta 2005 smo se lotili obsežnega projekta sistematičnega skeniranja vseh starih števil, postavitve spletnega brskalnika in objave vseh števil na internetu. Pdf-datoteke v resoluciji 100 dpi so prosto dosegljive na naslovu <http://www.imt.si/dvts/archiv.htm>.

PUBLIKACIJE

Poleg rednega izdajanja revije Vakuumist društvo občasno izdaja knjige s področja vakuumске znanosti in tehnike (slika 1). Knjiga "Nasveti za uporabnike vakuumске tehnike" iz leta 2002 je kompilacija 38 člankov, ki jih je dr. Jože Gasperič objavil v Vakuumistu v rubriki Nasveti. Obsega različna področja problemov iz prakse in kako jih rešujemo, zato je nepogrešljiv pripomoček za vsak vakuumski laboratorij.

Leta 2003 je izšla knjiga "Vakuumska znanost in tehnika", ki je zaokroženi učbenik za celotno področje vakuumа. Posamezna poglavja so napisali naslednji avtorji: France Breclj, doc. dr. Janez Kovač, doc. dr. Miran Mozetič, dr. Vincenc Nemanič, Janez Novak, dr. Peter Panjan, mag. Andrej Pregelj in dr. Janez Šetina. Uredil jo je dr. Vincenc Nemanič.

Knjiga "Zgodovina raziskovanja vakuumа in vakuumskih tehnik" je izšla leta 2004. Napisal jo je dr. Stanislav Južnič, uredila pa sta jo dr. Peter Panjan in dr. Miha Čekada. Obsega večino do sedaj objavljenih člankov v Vakuumistu s področja zgodovine vakuumа, vendar predelano v enotno knjižno obliko.

Člani društva so napisali tudi več drugih knjig, a so jih izdali pri drugih založbah. Od teh omenimo knjigo "Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami", ki sta jo napisala dr. Peter Panjan in dr. Miha Čekada in je zaokrožen pregled aplikacij s področja vakuumskih tankih plasti.

KONFERENCE

Društvo v sodelovanju s Hrvaškim vakuumskim društvom organizira že tradicionalna letna srečanja hrvaških in slovenskih strokovnjakov s področja vakuumске znanosti in tehnike (slika 2). Načeloma poteka izmenično, eno leto v Sloveniji in drugo v Hrvaški (tabela 1). Kadar poteka v kateri od teh držav tisto leto Združena vakuumška konferenca (JVC), ločenega hrvaško-slovenskega ne organiziramo, saj se že srečamo v okviru te konference. Doslej so bila srečanja enodnevna z 10–20 predavanji in 20–30 posterji. Udeležencev je okoli 50, organizatorjem pa vedno uspe privabiti tudi nekaj razstavljalcev. Ob srečanju izide tudi zbornik povzetkov, izbrana predavanja pa so objavljena v reviji Materiali in tehnologije ali hrvaški reviji Strojarnstvo.

Društvo je tudi eden od nosilcev Združene vakuumске konference (JVC – Joint Vacuum Conference), ki združuje vakuumiste sosednjih držav



Slika 2: Udeleženci hrvaško-slovenskega srečanja na Brdu pri Kranju leta 2003

Slovenije, Hrvaške, Avstrije in Madžarske, od leta 2004 pa tudi Češke in Slovaške (tabela 2). Konferenca je bienalna in traja cel teden, v katerem se zvrsti okoli 60 predavanj, predstavljenih pa je več kot 100 posterjev. Udeležencev je 150–200, od tega okoli 20 iz Slovenije. Za naše društvo je bilo najpomembnejše srečanje leta 2004, ki smo ga organizirali v Portorožu (slika 3). Zbornik z 49 prispevki je po recenziji izšel kot redna številka revije *Vacuum* (80/1–3 (2005) 1–264) z gostujoči uredniki dr. Janezom Šetino, prof. dr. Moniko Jenko in prof. dr. Antonom Zalarjem (slika 4).

Člani društva se udeležujejo tudi drugih sorodnih konferenc s področja vakuumu, pri tem je treba omeniti Evropski vakuumski kongres (EVC) in mednarodni vakuumski kongres (IVC). Na Evropskem vakuumskem kongresu leta 2001 v Madridu je naša članica doc. dr. Alenka Vesel prejela nagrado za najboljši poster. Vsako leto jeseni poteka v Portorožu konferenca o materialih in tehnologijah, ki združuje tri dogodke, eden od njih je tudi Slovensko vakuumsko posvetovanje.

