

ICONISMUS XI



VAKUUMIST

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



41 let
DVTS

LJUBLJANA, APRIL 2000

ISSN 0351-9716

LETNIK 20, ŠT. 1, 2000

UDK 533.5.62:539.2:669-982

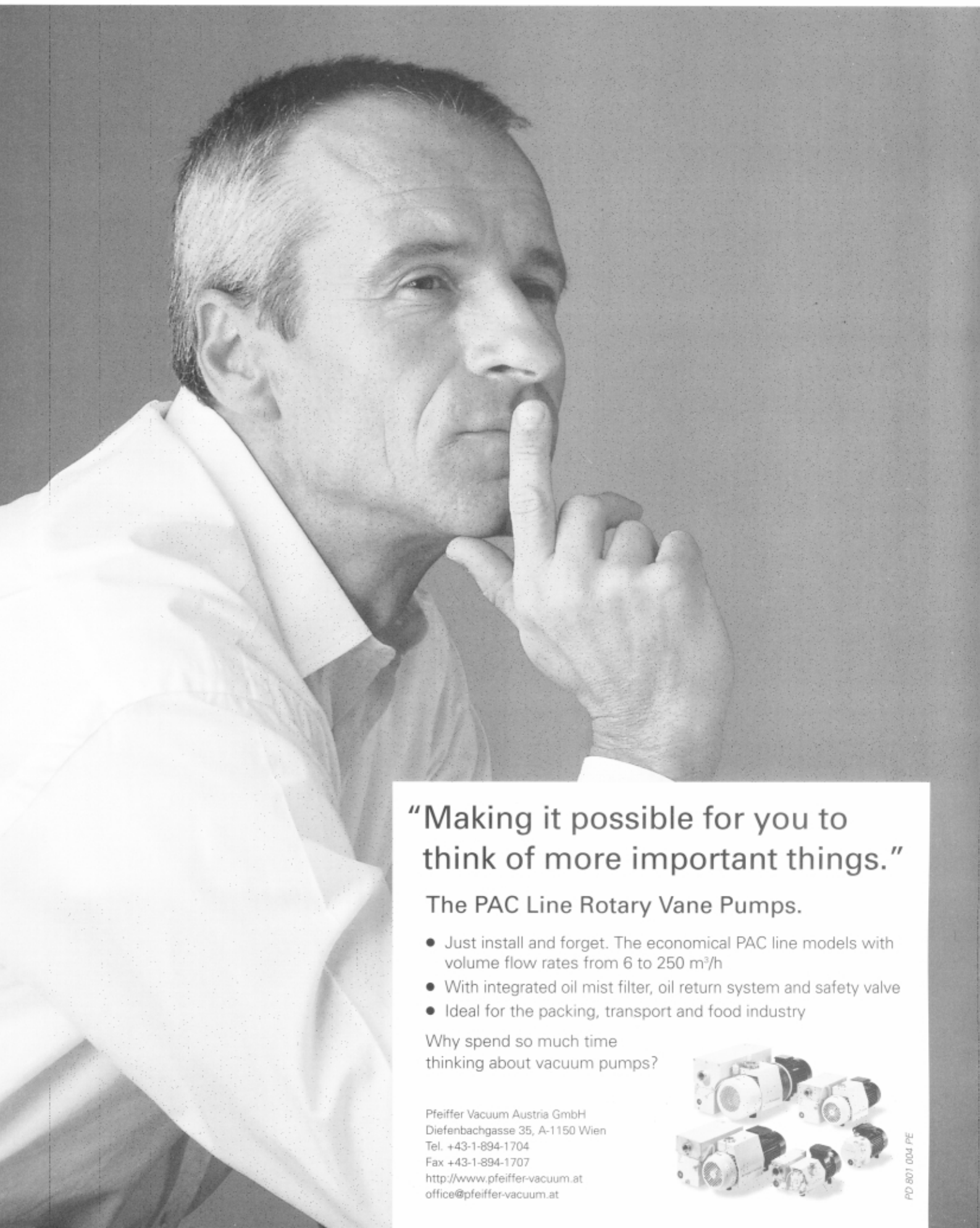


SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240

PFEIFFER



VACUUM



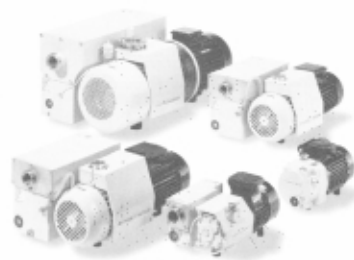
**"Making it possible for you to
think of more important things."**

The PAC Line Rotary Vane Pumps.

- Just install and forget. The economical PAC line models with volume flow rates from 6 to 250 m³/h
- With integrated oil mist filter, oil return system and safety valve
- Ideal for the packing, transport and food industry

Why spend so much time
thinking about vacuum pumps?

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35, A-1150 Wien
Tel. +43-1-894-1704
Fax +43-1-894-1707
<http://www.pfeiffer-vacuum.at>
office@pfeiffer-vacuum.at



VSEBINA

☐ Vpliv faznih mej na električne lastnosti keramičnih gorivnih celic (D. Kek, S. Pejovnik)

☐ Uporaba kisikove plazme v sodobnih tehnologijah (M. Mozetič, P. Panjan)

☐ Vakuumska molekularna destilacija - 3. del (B. Povh)

☐ Primerjava metod merjenja debeline tankih plasti (M. Čekada)

☐ Kako je visoki vakuum vdrl v Saturnus (J. Gasperič)

☐ Zgodovina vakuumske metalurgije (S. Južnič)

☐ NASVETI

☐ OBVESTILA

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 2000.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 2000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

VAKUUMIST

- ☐ Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- ☐ Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- ☐ Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Stanislav Južnič, Janez Kovač, dipl. ing., dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- ☐ Lektor: dr. Jože Gasperič
- ☐ Korektor: mag. Miha Čekada
- ☐ Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)177 66 00
- ☐ Elektronska pošta: DVTs.group@guest.arnes.si
- ☐ Domača stran DVTs: <http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>
- ☐ Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- ☐ Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol
- ☐ Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- ☐ Tisk: PLANPRINT, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana

VPLIV FAZNIH MEJ NA ELEKTRIČNE LASTNOSTI KERAMIČNIH GORIVNIH CELIC

Darja Kek, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Stane Pejovnik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Murnikova 6, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Influence of Phase Boundaries on the Electrical Properties of Ceramic Fuel Cells

ABSTRACT

Electrical properties of materials such as semiconductors and solid ion conductors are determined by interfacial properties which are usually significantly different from those of the bulk material. The boundary separates individual grains in polycrystalline materials or the bulk of two neighbouring phases, e.g. a metal electrode and an ionic crystal or semiconductor. A special type of interfacial region is the boundary between three phases (electrode/electrolyte/gas) which plays an important role in solid fuel cells. For example, both the electrochemical reaction of oxidation of fuel and reduction of oxidant takes place at the corresponding 3-phase boundary. Understanding the kinetics of reaction is necessary for fuel cell optimization and new materials.

POVZETEK

Električne lastnosti trdnih materialov, kot so polprevodniki in trdni ionski prevodniki, v veliki meri določajo lastnosti mej. Mejo definiramo kot področje, ki loči homogene dele materiala. Poleg mej med zrni v polikristaliničnem trdnem elektrolitu in mej med različnimi fazami je v gorivnih celicah pomembna še trojna fazna meja (elektroda/elektrolit/plin), kjer poteka elektrokemijska reakcija. Poznavanje kinetike reakcije je pomembno za optimizacijo delovanja gorivne celice in razvoj materialov.

1 Gorivne celice

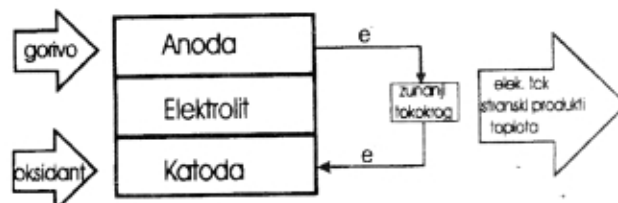
Gorivne celice so naprave za pridobivanje električne energije z elektrokemijsko reakcijo med gorivom in oksidantom. Poznamo več vrst gorivnih celic. Najpogostejša je razdelitev glede na temperaturno območje delovanja (nizko, srednje, visoko) in glede na vrsto elektrolita (tekočine, polimerna membrana, keramični oksidi, staljeni karbonati). Od obeh omenjenih parametrov pa je odvisna uporaba gorivnih celic (za električne centrale, avtomobile, vesoljska plovila ipd).

O visokotemperaturnih keramičnih gorivnih celicah smo v Vakuumistu že govorili /1/. V tem delu pa se bomo omejili na njihove električne lastnosti.

Keramične gorivne celice so sestavljene iz dveh elektrod (anode in katode), ki ju ločuje trdni elektrolit (slika 1). Gorivo (npr. vodik) dovajamo na anodo, kjer se oksidira, sproščeni elektroni pa se odvajajo preko zunanjskega tokokroga. Oksidant (npr. kisik) dovajamo na katodo, kjer se reducira in sprejme elektrone iz zunanjskega tokokroga. Pretok elektronov (od anode proti katodi) preko zunanjskega tokokroga lahko izkoristimo za opravljanje zunanjskega električnega dela.

Komponente, ki sestavljajo gorivne celice, so: elektrolit, katoda, anoda in vezni material. Vsaka komponenta mora imeti določeno stabilnost (kemijsko, fazno, morfološko in dimenzijsko) v oksidacijskem in/ali redukcijskem okolju, kemijsko kompatibilnost z drugimi komponentami in določeno vrsto in stopnjo električne prevodnosti. Gostota elektrolita in veznega materiala mora biti visoka, da preprečuje mešanje plinov, med-

tem ko morata biti anoda in katoda porozni, da omogočata transport plinov na reaktivna mesta. Seveda so pomembne še dobre mehanske lastnosti in nizka cena.

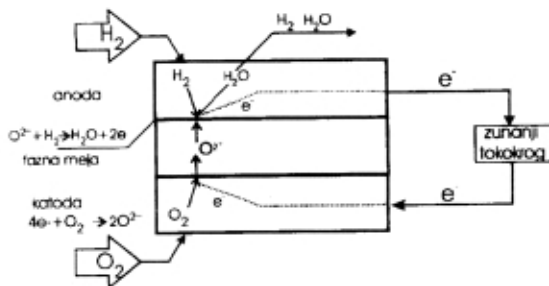


Slika 1: Shema delovanja gorivne celice

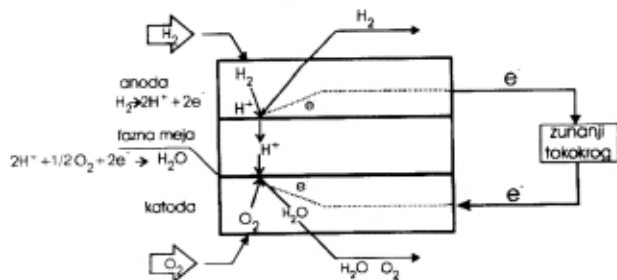
Gorivne celice imajo v primerjavi s standardnimi načini pridobivanja energije kar nekaj prednosti. Izkoristek je večji, ker se električna energija pridobiva direktno iz kemične. Komponente, ki sestavljajo celico, so trdne snovi, kar omogoča različne oblike, ki jih v primerih, ko so sestavni deli celice tekočine /2/, ni mogoče doseči. Visoka temperatura delovanja ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) poveča hitrost kemijske reakcije. S tem se poveča izkoristek in zmanjša količina stranskih, nezaželenih produktov. Slaba lastnost visokotemperaturnih gorivnih celic pa so posebni materiali, ki so potrebni za obratovanje pri visokih temperaturah, in začetno ogrevanje.