Tabela 1: Hrvaško-slovenska srečanja (1999–2009)

št.	datum	kraj	opombe
6.	17. 6. 1999	Ljubljana (Kemijski inštitut)	
7.	4.–9. 6. 2000	Pulj, Hrvaška	v okviru JVC-8
8.	23. 5. 2001	Brdo pri Kranju	
9.	15. 5. 2002	Trakošćan, Hrvaška	
10.	22. 5. 2003	Brdo pri Kranju	
11.	28. 9.–2. 10. 2004	Portorož	v okviru JVC-10
12.	18. 5. 2005	Trakošćan, Hrvaška	
13.	13. 6. 2006	Koprivnica, Hrvaška	
15.	1. 6. 2007	Bled	
15.	4. 6. 2008	Varaždin, Hrvaška	
16.	4.–5. 6. 2009	Bohinj	

Tabela 2: Združene vakuumske konference (JVC, 1999–2009)

št.	datum	kraj
8.	4.–9. 6. 2000	Pulj, Hrvaška
9.	16.–20. 6. 2002	Seggau, Avstrija
10.	28. 9.–2. 10. 2004	Portorož, Slovenija
11.	24.–28. 9. 2006	Praga, Češka
12.	21.–26. 9. 2008	Balatonalmádi, Madžarska

DRUGE AKTIVNOSTI

Med drugimi aktivnostmi najprej omenimo vakuumске tečaje. Enega smo organizirali namensko za podjetje Iskra Kondenzatorji v Semiču (10.–11. 10. 2000), ki se ga je udeležilo 30 delavcev tega podjetja. Organizirali smo tudi štiri tečaje Osnove vakuumске tehnike, in sicer 19.–21. 1. 2000 (17 udeležencev), 26.–27. 11. 2003 (12 udeležencev), 11.–12. 4. 2006



Slika 3: Utrinek z 10. združene vakuumске konference

(15 udeležencev) in 8.–9. 1. 2009 (13 udeležencev) v Ljubljani. Udeleženci so bili deloma z inštitutov in deloma iz industrije, pomemben delež pa so predstavljali mladi raziskovalci.

Društvo je organiziralo dve strokovni ekskurziji, in sicer 23. 5. 2002 v jeklaro Acroni na Jesenice (20 udeležencev) in 19. 12. 2006 v Nuklearno elektrarno Krško (slika 5, 48 udeležencev).

Dne 6. 3. 2003 smo na občnem zboru v Ljubljani dopolnili statut in volili novo vodstvo. Odslej je mandat predsednika tri leta, volimo pa tudi prihodnjega predsednika, ki zasede položaj čez tri leta (tabela 3). Za prvega predsednika po novem statutu je bil izvoljen dr. Janez Šetina, ki je delo opravljal v mandatu 2003–2007. Njegov naslednik je aktualni predsednik



Slika 4: Naslovnica številke revije *Vacuum*, kjer so zbrani prispevki z Združene vakuumске konference v Portorožu



Slika 5: Udeleženci strokovne ekskurzije v Nuklearno elektrarno Krško

doc. dr. Miran Mozetič. Na občnem zboru 8. 5. 2007 smo za aktualnega predsednika potrdili doc. dr. Mirana Mozetiča in za prihodnjega predsednika izvolili doc. dr. Janeza Kovača. Za tekoče vodenje društva skrbi izvršni odbor društva, ki se sestaja približno petkrat letno. Društvo je član Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in aplikacije (IUVSTA, tabela 4). Slovenski predstavniki se redno udeležujejo sej izvršilnega odbora, eno sejo pa smo sami organizirali (86. sejo v Portorožu, v okviru Združene vakuumске konference).

Dr. Janez Šetina je bil v obdobju 2001–2004 tajnik Sekcije za vakuumsko znanost in tehnologijo (Vacuum science and technology division), v obdobju 2004–2007 pa predsednik. V tekočem obdobju (2007–2010) pa je predsedujoči Odbora za nagrade in štipendije (Awards and scholarship committee). Prof.

dr. Monika Jenko je bila v obdobju 2001–2004 tajnik Sekcije za uporabno znanost o površinah (Applied surface science division), v obdobju 2004–2007 pa predsednik.