Vodik je sedaj najbolj pogosto gorivo pri keramičnih gorivnih celicah in ga pridobivajo iz ogljikovodikov, alkohola ali premoga. Kot oksidant se uporablja kisik, ki ga je v zraku dovolj. Elektrolit, ki sodeluje pri konverziji vodika (pri čemer nastaja voda), je lahko kisikov ionski prevodnik ali vodikov ionski (protonski) prevodnik. Sedanje generacije keramičnih gorivnih celic lahko glede na elektrolit razdelimo na dva tipa: tiste, ki uporabljajo kisikov ionski prevodnik, in tiste, ki uporabljajo vodikov ionski (protonski) prevodnik (mlajša generacija). Shematski prikaz obeh tipov gorivnih celic prikazujeta sliki 2 in 3. Glavna razlika med njima je mesto v gorivni celici (elektroda), kjer pri reakciji nastaja voda: na oksidni elektrodi (katodi) pri protonskem prevodniku oziroma gorivni elektrodi (anodi) pri elektrolitih, kjer prevajajo kisikovi ioni. Doslej poznani elektroliti za oba tipa keramičnih gorivnih celic so izključno oksidi, zato se tudi gorivne celice imenujejo oksidne gorivne celice (SOFC-solid oxide fuel cells). Najbolj raziskan elektrolit, ki prevaja kisikove ione, je cirkonijev dioksid (ZrO_2), stabiliziran z itrijem (Y), znan pod kratico YSZ. Kot anoda se uporablja kompozit (Ni/YSZ) v oblik porozne elektrode, kot katoda pa dopiran lantanov manganit (LaMnO_3) /3/.

Obširne raziskave mlajše generacije gorivnih celic na osnovi protonsko prevodnega elektrolita je sprožil odkritje Iwahare in sodelavcev /4/ v osemdesetih letih. Ugotovili so, da določeni oksidi s perovskitno strukturo



Slika 2: Shematski prikaz delovanja gorivnih celic na osnovi kisikovega ionskega prevodnika



Slika 3: Shematski prikaz delovanja gorivnih celic na osnovi vodikovega ionskega prevodnika

na bazi SrCeO_3 in BaCeO_3 v vodikovi atmosferi ali v prisotnosti vodne pare pri visokih temperaturah kažejo protonsko prevodnost. Posledica teh odkritij so bile raziskave možnosti neposredne uporabe teh materialov v visokotemperaturnih vodikovih senzorjih /5/, senzorjih vlage, gorivnih celicah in celicah za elektrolitsko pridobivanje vodika ter v keramičnih elektrokemijskih reaktorjih. Omenjeni oksidi so zanimivi zaradi visoke ionske prevodnosti ter dobre strukturne in kemijske stabilnosti pri teh temperaturah /6-10/. Primer uspešne uporabe protonsko prevodnih oksidov je CaZrO_3 , dopiran z indijem, ki je vgrajen v vodikov senzor pri pridobivanju tekočega aluminija /11/. Protonsko prevodnost so v začetku devetdesetih dokazali tudi v ZrO_2 , dopiranem s stroncijem, barijem ali kalcijem /12/.

Danes je razvoj gorivnih celic na osnovi protonskega prevodnika omejen na raziskovanje materialov, razjasnitev mehanizma ionske prevodnosti in reakcij ter na preskušanje enojnih celic v laboratorijskem merilu.

1.1 Izgube v gorivnih celicah

Celotna kemijska reakcija v gorivni celici, kjer je gorivo vodik (H_2) in oksidant kisik (O_2), je nastajanje vode:



Elektrokemijsko lahko razliko kemijskega potenciala (tlaka oz. koncentracije) kisika med anodno (μ_{O}'') in katodno stranjo (μ_{O}') izmerimo kot električno napetost med anodo in katodo po enačbi:

$$\Delta U_0 = \frac{kT}{2} \ln \frac{\mu_{\text{O}}''}{\mu_{\text{O}}'} \quad (2)$$

pri čemer predpostavimo, da je plin idealen; k je Boltzmanova konstanta, T pa temperatura.

Največja možna napetost, ki jo lahko dosežemo v gorivnih celicah, je ravnotežna napetost (ΔU_0). To je napetost, ki jo izračunamo po Nernstovi enačbi, ko je neto tok enak nič.

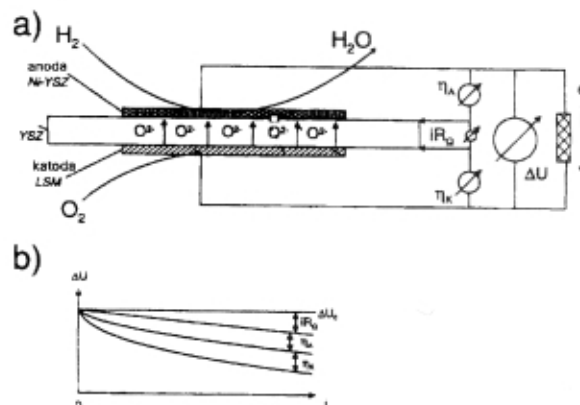
Pri delovni temperaturi keramičnih gorivnih celic (SOFC) med 800 in 1000 °C ter vodik kot gorivu je vrednost teoretične napetosti med 0,9 in 1,1V, odvisno od temperature in parcialnega tlaka reaktivnih komponent.

Navadno je napetost delujoče gorivne celice (ΔU) manjša od ΔU_0 . Če skozi gorivno celico teče tok, celična napetost pade zaradi notranje upornosti in prenapetostnih ali polarizacijskih izgub (slika 4). Napetost delujoče celice je torej:

$$\Delta U = \Delta U_0 - IR_{\Omega} - (\eta_A + \eta_K) \quad (3)$$

kjer je IR_{Ω} ohmska izguba (I je celični tok, R_{Ω} notranja upornost celice), η_A in η_K pa anodna in katodna polarizacija. Ohmske izgube nastanejo zaradi upornosti elektrolita in drugih celičnih komponent, medtem ko so polarizacijske izgube povezane z elektrokemijskimi reakcijami, ki potekajo na faznih mejah med elektrodo in elektrolitom. Kinetika teh reakcij in fazne meje igrajo pomembno vlogo pri določevanju in odpravljanju izgub. Pomembni procesi, ki v gorivnih celicah predstavljajo izgube, nastanejo zaradi onesnaženja goriva z različnimi sulfidi, ki zasedejo aktivna mesta na površini elektrode.

V tem delu se bomo osredotočili na procese, zaradi katerih nastajajo polarizacijske izgube na faznih mejah, kjer poteka elektrokemijska reakcija. Ker sta reakciji oksidacije goriva ali redukcije oksidanta reakciji heterogene katalize, igra pri polarizacijskih izgubah pomembno vlogo elektroda kot katalizator.



Slika 4: Izgube v gorivnih celicah na faznih mejah

2 Fazne meje

Za samo razumevanje procesov je pomembno, da poznamo lastnosti posameznih komponent (od elektrolita do elektrode) na mikroskopskem nivoju. Pomembno vlogo ima fazna meja. Definiramo jo kot področje, ki loči posamezne homogene dele materiala. V polikristaliničnem materialu so to meje med zrnji, v sistemu dveh ionskih prevodnikov je to meja med njima, meja med ionskim prevodnikom in izolatorjem, pri polprevodniških elementih gre velikokrat za mejo med različno dopiranimi polprevodnikoma, pomemb-

no vlogo pa igra tudi meja med materialom in elektrodami, preko katerih priključimo zunanjo napetost ali električni tok.

Kako lahko meje raziskujemo z elektrokemijskimi metodami? Najosnovnejša elektrokemijska podatka, s katerima opišemo električne oz. elektrokemijske lastnosti meje, sta reakcijska upornost oziroma prevodnost meje in njena kapacitivnost. Prevodnost meje nam pove, kako hitro lahko nosilci naboja prehajajo skozi mejo. Z drugimi besedami, prevodnost je sorazmerna hitrosti reakcije na fazni meji. Podatek o kapacitivnosti meje za praktično uporabo ni pomemben, pri samem razumevanju procesov pa je ključen člen, saj lahko iz kapacitivnosti sklepamo na strukturo fazne meje, njeno debelino itd., kar pa posredno določa prevodnost fazne meje.

Prevodnost na fazni meji ali tik ob njej je lahko manjša ali večja od prevodnosti električno nevtralnega dela elektrolita, odvisno od tega, ali je gostota nosilcev naboja manjša ali večja /13/. Ker so električne lastnosti meje v splošnem anizotropne, posebej opisujemo električne lastnosti v smeri vzporedno in pravokotno na mejo. Bolj raziskane so električne lastnosti v smeri vzporedno z mejo. Liang /14/ je odkril, da je mogoče ionsko prevodnost LiJ z dodatkom izolatorja Al_2O_3 v submetrski obliki povečati za več redov velikosti. Podobne efekte so odkrili pri srebrovih halidih /15/, kjer je eksperimentalne meritve električne prevodnosti možno razložiti z modelom prostorskega naboja /16/.

Znatno manj pozornosti so raziskovalci posvetili vplivom električnih lastnosti v smeri pravokotno na mejo. Del študij /17-19/ je temeljil na meritvah kapacitivnosti mejnega področja med ionskim prevodnikom in inertno elektrodo, ki ne omogoča enosmernega toka preko meje. Z uporabo reverzibilnih elektrod, ki omogočajo relativno hitro elektrokemijsko reakcijo, pa so poleg kapacitivnosti merili tudi upornost meje /20/.

Lastnosti mejnih področij, tako vzporedno kot pravokotno, so vsekakor najbolj raziskane v polprevodnikih. Nasprotno pa je vpliv meje na lastnosti trdnih ionskih prevodnikov še vedno slabo poznan, eksperimentalni rezultati pa so pogosto neustrezno pojasnjeni.

2.1 Ravnotežna struktura fazne meje

V nasprotju z relativno dobro poznano defektno strukturo in prevajanjem v gmoti elektrolita, je defektna struktura površinske plasti elektrolita na fazni meji manj poznana /21-24/. V mejnem področju je razporeditev točkastih napak, ki določajo prevodnost elektrolita, drugačna kot v gmoti kristala. V tem področju poleg običajnih zunanjih eksperimentalnih parametrov (temperatura, koncentracije dopanta, parcialnega tlaka kisika), ki določajo lastnosti gmote elektrolita, na delce vpliva še prisotnost druge faze. Če je sosednja faza kovinska elektroda, preko katere priključimo zunanjo napetost, ki je dodatni parameter in vpliva na koncentracijo nabitih delcev tik ob mejnem področju. Dodaten dejavnik, ki vpliva na razporeditev napak tik ob fazni meji, je še elektrokemijska reakcija, pri kateri nosilci naboja prehajajo iz ene faze v drugo in pri tem sprejmejo ali oddajo elektron.

Porazdelitev in koncentracija nosilcev naboja v mejni plasti dane faze sta odvisni od elektrokemijskih lastnosti obeh faz. Ker so delci nabiti, se pri tem ustvari

električno polje, ki kompenzira presežek nabitih delcev. V termodinamskem ravnotežju je elektrokemijski potencial (μ) povsod enak, kar pomeni, da mora nastati potencialna razlika ($\Delta\phi$) med površino in gmoto snovi. Elektrokemijski potencial lahko izrazimo s približno zvezo:

$$\mu_j = \mu_j^0 + z_j e \Delta\phi = \mu_j^0 + kT \ln c_j + z_j e \Delta\phi \quad (4)$$

Zaradi termičnega gibanja delcev potencialna razlika med površino in gmoto snovi ni skokovita, temveč se postopoma spreminja preko področja, širokega več Debyeovih dolžin /25/ (L_D):

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2e^2 c_\infty}} \quad (5)$$

kjer imajo konstante k , T , e , ϵ in ϵ_0 navaden pomen, c_∞ pa pomeni koncentracijo nosilcev naboja v gmoti elektrolita.

2.2 Elektrokemijske lastnosti fazne meje

Fazne meje lahko z elektrokemijskega vidika opišemo s kombinacijo upornosti in kapacitivnosti. Upornost je obratno sorazmerna hitrosti reakcije, ki omogoča prenos naboja preko fazne meje; iz izmerjene kapacitivnosti pa nazaj lahko sklepamo na strukturo fazne meje.

Pri idealno polarizabilni fazni meji - elektrodi, kjer elektrokemijska reakcija ni možna, lahko na količino naboja oziroma nosilcev naboja v območju prostorskega naboja (sredico zanemarimo) enostavno vplivamo z zunanjo napetostjo (prenapetostjo). S spremembo količine separiranega naboja (Q) pri znani spremembi potenciala η je definirana diferencialna kapacitivnost (C_{dl}), ki je, nasprotno od navadne kapacitivnosti, odvisna od prenapetosti (η) po enačbi:

$$C_{dl} = \frac{dQ}{d\eta} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{L_D} \left(\frac{ze(\phi_{x=0} - \phi_x + \eta)}{2kT} \right) \quad (6)$$

Kapacitivnost fazne meje (zanemarimo interakcije med defekti) je neodvisna od zunanje prenapetosti v primeru, ko so vsi nosilci naboja koncentrirani le v sredici mejnega področja, in jo izračunamo po enačbi: $\epsilon \epsilon_0 S/L_1$, kjer je L_1 debelina sredice mejnega področja.

V primeru idealno polarizabilne meje delci ne morejo prehajati skozi fazno mejo in se ob njej le kopičijo. Taka meja je idealna za merjenje kapacitivnosti. Idealno nepolarizabilna fazna meja pa je tista, na kateri poteka elektrokemijska reakcija prenosa naboja z iona, ki prehaja iz ene faze v drugo in pri tem odda elektron, izredno hitro. Upornost reakcije prenosa naboja (R_{ct}) je v tem primeru zanemarljivo majhna, kapacitivnosti ni mogoče meriti. Ob meji zaradi hitre reakcije ni nikakršnega kopičenja naboja. Realne fazne meje kažejo tako kapacitivne kot uporovne lastnosti.

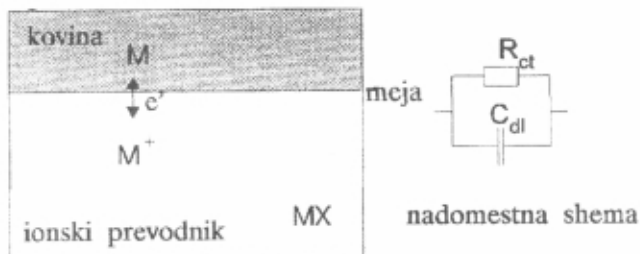
Diferencialno upornost prenosa naboja izračunamo z odvajanjem prenapetosti po toku, ki teče skozi fazno mejo $R_{ct} = \partial\eta/\partial i$.

Odvisnost toka od prenapetosti na fazni meji je pri dani temperaturi določena z Butler-Volmerjevo enačbo /26/:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (7)$$

pri čemer je α faktor simetrije anodnega prehoda, R plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, η prenapietost ($\varphi - \varphi_0$) in i_0 gostota izmenjalnega toka, ki je odvisna od narave kovine in njenih katalitskih lastnosti pri ravnotežnem potencialu (φ_0).

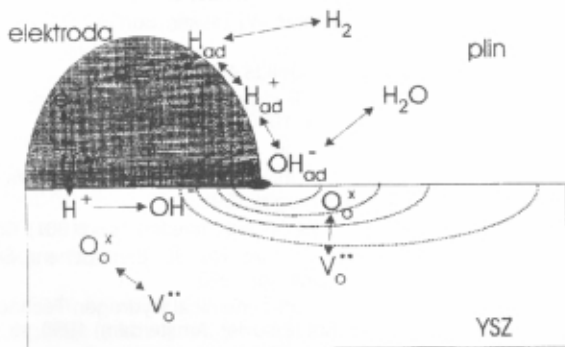
Velikokrat elektrokemijske lastnosti fazne meje opišemo z modelsko nadomestno shemo. Na sliki 5 je prikazana nadomestna shema za enostopenjsko reakcijo prenosa naboja. R_{ct} je upornost, ki ustreza reakciji prenosa naboja, kjer kovinski atom odda elektron in se kot ion vgradi v kristalno mrežo materiala (ionskega prevodnika). C_{dl} je kapacitivnost dvojne plasti, ki nastane zaradi prerazporeditve nosilcev naboja na strani ionskega prevodnika.



Slika 5: Planarni model fazne meje z enostopenjsko reakcijo prenosa naboja, ki ga lahko ponazorimo z najenostavnejšo nadomestno shemo

Ta model opisuje le elektrokemijsko reakcijo in neenakomerno porazdelitev nosilcev naboja le v eni smeri ter za planarno geometrijo. V mnogih realnih primerih je poleg te treba upoštevati še difuzijo reaktantov k fazni meji ali od nje in/ali kemijsko reakcijo, ki je sklopljena z elektrokemijsko reakcijo.

V primeru gorivnih celic (SOFC) je model za opis elektrokemijskih lastnosti fazne meje bolj zapleten. Elektrokemijska reakcija lahko poteka le, če so prisotne tri faze: plin, elektroda in elektrolit. Slika 6 shematsko prikazuje situacijo na anodni strani gorivne celice z oksidnim prevodnikom kot elektrolitom. Nevtralne molekule plina, npr. H_2 in atomi vodika, se adsorbirajo



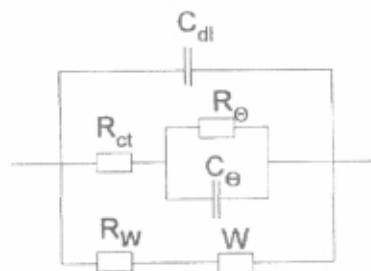
Slika 6: Shematski prikaz možnih reakcij na anodni strani gorivne celice, kjer je elektrolit kisikov ionski prevodnik YSZ

na površino elektrode. Del adsorbiranega plina se oksidira, prodre v elektrolit, kjer reagira s kisikovimi ioni, končni produkt pa je voda. Drugi del adsorbiranega vodika reagira z adsorbiranimi kisikovimi ioni iz elektrolita, pri čemer spet nastane voda.

Nadomestna shema, s katero lahko opišemo vsa ravnotežja na fazni meji v gorivnih celicah, ni enostavna in še vedno ni splošno privzetega modela, ki bi natančno opisal dogajanje na trojni fazni meji.

Eden od pogosto uporabljenih modelov /27/, ki lahko opiše elektrokemijske lastnosti trojne fazne meje, je na sliki 7. Model poleg reakcije prenosa naboja (R_{ct}) in kapacitivnosti zaradi dvojne plasti (C_{dl}) vključuje še upornost (R_θ) in kapacitivnost (C_θ) zaradi adsorpcije in difuzije reaktantov (H_2 , H_{ad}) ali produktov. Če sta adsorbirani dve zvrsti (npr. reaktanti in produkti), moramo nadomestno shemo dopolniti z dodatnim RC-členom.

Za kvantitativno določitev parametrov v nadomestni shemi, in s tem ustreznih elektrokemijskih parametrov trojne fazne meje, moramo poznati velikost kontaktne površine, na kateri se odvija elektrokemijska reakcija, porazdelitev električnega polja v okolici kontaktne površine ipd. Kot je razvidno s slike 6, reakcija ni omejena samo na linijo, kjer se stikajo vse tri faze (TPB - "three phase boundary"), ampak poteka tudi na težko določljivi površini, ki sega tako v elektrodo kot v elektrolit. Zato konfiguracija, kakršna je na primer prikazana na sliki 6, ne omogoča natančne določitve elektrokemijskih parametrov trojne fazne meje.



Slika 7: Splošna nadomestna shema za reakcijo na trojni fazni meji

S slike 6 je razvidno, da elektrokemijske reakcije na trojni fazni meji oz. v njeni bližini lahko razdelimo na več stopenj: reakcija prenosa naboja, disociacija molekule v atome (npr. $H_2 \rightarrow 2H_{ad}$) in masni transport. Določen je z difuzijo substance, ki se porablja (npr. H_2), na(po) površino(i) elektrode in substance, ki nastaja (H_2O), od površine elektrode. Hitrost celotne elektrokemijske reakcije določa stopnja, ki je najpočasnejša (RDS - "rate determining step") in zato najpomembnejša.

3 Vpliv elektrodnega materiala na reakcijo

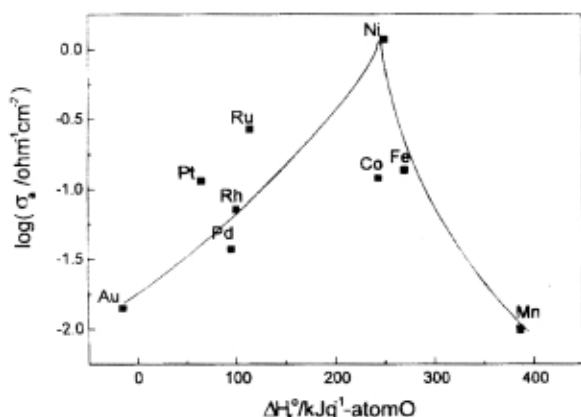
Reakcija na trojni fazni meji elektroda/elektrolit/plin je heterogena kataliza, kjer ima pomembno vlogo elektroda kot katalizator /28/. V tem delu primerjamo samo kovine, ki se v literaturi pojavljajo kot potencialni kandidati za elektrode na anodni strani gorivne celice.