V teh desetih letih so nas zapustili naslednji aktivni člani: Rastislav Zavašnik (1937–1999), Marija Tavželj (1956–1999), prof. dr. Velibor Marinković (1929–2000), dr. Avgust Belič (1928–2002), Smiljan Jerič (1922–2004) in Jože Planinc (1924–2008).

Tabela 3: Predsedniki Društva za vakuumsko tehniko Slovenije

obdobje	predsednik
1975–1982	dr. France Lah
1982–1985	prof. dr. Anton Zalar
1985–1991	prof. dr. Monika Jenko
1991–2003	mag. Andrej Pregelj
2003–2007	dr. Janez Šetina
2007–	doc. dr. Miran Mozetič

Tabela 4: Predstavniki društva v IUVSTI

obdobje	predstavnik
1963–1974	dr. Evgen Kansky
1974–1980	dr. France Lah
1980–1986	dr. Jože Gasperič
1986–1992	prof. dr. Anton Zalar
1992–1998	prof. dr. Monika Jenko
1998–2004	mag. Andrej Pregelj
2004–2007	dr. Janez Šetina
2007–	doc. dr. Miran Mozetič

Opomba: V času Jugoslavije smo svojega predstavnika v IUVSTI imeli v okviru takratne Zveze društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije (JUVAK), pri čemer so bili predstavniki brez izjeme iz Slovenije.

dr. Miha Čekada
Institut "Jožef Stefan", Ljubljana



DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE
SLOVENIAN SOCIETY FOR VACUUM TECHNIQUE

DVTS, Teslova 30
1000 Ljubljana, Slovenija
Tel.: (+386) 01 477 3405
Faks.: (+386) 01 477 3440
E-pošta: info@dvts.si
Splet: www.dvts.si

Vabilo

Spoštovani!

Vljudno Vas vabimo na proslavo 50-letnice delovanja društva, ki bo v hotelu Zlatorog v Bohinju **5. junija 2009** z začetkom ob **13. uri**.

Program

- | | |
|-------------|--|
| 13.00 | Prihod članov društva |
| 13.30 | Glasbeni utrinek – glasbena skupina PHD-research band |
| 13.40 | Slavnostni nagovor predsednika DVTS |
| 14.00–16.00 | Slovesno kosilo. Vmes glasba. Ob koncu kosila podelitev spominskih jubilejnih plaket in daril navzočim članom društva. |
| 16.00–17.30 | Avtobusni izlet do Doma pri Savici, nato ogled slapa Savica (ob lepem vremenu) |
| 18.00 | Sklep proslave in odhod avtobusa s povabljenici, člani DVTS, v Ljubljano |

Predsednik DVTS
doc. dr. Miran Mozetič

Vljudno Vas prosimo, da svojo namero o udeležbi na proslavi čim prej sporočite po telefonu. Kontaktne osebe: Janez Kovač (01) 477 3403, Uroš Cvelbar (01) 477 3536, Vincenc Nemanič (01) 477 3409 in Ruža Bolte (tajnica, (01) 477 3398). Sporočilo o udeležbi in prijavo za avtobusni prevoz lahko pošljete tudi po elektronski pošti: janez.kovac@ijs.si.

*Za prijavljene člane društva bomo organizirali tudi **avtobusni prevoz** iz Ljubljane, Teslova 30 (izpred stavbe bivšega IEVT-ja) z odhodom ob **11.30** in predvidenim povratkom ob 19. uri. **Rok za prijavo: 31. maj 2009.***

Leading innovations.

Our vacuum technology developments always keep us a step ahead!

That holds true today, just as it did back when we invented the turbopump.



1958

TVP 500

Pumping speed N ₂ :	140 l/s
Rotational speed:	16,000 RPM
Circumferential speed:	142 m/s
Height:	370 mm
Width:	680 mm
Weight:	96 kg

2008

HiPace™ 300

Pumping speed N ₂ :	250 l/s
Rotational speed:	60,000 RPM
Circumferential speed:	330 m/s
Height:	195 mm
Width:	144 mm
Weight:	6 kg



SCAN d.o.o. Preddvor

Phone: +386 4 2750 200 · Fax: +386 4 2750 240 · scan@siol.net

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Phone: +43 1 894 17 04 · Fax: +43 1 894 17 07 · office@pfeiffer-vacuum.at

www.pfeiffer-vacuum.net