V literaturi obstajajo jasni dokazi, da je gostota izmenjalnega toka za reakcijo na anodni strani gorivne celice ($H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$) odvisna od vrste

elektrode. Elektrokatalitska aktivnost kovin, merjena pri temperaturi 1000 °C, v atmosferi H₂ in 3,3 %H₂O na YSZ za točkasto elektrodo, pada v naslednjem vrstnem redu /29,39/: Fe>Co>Cu>Ni>Pt>Ag. Cu ima pri visokih temperaturah celo višjo aktivnost kot Pt, ki velja za najboljšo katalitsko kovino pri nižjih temperaturah /31/. Nekoliko drugačen vrstni red za Fe, Co in Ni podaja Setoguchi s sodelavci /32/ za porozne kovinske elektrode. Pri nanašanju elektrodne prevodnosti (1/R_p) proti standardni toploti za tvorbo oksidov so dobili t.i. "volcano plot" (slika 8). Najvišjo točko v tem grafu zaseda Ni-elektroda. Na podlagi tega grafa trdijo, da je to močan dokaz, da oksidi kovin igrajo pomembno vlogo v elektrodnem mehanizmu. Po drugi strani pa podoben "volcano plot" dobimo z nanašanjem katalitskih aktivnosti (tok pri določenem potencialu) v odvisnosti od moči vezi kovina-H ali ΔH_{ad} .

V splošnem lahko povzamemo, da pri razlagah elektrokatalitske aktivnosti kovin avtorji upoštevajo predvsem fizikalno-kemijske lastnosti kovin, kot so: tališče, kohezivna energija, medatomske razdalje, stisljivost, toplota sublimacije, površinska energija in termoionsko izstopno delo /33/.

Dodaten dejavnik, ki posredno vpliva na katalitske lastnosti kovin, je onesnaženje goriva z različnimi sulfidi. Le-ti zasedejo aktivna mesta na površini elektrode in s tem preprečujejo elektrokemijsko reakcijo na reaktivnih mestih.



Slika 8: Graf v obliki vulkana pri nanašanju prevodnosti kot funkcija standardne toplote za tvorbo oksidov za različne elektrodne materiale

4 Sklepi

Za razumevanje in s tem optimizacijo procesov v gorivni celici je pomembno, da poznamo lastnosti posameznih komponent (od elektrolita do elektrode) na mikroskopskem nivoju. Pomembno vlogo ima mejno področje med posameznimi komponentami (elektroda/elektrolit), pa tudi meje znotraj posamezne komponente gorivne celice (npr. v elektrolitu, v elektrodah). Pri gorivnih celicah je pomembna še trojna meja med plinom, elektrodo in ionskim prevodnikom, to je t.i. trojna fazna meja (TPB-"three phase boundary"), kjer poteka reakcija oksidacije goriva ali redukcije oksidanta.

Reakcija poteka preko več vmesnih stopenj, npr: reakcija prenosa naboja, adsorpcija na površino katalizatorja (elektrode) blizu trojne fazne meje, kemijska

reakcija vmesnih produktov na površini ter površinska difuzija adsorbiranih delcev, zaradi česar se poveča reakcijska površina. Vsaka od vmesnih stopenj je lahko zaradi različnih vzrokov blokirana in povzroči prenapetost, kar zmanjša hitrost reakcije. Nanjo vpliva tudi kovina kot katalizator, ki lahko pospeši eno ali več stopenj v celotni elektrokemijski reakciji. Hitra elektrokemijska reakcija poteka takrat, ko je vsota vseh delnih prenapetosti majhna; torej če vse vmesne stopnje celotne elektrokemijske reakcije potekajo dovolj hitro.

Zahvala. Za kritičen pregled rokopisa se zahvaljujeva dr. Petru Panjanu in Mihi Čekadi.

Reference

- /1/ P. Panjan, Vakuuimist 17 (1997) 2, 13
- /2/ N.Q. Minh, "High temperature Fuel Cells. Part 2. The Solid Oxide Cell", *Chemtech*, 21 (1991), 120
- /3/ N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), 563
- /4/ H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3 (1981) 4, 79
- /5/ W. Engelen, A. Buekenhoudt, J. Luyeten, F. De Schutter, *Solid State Ionics* 96 (1997), 55
- /6/ H. Iwahara, H. Uchida, T. Esaka, *Prog. Batteries Solar Cells* 4 (1982), 79
- /7/ H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 529
- /8/ T. Schreban, W. K. Lee, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* 28-30 (1988), 585
- /9/ I. Kosacki, J. Schoonman, M. Balkanski, *Solid State Ionics* 57 (1992), 345
- /10/ N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* 79 (1995), 161
- /11/ T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohaski, H. Iwahara, *Sensor and Actuators B* 13-14 (1993), 697
- /12/ T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 47 (1991), 271
- /13/ J. Jamnik, J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), 23
- /14/ C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973), 1289
- /15/ K. Shahi, J.B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981), 6
- /16/ J. Maier v *Superionic and Solid Electrolytes, Recent Trends*, Ed. L. Laskar and S. Chandra (Academic Press, New York, 1989) p.137
- /17/ I.D. Remez, Y. N. Chebotin, *Electrochim. Acta* 19 (1984), 1389
- /18/ Y. N. Chebotin, I.D. Remez, L.M. Solovievam, S.V. Karpachev, *Electrochim. Acta* 29 (1984), 13 81
- /19/ N. L. Robertson, J. N. Michaels, *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991), 1494
- /20/ U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics* 53-54 (1992), 885; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 1472
- /21/ J. Jamnik, Disertacija, Univerza v Ljubljani, FNT, Oddelek za fiziko, 1994
- /22/ R. C. Baetzold, J. F. Hamilton, *Surf Sci.* 41 (1974), 359
- /23/ G. Hegenbard, Th. Müssing, *Surf Sci.* 275 (1992), L655
- /24/ R. C. Baetzold, Y. T. Tan, P. W. Tasker, *Surf Sci.* 195 (1988), 579
- /25/ J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985), 309
- /26/ J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy v: *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, Vol. 2
- /27/ Peter Hotappels, Disertacija, Jülich, 1996
- /28/ Darja Kek, Disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1998
- /29/ E.J.L. Schouler, H.S. Isaac, *Solid State Ionics* 5 (1981), 555
- /30/ H.H. Eysler, Extended abstract No. 36, *Electrochem. Soc. Meeting, Atlantic City, October 1970*
- /31/ H. Wendt, V. Plzak, v: *Electrochemical Hydrogen Technologies*, edited by H. Wendt (Elsevier, Amsterdam) 1990, str. 15
- /32/ T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 2875
- /33/ M. Enyo v: *In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Edited by: B.E. Conway, J.O'M. Bockris (E. Yeager, S.U.M) 1983, Vol. 7

UPORABA KISIKOVE PLAZME V SODOBNIH TEHNOLOGIJAH

Miran Mozetič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana
Peter Panjan, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Application of Oxygen Plasma in Modern Technologies

ABSTRACT

Some technologies based on application of oxygen plasma are described: discharge cleaning, activation of polymer surfaces, cold ashing, selective plasma etching, low temperature oxidation of metal surfaces, anisotropic etching and plasma sterilization. Some technological procedures are already used in Slovenia at least on the experimental scale, whilst the others are still beating their paths. With increasing demands on the quality of products and ecological suitability of technologies used, the technologies will find their application in Slovene science and industry.

Keywords: oxygen plasma, discharge cleaning, activation of polymer surfaces, cold ashing, selective plasma etching, low temperature oxidation, anisotropic etching, plasma sterilization

POVZETEK

Opisane so nekatere tehnologije, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme: plazemsko čiščenje, aktivacija površin polimernih materialov, hladno upepeljevanje, selektivno jedkanje, nizkotemperaturna oksidacija kovinskih površin, izotropno jedkanje in plazemska sterilizacija. Nekatere tehnološke postopke že vsaj eksperimentalno uporabljajo v Sloveniji, drugi pa si še le utirajo pot. Z zaostrovanjem zahtev po kakovosti izdelkov in ekološki neoporečnosti uporabljenih metod se bodo tehnologije v prihodnosti uveljavile tudi v slovenski znanosti in industriji.

Ključne besede: kisikova plazma, plazemsko čiščenje, aktivacija površin, hladno upepeljevanje, selektivno jedkanje, nizkotemperaturna oksidacija, izotropno jedkanje, plazemska sterilizacija

1 UVOD

Zahteva po novih materialih in ekološko neoporečnih tehnologijah v industrijsko razvitih državah je povzročila razvoj vrste novih postopkov obdelave materialov. Mnogi postopki temeljijo na uporabi termodinamsko neravnovesnih stanj plinov. Posebno pozornost je pritegnila uporaba reaktivnih medijev, kamor spada tudi kisikova plazma. V zadnjem času se kisikova plazma uporablja v različnih vejah znanosti in industrije - kemiji, biologiji, fiziki, metalurgiji, medicini in sodobnih industrijskih panogah, predvsem v mikroelektroniki, kemijski in avtomobilski industriji.

Kisikovo plazmo generiramo z različnimi razelektritvami. Plin, skozi katerega teče električni tok, se delno ionizira, kar pomeni, da so poleg nevtrálnih delcev tudi prosti elektroni in ioni. Prosti elektroni se v električnem polju pospešujejo in pri trkih z molekulami kisika povzročijo prehod molekule iz osnovnega termodinamsko ravnovesnega stanja v različna vzbujena stanja. Za prehod molekule v določeno stanje ji je potrebno dovesti energijo. V tabeli 1 so navedeni podatki za energijo, ki je potrebna za prehod molekule kisika v različna molekularna in atomarna stanja.

Molekule kisika v plazmi prehajajo v različna stanja pri neprožnih trkih z elektroni. Določeno končno stanje lahko nastane na različne načine. Pozitivni molekularni ion lahko na primer nastane pri reakcijah $e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$, $O^+ + O + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2$, $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$ ali $O_2(^1\Delta g) + O^+ \rightarrow O_2^+ + O$. V kisikovi plazmi

poleg ionizacije potekajo tudi različne vrste vzbujanj, disociacij, obešanj elektronov in pa različne vrste relaksacij in rekombinacij. V literaturi navajajo 76 vrst neprožnih trkov delcev v kisikovi plazmi, za katere obstajajo osnovni termodinamski podatki.

Ko vklopimo razelektritev, se v kratkem času (manj kot v 1 s) vzpostavi neravnovesno stanje plina, v katerem imamo poleg nevtrálnih molekul v osnovnem termodinamsko ravnovesnem stanju še delce v neravnovesnih stanjih: pozitivno in negativno nabite eno-, dvo- in triatomne molekule, rotacijsko - vibracijsko vzbujene dvo- in triatomne molekule, enoelektronsko vzbujene eno-, dvo- in triatomne molekule. Za različne tehnološke postopke izkoriščamo različne vrste delcev.

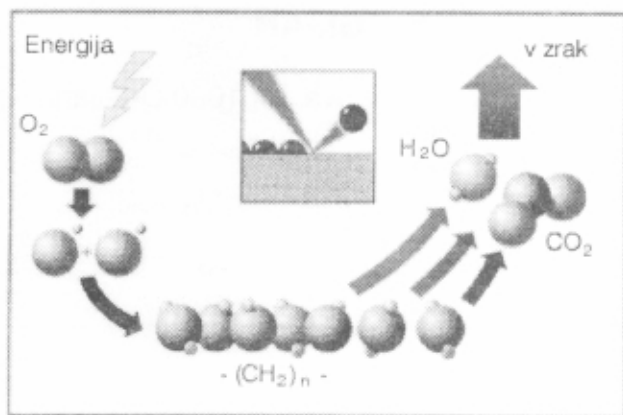
Tabela 1: Energija, ki je potrebna za prehod molekule kisika v osnovnem stanju v različna atomarna in molekularna stanja

Delec	ΔH [eV/molekulo]	Delec	ΔH [eV/molekulo]
O (3P)	2,58	O $^+$	16,26
O (1D)	4,55	O $_2^+$	12,14
O $_2$	0	O $_3^+$	14,2
O $_2$ ($^1\Delta g$)	0,98	O $^-$	1,05
O $_2$ ($^1\Sigma g^+$)	1,63	O $_2^-$	- 0,50
O $_3$	1,48	O $_3^-$	- 2,05

2 TEHNOLOGIJE

2.1 Čiščenje

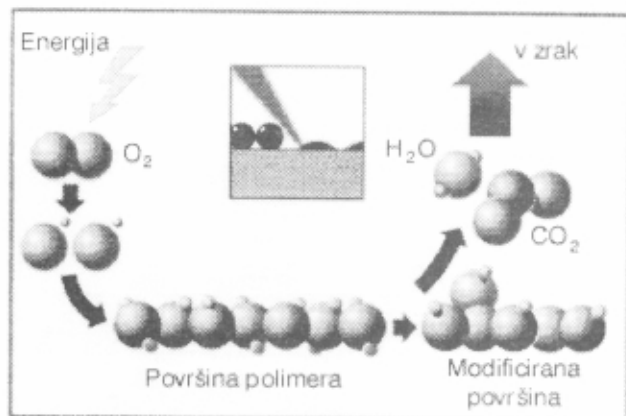
Vpeljava čiščenja različnih kovinskih, steklenih in keramičnih predmetov s kisikovo plazmo je posledica zahteve po izredni čistosti površin in ekološki neoporečnosti postopka. Čiščenje s kisikovo plazmo je primerno predvsem za odstranjevanje tankih plasti ogljikovodikov s površin. Pri tem postopku izpostavimo površine kisikovi plazmi z razmeroma majhno gostoto nabitih delcev in veliko gostoto ozona, atomov kisika in enoelektronsko vzbujenih dvoatomnih molekul. Postopek poteka pri temperaturi vzorcev med 300 K in 500 K. Reaktivni delci že pri tej temperaturi reagirajo z organskimi nečistočami na površinah. Produkta oksidacije različnih olj in maščob sta v glavnem le ogljikov dioksid in voda. Z uporabo plazme s primernimi parametri je navadno mogoče očistiti površino kovinskih oziroma keramičnih predmetov tako, da na njih ni več sledov ogljika. Pomanjkljivost opisanega tehnološkega postopka je v tem, da navadno nastane po končani obdelavi v kisikovi plazmi na površini vzorca tanka plast oksida.



Slika 1: Razmaščevanje v kisikovi plazmi

2.2 Aktivacija površin

Večina polimernih materialov je sestavljena iz kovalentnih nepolarnih vezi, zato je te materiale izredno težko prekrivati z različnimi barvami, črnili in kovinskimi plastmi. Omočljivost plastičnih predmetov za barve in lake je navadno premajhna, da bi zagotavljala kakovosten nanos. Zato je treba površino pred nadaljnjo obdelavo aktivirati. V preteklih letih so površino aktivirali tako, da so jo obdelovali z različnimi agresivnimi kemikalijami. Zaradi ekološke oporečnosti takega postopka so pred leti vpeljali plazemsko aktivacijo površin plastičnih materialov. Pri izpostavi polimerne površine kisikovi plazmi se v površinsko plast kemijsko vežejo kisikovi atomi. Globina tako modificirane plasti je odvisna od kinetične energije kisikovih ionov iz plazme in s tem od potencialne razlike med plazmo in površino vzorca. Če želimo modificirati zgolj ogljikovodike prav na površini vzorca, izberemo zelo majhno potencialno razliko med plazmo in vzorcem, za modifikacijo plasti debeline okoli 10 nm pa potrebujemo potencialno razliko reda 100 V. S takšnim načinom obdelave povzročimo nastanek polarnih vezi na površini plastičnih materialov in s tem dobro omočljivost. Tehnološki postopek se rutinsko uporablja v avtomobilski industriji za barvanje plastičnih avtomobilskih delov (odbijači, ogledala...). Aktivacija površine s kisikovo plazmo zagotavlja optimalno omočljivost, pomanjkljivost te tehnologije pa je, da aktivnost s časom pada. Plastične dele je navadno treba prebarvati v nekaj dneh po plazemski obdelavi.



Slika 2: Aktivacija površin polimerov

2.3 Hladno upepeljevanje

V medicini, biologiji in farmaciji se je uveljavila tehnologija hladnega upepeljevanja vzorcev. Kot že ime pove, želimo od vzorca ohraniti le pepel, to pa želimo storiti pri nizki temperaturi. Najrazličnejše klasične tehnologije sežiga vzorcev uporabljajo za upepeljevanje razmeroma visoko temperaturo. Pri takšni temperaturi pa se tudi siceršnje lastnosti vzorca, npr. struktura, navadno spremenijo. Zato je hladno upepeljevanje odlična metoda za odstranitev gorljivih delcev iz vzorcev in hkrati ohranitev prvotne koncentracije in strukture vseh negorljivih delcev. Postopek poteka z uporabo izredno "nežne" kisikove plazme z zanemarljivo gostoto nabitih delcev in razmeroma majhno gostoto molekul ozona in atomov kisika. Zaradi nizke koncentracije reaktivnih delcev poteka postopek počasi. Masa vzorcev je navadno reda 10 g, in za upepelitev takšnega vzorca pogosto potrebujemo večurno izpostavitve kisikovi plazmi. Postopek bi seveda lahko pospešili z uporabo agresivnejše plazme, vendar bi se v tem primeru površina vzorcev vendarle ogrela in bi tako izgubili bistveno prednost plazemskega upepeljevanja pred klasičnimi načini.

2.4 Selektivno jedkanje

Za prepoznavanje strukture nehomogenih organskih vzorcev je nepogrešljiva tehnologija selektivnega plazemskega jedkanja. Metoda temelji na različnih verjetnostih za oksidacijo različnih vrst organskih oz. ogljik vsebujočih materialov. Reaktivni delci iz kisikove plazme reagirajo z vsemi vrstami čistega ogljika in ogljikovodikov. Verjetnost za oksidacijo pri nizki temperaturi je odvisna od vezavne energije ogljika v snovi. Najmanjša je pri diamantu, sledi grafit, saje in fulereni, največja pa je pri ogljikovodikih. Verjetnost za oksidacijo je tudi nekoliko odvisna od vrste ogljikovodikov. Če vzorec, ki vsebuje eno ali več vrst ogljikovodikov in ogljik v drugih, zgoraj naštetih oblikah, izpostavimo kisikovi plazmi, le-ta začne odstranjevati ogljikovodike, ki se najlaže jedkajo, druge delce, ki vsebujejo ogljik, pa jedka počasneje. Po določenem času jedkanja dobimo iz prvotno gladke površine vzorca strukturirano površino, iz katere lahko pozneje z uporabo elektronskega mikroskopa ugotovimo porazdelitev delcev v polimerni osnovi. Postopek je posebej uporaben za karakterizacijo različnih vrst organskih premazov.

2.5 Nizkotemperaturna oksidacija kovinskih površin

Kisikovo plazmo uporabljamo tudi za formiranje tanke kompaktne oksidne plasti na površini kovinskih materialov. Za doseganje plasti debeline nekaj nm navadno uporabimo kisikovo plazmo z majhno gostoto nabitih delcev in veliko gostoto nevtralnih atomov kisika. Atomi se vežejo na površino kovine in sprožijo elektromigracijo ionov skozi kovinsko plast. Postopek poteče v kratkem času. Za pripravo oksidne plasti debeline 5 nm na površini nerjavnega jekla zadošča izpostava vzorca kisikovi plazmi nekaj sekund. Za pripravo debelejših oksidnih plasti na kovinskih vzorcih izberemo plazmo z veliko koncentracijo kisikovih ionov. V tem primeru je debelina plasti odvisna od kinetične energije vpadnih ionov. Pri energiji reda 1 keV je debelina plasti reda nekaj 10 nm, pri 100 keV pa že 1000 nm. Debelino oksidne plasti torej določa predvsem kinetična energija

vpadnih ionov, strukturo in druge lastnosti pa doza ionov in temperatura vzorcev med obdelavo.

2.6 Anizotropno jedkanje

V mikroelektroniki se je že pred desetletji uveljavil tehnološki postopek anizotropnega jedkanja polimernih materialov s kisikovo plazmo. Postopek temelji na implantaciji kisikovih ionov s kinetično energijo reda keV v polimerno matrico. Kisikovi ioni na poti skozi organski material rušijo strukturo in se upočasnijo, tako da lahko kemijsko reagirajo z ogljikovimi in vodikovimi atomi. Nastale molekule H_2O in CO_2 se desorbirajo, v polimernem materialu pa nastane vdolbina, ki se pojavi na mestu, ki je bil izpostavljen curku kisikovih ionov. S primerno masko, ki jo postavimo med kisikovo plazmo in vzorec, lahko torej definiramo obliko jedkane površine vzorca. Postopek ima prednost pred klasičnimi v tem, da je rob vdolbine vselej izredno oster, kar je posledica dejstva, da ioni vpadaajo na površino vedno pod pravim kotom.

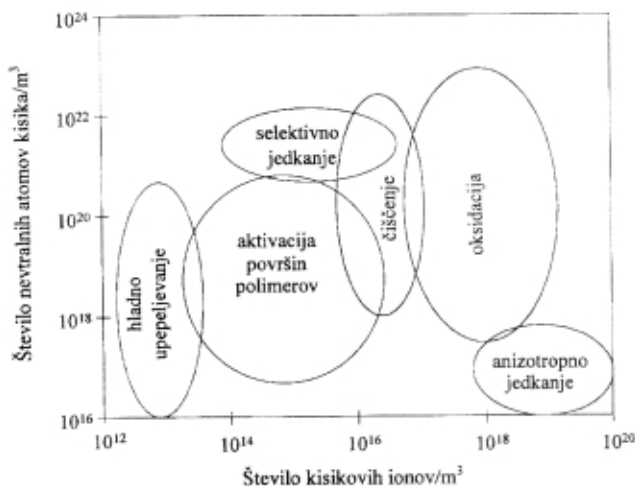
2.7 Plazemska sterilizacija

Uporaba plazemskih tehnologij v zadnjem času prodira tudi v medicino. Najbolj obetavna tehnologija, ki temelji na uporabi kisikove plazme, je sterilizacija različnih medicinskih predmetov. Mikroorganizme lahko s kisikovo plazmo uničujemo na različne načine - obe skrajnosti predstavljata izkoriščanje ultravijoličnega sevanja, ki nastaja v plazmi, in oksidacija z ioni. Sterilizacija steklenih medicinskih predmetov s kisikovo plazmo je trivialen proces, ki je podoben zgoraj opisanemu čiščenju. Aktivni delci iz kisikove plazme kemijsko reagirajo z mikroorganizmi (ki so z vidika plazme zgolj organske nečistoče), ne reagirajo pa s stekleno površino. Mikroorganizme tako preprosto oksidiramo in s tem odstranimo s površine steklenih predmetov do zadnjega atoma ogljika. Nekaj podobnega velja tudi za sterilizacijo kovinskih predmetov, ki pa ima to pomanjkljivost, da nekateri reaktivni delci reagirajo s kovinsko površino. Zaradi tega je v ozkih režah in porah težko zagotoviti zadostno koncentracijo reaktivnih delcev za učinkovito oksidacijo mikroorganizmov. Še zahtevnejši je proces plazemske sterilizacije medicinskih predmetov, ki so izdelani iz organskih materialov. V tem primeru je treba doseči izredno selektivnost interakcije

aktivnih delcev iz kisikove plazme z medicinskimi predmeti in mikroorganizmi. Najbolj obetavna se zdi uporaba plazme z veliko koncentracijo metastabilnih kisikovih molekul in hkratno obsevanje z UV-svetlobo iz plazme. Postopek je trenutno v fazi eksperimentov, tako da komercialne naprave še niso dostopne.

3. SKLEP

Predstavili smo nekaj sodobnih tehnoloških postopkov, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme. Različne vrste tehnologij zahtevajo kisikovo plazmo z različnimi parametri. Naloga raziskovalcev je optimizacija parametrov plazme glede na tehnološke zahteve. Za večino zgoraj navedenih tehnologij je mogoče kupiti komercialne naprave. Vendar pa zanje velja, da navadno povsem ne izpolnjujejo zahtev kupcev. V tem primeru je treba povprašati za nasvet strokovnjake za določene tehnologije. Pogosto sta najpomembnejša parametra plazme gostota nabitih delcev in gostota nevtralnih atomov kisika. Na diagramu (slika 3) so označene tehnologije, kjer je na abscisi gostota kisikovih ionov, na ordinati pa gostota nevtralnih atomov kisika.



Slika 3: Uporabnost kisikove plazme z dano gostoto atomov in ionov za različne tehnologije.

STROKOVNA EKSURZIJA

Obveščamo vse člane društva, da bomo letos organizirali predvidoma dve strokovni ekskurziji, in sicer eno spomladi in eno jeseni. V pripravi so dogovarjanja s tremi delovnimi organizacijami, in sicer:

- 1 - **Železarna Jesenice** (ogled proizvodnje jekla po vakuumskem postopku)
- 2 - **Reaktor Podgorica** (pospeševalnik ionov - tandetron) in **Center za trde prevleke Domžale** (naprave in tehnologije za nanos plasti TiN na orodna jekla)

V obeh primerih bi se iz Ljubljane odpravili dopoldne, opravili ogled ob koncu dopoldanske izmene in se na povratku ustavili na kosilu v primernem gostišču. Glede na število prijav bi določili prijavnino (2000 do 3000 SIT) ter izbrali prevoz z avtobusom ali z osebnimi avtomobili.

Prva ekskurzija bo v četrtek, 25. maja 2000, in sicer v Železarno Jesenice. Svojo odločitev sporočite v pisarno IMT (Lepi pot 11, Ljubljana, tel 1251 161), kjer se bodo zbirale prijave. Podrobnosti o ekskurziji bodo sporočene vsem prijavitelcem okrog 20. maja.

VAKUUMSKA MOLEKULARNA DESTILACIJA (3. del)

Bojan Povh¹, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Vacuum molecular distillation (Part III)

ABSTRACT

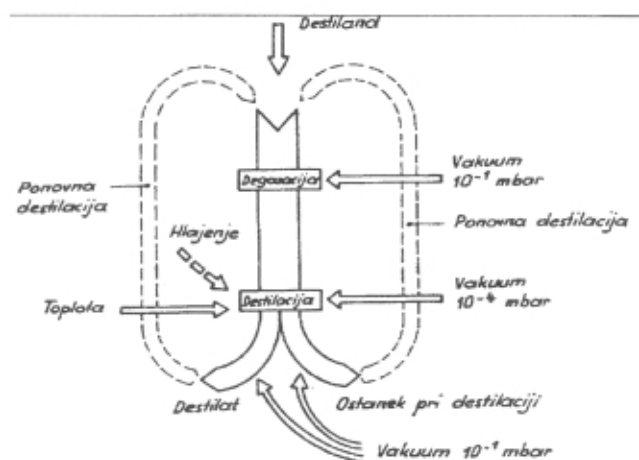
In the last part of this paper problems in designing a small centrifugal molecular still were studied in detail. Various solutions of basic principles and implements for some important functions are indicated. The attention is given to the design of three most important systems of still apparatus: the transfer of fast rotation in vacuum, the heating of rotor and the liquid transport in molecular still.

POVZETEK

Zadnji del razprave o vakuumski molekularni destilaciji posvečamo tehnološko-konstrukcijskim problemom pri gradnji naprav za vakuumsko destilacijo. Nakazujemo izvedbene principe in detajle za posamezne pomembne funkcije v sistemu. Pozornost namenjamo konstrukciji treh ključnih sklopov: prenos hitrega vrtenja v vakuum, kontrolirano ogrevanje rotorja in transport tekočin v destilacijski napravi.

1 Uvod

Preden preidemo k podrobni obdelavi problematike, si uvodoma pogledimo zahteve za sam proces in ob tem naštejmo glavne sklope za centrifugalno molekularno destilacijo. Na sl. 1 je prikazan shematični potek procesa, ki mu je podvržen destiland, pri tem pa potrebe po vakuumu, ogrevanju in hlajenju.



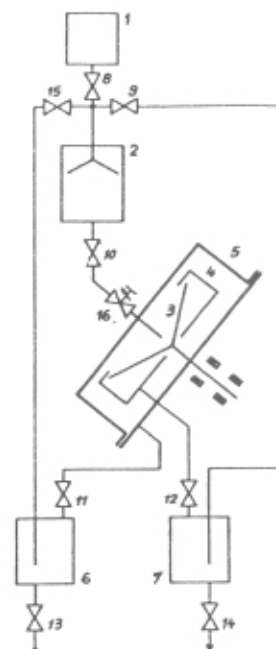
Slika 1: Shematični potek procesa molekularne destilacije

Destiland se mora praviloma pred samo destilacijo razpliniti ali znebiti preveč hlapnih komponent, sicer bi pri destilaciji vzkipeval, škropil po napravi, kvaril vakuum in separacijo. To lahko omogočimo v posebnem degazatorju, ki ga črpamo le s predčrpalko. Pri manjših napravah, ki ne delujejo zvezno, je možno destiland razpliniti kar v destilacijski komori, tako da ga pošljemo enkrat ali večkrat skozi jo še brez ogrevanja in ob črpanju mimo difuzijske črpalke.

Pri destilaciji sami pa je potrebna višja stopnja vakuum: tlak nekondenziranih plinov naj bo 10^{-4} mbar, da ne ovirajo molekul pare na poti od izparilne h kondenzacijski površini, medtem ko je lahko tlak par bistveno višji. Določa ga kompromis med zadostno hitrostjo procesa in med dopustno temperaturo za destiland. Na površino, s katere destiland delno izhlapeva, je treba dovajati toploto, kondenzacijsko površino za destilat pa je treba hladiti.

Shema osrednjega dela naprave za centrifugalno molekularno destilacijo, brez potrebne pomožne opreme, je prikazana na sl. 2. Tu so le deli, po katerih krožijo destiland ali njegovi produkti. Srce naprave je ogrevani rotor, na katerega skozi dozirni ventil počasi doteka destiland, se tam razporedi v tanko plast, delno odpari, ostanek pa zaradi centrifugalne sile odleti z roba rotorja v lovilni žleb, od koder odteče v zbiralno posodo. Izpareli del se kondenzira na (hlajeni) površini komore, od koder odteče v posodo za destilat. Da je to odtekanje iz vakuumu brez posebnih tekočinskih črpalk sploh mogoče, moramo tudi v zbiralnih posodah poprej vzpostaviti določen vakuum, kar je nakazano že na sl. 1.

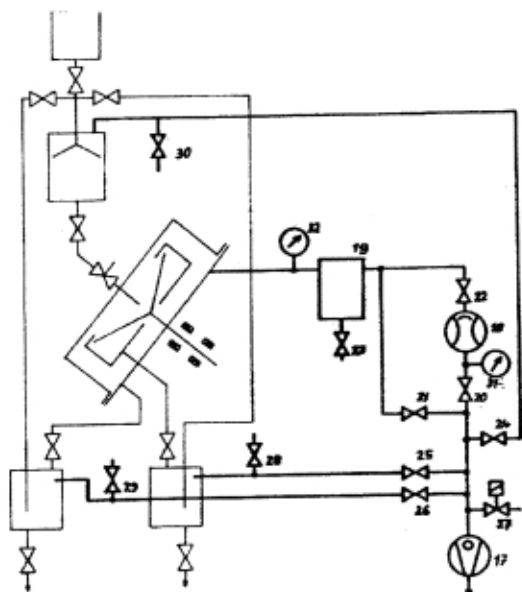
Da dosežemo željeno čistoto destilata ali ostanka, moramo proces ponavljati, tako da ustrezni medij ponovno pošljemo skozi destilacijsko napravo. To možnost prikazujeta obe shemi. Uresničimo jo brez črpalk tako, da ustrezni zbiralnik ločimo od vakuumске komore, vanj vpustimo atmosfero in ta potisne vsebino po cevi navzgor v razplinjevalnik.



Slika 2: Shema osrednjega dela naprave za centrifugalno molekularno destilacijo (1 - rezervoar tekočine, ki jo želimo destilirati, 2 - degazator, 3 - ogrevani rotor, 4 - zbiralni žleb ostanka pri destilaciji, 5 - kondenzacijski balon, 6 - zbiralna posoda za destilat, 7 - zbiralna posoda za ostanek pri destilaciji, 8-15 - krogelne pipe, 16 - dozirni ventil)

¹ Mag. Bojan Povh je upokojeni sodelavec Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko iz Ljubljane, ki je pred leti v okviru raziskovalne naloge obdelal to področje. Besedilo je za objavo priredil urednik Vakuuma.

Za funkcioniranje naprave potrebujemo vakuumski sistem (slika 3) – črpalke, ventile, merilnike tlaka. Za zaščito črpalke pred lahko hlapnimi komponentami iz destilanda je treba vstaviti pred njih vsaj eno hladjeno kondenzacijsko past.



Slika 3. Vakuumski sistem pri destilacijski napravi (17 - rotacijska črpalka, 18 - difuzijska črpalka, 19 - hladilna past, 20, 21 - vakuumsko kotna ventila, 22 - visokovakuumski ventila, 23-26 - krogelne pipe, 27 - ventila za vpust zraka, 28-30 - odzračevalni ventila, 31, 32 - vakuummetera)

Rotor, ki je v vakuumu, je treba obračati z dokaj veliko vrtilno frekvenco (npr. 1700/min pri premeru rotorja 13 cm). Za to je potreben elektromotor, ustrezen prenos, ležaji in tesnjenje proti vakuumu. Ker mora biti tesnilo odporno proti organskim topilom in ker se lahko že od rotorja tudi segreva, je to tesnjenje "trd oreh".

Nadalje je treba rotorju od zunaj kontrolirano dovajati toploto. Želena temperatura rotorja je treba vzdrževati konstantno in dokaj natančno, od mesta do mesta na rotorju se tudi ne sme znatno spreminjati. Možno je ogrevanje rotorja s sevanjem, vendar imajo laboratorijske naprave v rotor vgrajen uporovni grelnik, da ne pridejo pare v kontakt z zelo vročimi grelniki in na njih ne zgorejo. Problem je torej dovod električnega toka v vrteči se rotor in merjenje rotorjeve temperature. Električni izhod merilnika temperature pa mora po elektronski povratni zvezi krmiliti jakost gretja. Če se odredimo dragemu in tudi manj zanesljivemu nekontaktnemu merjenju temperature rotorjeve površine na osnovi infrardečega sevanja, bi preostala vgradnja termočlena v rotor. Pri tem pa ne pride v poštev prenos termonapetosti prek drsnih obrobov, temveč je treba signal prej predelati s pretvornikom na vrteči se osi.

2 Preučevanje in razvoj sestavnih delov

Težji problemi, s katerimi se srečamo pri konstrukciji naprave za molekularno destilacijo, zadevajo: zanesljiv prenos hitrega vrtenja v vakuum, tesnjenje spojev, kontrolirano ogrevanje rotorja ter dovajanje in odvajanje tekočin. Tu bomo navedli nekatere važnejše ugotovitve, do katerih smo prišli pri reševanju tehnološko

– konstrukcijskih problemov. Utemeljili bomo izbiro materialov in elementov ter nakazali konstrukcijske rešitve za nekatere dele in sklope.

Pri tesnjenju raznih spojev navadno ne gre brez sintetičnih elastomerov. Tesnilni materiali morajo zdržati vplive zelo različnih organskih snovi – destilandov in primernih topil za čiščenje, poleg tega pa še bolj ali manj povišano temperaturo, pač glede na mesto uporabe. Še zlasti zahtevno je tesnilo hitro se vrteče gredi, ki mora izpolnjevati še prej omenjene pogoje. Naravna guma za večino naših namenov ne ustreza (ker ni odporna proti olju in drgnjenju). Umetna guma (perbunan, neopren) je veliko boljša, vendar tudi le za temperature do 80°C. Silikonska guma je obstojna do 150°C. Za elastomerna tesnila pridejo v poštev umetni kavčuki, ki pa morajo biti kemično in temperaturno primerno odporni. Iz pregleda literature povzemamo naslednje podatke, pomembne za izbiro.

Nitrilni kavčuk, NBR (kopolimer butadiena in akrilonitrila), trajno zdrži do 100°C, pri višjih temperaturah pride do otrditve. Dobro prenaša mineralna olja; živalske in rastlinske maščobe, alifatske ogljikovodike, vročo vodo, alkohole (alkanole), kisline in baze ne previsoke koncentracije, slabo pa aromatske in klorirane ogljikovodike, polarna topila (acetona), glikol, nekatere estre. Zaradi nizke cene se za srednji in visoki vakuum na veliko uporablja kot tesnilni material pod trgovskim nazivom perbunan N.

Kloroprenski kavčuk, CR (polimer klorbutadiena), tudi zdrži do 100°C, po odpornosti proti kemikalijam je podoben prejšnjemu, izrecno pa je navedeno, da dobro prenaša tudi glikol, silikonska olja in večino freonov. Nekoliko slabše prenaša mineralna olja in bencin, slabo pa aromatske spojine, klorirane ogljikovodike, etre, ketone in nekatere estre. Tudi ta se pod nazivom perbunan C ali neopren lahko uporablja za vakuum, največ pa za hladilne naprave.

Silikonski kavčuk, MVQ (polisiloksan), zdrži trajno 150°C (občasno vsaj 200°C), nekatere vrste ostanejo prožne do -100°C. Fiziološko je inerten, srednje dobro prenaša vodo do 100°C, mineralna olja, eno- in večvalentne alkohole, acetona, slabo pa lahkomo molekularne estre in etre, alifatske in aromatske ogljikovodike, koncentrirane kisline in alkalije.

Fluorov kavčuk, FPM (kopolimer vinilidenfluorida in heksafluorpropilena), je obstojen do 200°C in dobro prenaša alifatske in aromatske ogljikovodike, goriva, mineralna olja, rastlinska olja, alkohole, baze, silikonska olja, slabo pa polarna topila, anhidride halogenskih kislin in amoniak. Najpogostejša trgovska oznaka je viton, uporablja pa se za tesnila vakuumskih prirobnic, kjer je potrebno zmerno pregrevanje (ultravisoki vakuum). Različica je vitilan, za katerega pišejo, da trajno prenese 150°C, občasno 175°C. Fluorov kavčuk bi bil za naš namen najprimernejši, saj je v literaturi za viton izrecno navedeno, da prenaša tetrakloreten, trikloreten, kloroglik, (t.j. tetraklormetan) in freon.

Teflon, PTFE (politetrafluoretilen), je veliko bolj trd in neelastičen, nekateri ga štejejo že med termoplaste. Neobremenjenega lahko uporabljamo do 300°C. Kemično je skoraj inerten, načenjajo ga le koncentrirana HF in alkalijske kovine. Prodajajo ga tudi pod drugimi trgovskimi nazivi. Med drugim je primeren za samozalazne detajle, še zlasti, če mu je primešan grafit. Od zanimivih termoplastov omenimo še tri. Za cevi in posode za kemikalije je dokaj primeren polietilen

(PE), uporaben do 70°C. Je netoksičen, brez vonja in okusa, zelo fleksibilen. Do 60°C se dobro upira vodi, oljem, mastem. Ni pa odporen proti koncentrirani žveplovi ali solitni kislini, detergentom ter aromatskim in halogeniranim ogljikovodikom.

Polipropilen (PP) prenese 80°C, občasno 100°C, med drugim ga uporabljajo za vodovodne cevi za vročo in hladno vodo. Je zelo lahek, izjemno odporen proti previjanju in tudi površinski obrabi. Dobro obstojen je v koncentriranih bazah, nekoncentriranih kislinah, alkoholih, etrih, ketonih, bencinu, detergentih, slabo pa v aromatskih in kloriranih ogljikovodikih.

Poliamid (PA) prenese do 150°C, ima žilavo strukturo, je odporen proti površinski obrabi. Dobro je obstojen v mineralnih oljih, bencinu, estrih, etrih, ketonih, bazah, tetraklormetanu, trikloretilenu, freonu, slabo pa v anorganskih in koncentriranih organskih kislinah.

Duroplasti ostanejo trdi tudi pri višjih temperaturah. Omenimo epoksidne smole, ki so kemijsko dokaj inertne. Dobro se primejo kovine, stekla, keramike in jih lahko uporabimo za izdelavo nerazstavljenih spojev. Sem spada araldit, z njim lahko npr. nakitamo stekleno okno na kovinsko posodo ali izoliramo manj zahtevne električne prevodnice.

Poseben problem pri napravah za vakuumsko molekularno destilacijo je vakuumsko tesnjenje pogonskih osi. Standardne vakuumске prevodnice za vrtenje so praviloma za bolj počasno vrtenje: pri tesnjenju osi z O-obročji iz vitona, npr. do 300 vrtljajev/min, po principu opletanja »mačjega repa«, zatesnjenega s prožnim mehkom, pa kvečjemu do 500 vrtljajev/min, medtem ko za naše namene potrebujemo okrog 1700 vrtljajev/min.

Za vakuumsko tesnjenje pogonskih osi pogosto uporabljamo z mastjo ali oljem mazane elastomerne obročje, navadno posebnega profila (simmerringi). Gre za obroč iz elastomera s presekom v obliki črke U ali V. Na notranji strani ga pritiska proti osi prožna vzmet, zunaj pa se tesno prilaga puši. Dopusna vrtilna frekvenca je omejena s temperaturo tesnilne ustne (navadno do 100°C). Vzmetna manšetna tesnila načeloma omogočajo zelo hitro vrtenje osi. Odprtina obroča naj gleda na stran višjega tlaka. Pred vstavitvijo je treba tesnilo namazati (npr. s silikonsko mastjo). Konec osi mora biti zaobljen, da se pri natikanju ne poškoduje tesnila.

Uporabljajo se tudi tesnilni obroči, oblikovani iz azbesta z grafitom ali teflona /1/. Slaba stran tega principa je potreba po mazanju in naknadnem privijanju, pride pa tudi do obrabe osi. Manj puščajo in manj vzdrževanja zahtevajo t.i. mehanska tesnila /1/, pri katerih se drgneta le gladki čelni ploskvi dveh obročev (iz zelo trde snovi in grafita), pritisnjenih drug k drugemu. Taka tesnila so draga.

Tesniti je mogoče s suhim teflonom. V tesnilu se vrstijo ploščice iz teflona (debeline npr. 1,5 mm) in kovine (slika 4a). Med osjo in notranjim premerom kovinskih podložk je reža 0,25 mm. Pri stisnjenju teflona le-ta »steče« v te reže. Tesnilo dobro deluje pri temperaturi do 200°C in puščanje ni večje od 10^{-6} mbar l/s. Hitrost vrtenja pa je dokaj omejena.

Teflonsko tesnilo ima lahko tudi obliko obroča s stranskim utorom (slika 4b). Ta je obrnjen na atmosfersko stran in vanj se vstavi posebna vzmet, ki tišči tesnilo na os in ohišje. Pri uporabi dveh takih tesnil v seriji in

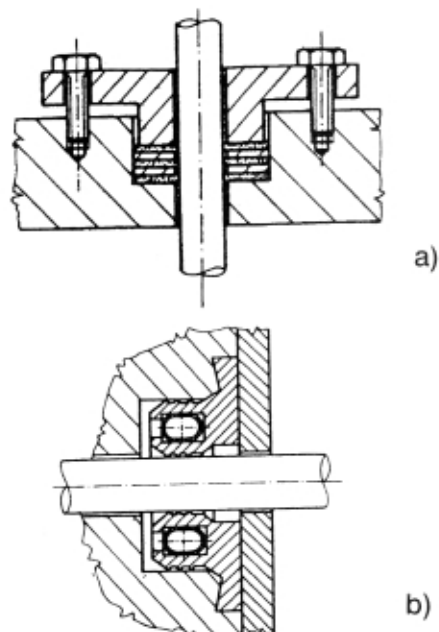
evakuaciji vmesnega prostora s predčrpalko je puščanje minimalno.

Magnetne sklopke /2/ prenašajo vrtenje skozi steno nemagnetne cevi s permanentnimi magneti. Navor je omejen in pri večjem uporabi pride rotor iz takta in se ustavi. Boljši je poseben elektromotor z veliko rezo med rotorjem in statorjem, v kateri je nameščena nemagnetna cev kot meja med atmosfero in vakuumom. Navadno je to asinhronski motor na vrtilni tok, zaradi večje reze pa so večje tudi izgube in greje.

Ogrevanje rotorja bi bilo najbolj idealno z vročo tekočino iz termostata, vendar je napeljava tehnično zelo zahtevna. Lažje bi bilo vgraditi grelnik tako, da bi potekali izvodi v votli gredi do drsnih obročev. V tem primeru bi bilo treba dobiti ali izdelati cevni grelec, okrog katerega bi ulili aluminij. Nato bi morali zatesniti spoj med rotorjem in gredjo (kovinsko tesnjenje zahteva velike sile) ali pa bi namestili drsne obročje kar v vakuumu in bi bila gred od tam naprej polna. V zadnjem primeru bi nagajalo počasno evakuiranje notranjosti rotorja, ki bi jo težko vakuumsko zatesnili.

Za spremljanje temperature rotorja pride v poštev termočlen. Ekspaktno merjenje ni potrebno, važna pa je ponovljivost. Če bi termočlen fiksirali na rotor in bi izvode speljali direktno čez dodatne drsne obročje, bi bil stik za milivoltno napetost dvomljiv. Možno bi bilo tudi posredno merjenje s sprejemnikom sevanja ali v ostanku destilanda v žlebu okrog rotorja.

Tako za morebitno ogrevanje prek sevanja kot tudi za merjenje smo naredili nekaj orientacijskih računov, o katerih bomo tu navedli le rezultate. Izhajali smo iz tega, da je emisijski koeficient za celotno sevanje za svetle kovine (zlasti take z veliko električno prevodnostjo in pri nižji temperaturi) le nekaj stotink, vzeli smo $\epsilon=0,1$. Že tanka plast tekočine na disku to precej zviša (kar hitro na 0,5). Za umetno potemnjene površine smo vzeli $\epsilon=0,9$.



Slika 4: Dve varianti vakuumskega tesnjenja pogonske osi s teflonom: s teflonskimi ploščicami (a) in s teflonskim obročem s stranskim utorom v obliki črke U (b)

Disk s premerom 10 cm pri 200°C lahko dobiva od približno enako velikega diskastega grelnika pod njim pri samo 400°C okrog 50 W, če sta obe nasprotni površini potemnjene. S sevanjem izgublja na nasprotno stran v okolico pri sobni temperaturi le kakih 8 W (za $\epsilon=0,5$). Razlika je na razpolago za izparevanje. Če tega ne bi bilo, bi se disk segrel na znatno višjo temperaturo. Ocenili smo tudi časovno konstanto segrevanja takega diska s toplotno kapaciteto, kot jo ima 5 mm debelo nerjavno jeklo: pri dovajani moči 50 W bi bila okrog 10 min. Gotovo bi bila za izparevanje debelejša plasti destilanda potrebna tudi večja moč. Da ne bi prišlo do razpadanja in oglenenja par destilata na njem, bi ga vstavili v cevko (spiralo) iz ustreznega stekla. Kremenovo steklo bi npr. prepuščalo večino sevanja iz vira pri 700°C (še večji delež pri višji temperaturi), težavna pa je vakuumsko tesna zavaritev prevodnic.

Še bolj sprejemljivo kot pri ogrevanju je merjenje temperature diska na osnovi sevanja. V tem primeru merimo (npr. s prispajkanim termočlenom) temperaturo merilne ploščice, nastavljene v bližino rotorjeve površine. Če ima ploščica tisto stran proti disku potemnjeno, nasprotno pa svetlo, se njena temperatura že precej približa temperaturi diska. Če je nameščena med grelnikom in diskom s prej omenjenimi podatki, proti grelniku pa je zaslonjena s še eno svetlo ploščico, je npr. le še za 14°C bolj vroča od diska. Še bolje je, če lahko merilna ploščica sega v zarezo v rotorju (taka zareza mora imeti rotacijsko simetrijo). Njeno indikacijo, kakršna koli je že, pa lahko tudi umerimo v odvisnosti od prave temperature rotorja, pri fiksni geometriji.

Ventili, potrebni za manipuliranje z destilandom in produkti, bi lahko bile kar navadne steklene pipe s teflonskimi čepi. V kovinski izvedbi bi bili uporabni standardni vakuumski ventili z vitilonom, ki pa so dragi in manj primerni za čiščenje. V zvezi s črpalkami, ki spravljajo produkte iz vakuuma na atmosfero, so potrebni še protipovratni ventili. Med deli naprave z nekoliko različnimi tlaki (npr. med razplinjevalno in destilacijsko komoro ali med dvema destilatorjema v seriji) so potrebne tekočinske zapore - preprosti sifoni z destilandom.

Problem so tudi tekočinske črpalke. Potrebne so za obtok medijev v sistemu. Črpalke, ki zajemajo v vakuumu, ne morejo sesati, temveč jim mora tekočina dotekati zaradi težnosti. V ta namen uporabljajo zobniške črpalke posebne izvedbe. Za črpanje destilanda z atmosfere v vakuum uporabljajo batne črpalke v seriji z ventilom, ki se odpira pri določenem tlaku. Obstaja tudi izvedba z magnetnim pogonom bata. Laboratorijsko napravo za molekularno destilacijo pa lahko zasnujemo tudi tako, da za pretakanje tekočin izkoristimo naravni padec, ventile in tlačne razlike iz atmosfere v vakuum.

Standardni material, ki v napravah za molekularno destilacijo pride v stik z mediji, je nerjavno jeklo in steklo. Seveda pa so za spajanje raznorodnih konstrukcijskih materialov, za tesnjenje med elementi in za cevne povezave potrebni še elastomeri, termoplasti in duroplasti. Za pravo izbiro se moramo ozirati na medije, ki pridejo v poštev za destilacijo, a tudi na organska topila, potrebna za čiščenje naprav.

Pri molekularni destilaciji gre večinoma za frakcionacijo, separacijo, čiščenje raznih organskih snovi, npr. maščob, olj, voskov in smol biološkega izvora, težje hlapnih snovi v petrokemiji, polimerov in drugih sin-

tetičnih organskih snovi. Omenimo še za vakuumsko tehniko pomembna silikonska olja, fomblin in polifenileter. Za večino teh destilandov lahko z gotovostjo trdimo, da ne napadajo umetnih snovi bolj kot organska topila manjše molekularne mase.

Topila, ki jih uporabljajo v vakuumski tehniki za čiščenje (predvsem razmastitev) kovinskih delov in posod, so večinoma vnetljiva, pri določeni koncentraciji v zraku lahko tudi eksplozivna. Pri 20°C ima najvišji parni tlak dietileter (587 mbar), sledijo aceton (240 mbar), benzen (107 mbar), etanol (61 mbar), izopropilni alkohol (51 mbar) in toluen (31 mbar). Ob odprtem plamenu ali iskri lahko zmes z zrakom vzplamti že pod sobno temperaturo (pri etru celo -30°C).

Zato so pogosto bolj priporočljivi klorirani ogljikovodiki, ki niso gorljivi. V tej zvezi največ omenjajo trikloreten (80 mbar pri 20°C, vrelišče pri 87°C, topi maščobe, mineralna olja, voske, smole, kavčuk, deluje pa narkotično, ker so pare v večji koncentraciji strupene), nadalje pa še tetraklorogljik (117 mbar, vrelišče 77°C) in celo kloroform (240 mbar, 61°C). Ne omenjajo tetrakloretena (=perkloretilen), ki je sicer znano, lahko hlapno topilo za kemično čiščenje. V poštev pridejo še nekateri freoni, ki so tudi nevnetljivi: trifluortrikloreten ali R 113 (vrelišče 48°C) in difluortetrakloreten (vrelišče 93°C).

Centrifugalne destilacijske naprave lahko po končani destilaciji praviloma očistimo tako, da pustimo skozi nekaj časa cirkulirati kako nevnetljivo topilo, pri čemer je lahko rotor še vroč. Paziti pa je treba le, da ne pride v napravi do nadtlaka. V zvezi s tem in tudi sicer je dobro, da imamo tlačno odvisno stikalo, ki avtomatično izključi gretno rotorja pri določenem višjem tlaku. Na koncu lahko posušimo napravo, tako da skozi njo pihamo zrak. Če izpuh odvajamo iz zaprtega sistema po napeljavah iz delovnega prostora, se povsem izognemo zdravstveni škodljivosti.

3 Sklepi

V prispevku smo navedli nekaj podatkov, možnosti in napotkov za konstrukcijo treh ključnih sklopov naprav za molekularno destilacijo: za prenos hitrega vrtenja v vakuumu, za kontrolirano ogrevanje rotorja ter za transport tekočin. Preučili smo tudi materiale za tesnjenje. Pri njihovi izbiri smo upoštevali, da pridejo v stik z mediji in čistili, hkrati pa morajo biti vakuumsko ustrezni.

4 Literatura

- /1/ J.L. Ryans, D.L. Roper, Process Vacuum System Design & Operation, McGraw-Hill, 1986
- /2/ Wutz, Adam, Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Frid. Vieweg, Braunschweig, 1981

Popravki

Tudi v drugem delu prispevka o vakuumski molekularni destilaciji (Vakuumist, št. 4, letnik 19, 1999, 16-19) ni šlo brez tiskarskih napak. Popravki so naslednji:

2. vrstica za naslovom 2; narobe: "takega toka", pravilno: "toka tekočinske plasti po rotorju"

naslov 2.1; narobe: "vrtečen", pravilno "vrtečem"

9. vrstica po sliki 1; narobe: "β", pravilno: "η"

pred enačbo na koncu strani 17 manjka minus, pravilna številka enačbe pa je (5)

8. vrstica na st. 19: literatura ni /1/, temveč je knjiga Redhead, Hobson, Kornelsen, The physical basis of ultrahigh vacuum, Chapman & Hall, London, 1968. Isto velja za navedbo /1/ v vrstici pred enačbo (15) in v 3. vrstici pred (16).

PRIMERJAVA METOD MERJENJA DEBELINE TANKIH PLASTI

Miha Čekada, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Comparison of Methods for the Thin Film Thickness Measurement

ABSTRACT

In this paper methods for the thin film thickness measurement are briefly described. For each method the physical background and the measurement procedure is given as well as the thickness range, where the method is applicable. Also presented are the limitations on substrate and film type and the necessary equipment.

POVZETEK

V članku so na kratko opisane metode, s katerimi merimo debelino tankih plasti. Pri vsaki je opisano fizikalno ozadje in način merjenja ter podan obseg debeline, na katerem je metoda uporabna. Predstavljene so tudi omejitve glede na vrsto plasti in podlage ter potrebna oprema.

1 Uvod

Debelina tankih plasti je eden tistih parametrov, ki odločilno vpliva na večino lastnosti tankih plasti – od mehanskih, toplotnih in optičnih do električnih. Pri študiju lastnosti tankih plasti je zato njihova debelina ključni podatek. Ker za nekatere količine, npr. mikrotrdoto in adhezijo, ne obstaja enostavna zveza med to količino in debelino, je kontrola debeline še toliko bolj pomembna.

Za merjenje debeline tankih plasti ni univerzalne metode. Opisali bomo nekaj metod, ki se med sabo razlikujejo po uporabnosti za različne plasti, natančnosti, enostavnosti uporabe, debelini, kjer dobimo zadovoljivo natančnost, in na koncu seveda tudi po ceni. Nekatere metode zahtevajo posebej pripravljen vzorec, druge so destruktivne oz. uporabne le za določeno vrsto materialov (presojni, prevodni, feromagnetni itd.). Pri svojem delu bomo izbrali metodo, ki nam glede na vrsto sistema podlaga-plast najbolj ustreza, seveda v okviru naprav, ki jih imamo na voljo.

2 Metoda krogelnega obrusa

Za enostavno merjenje debeline trdih prevlek je najbolj uporabna metoda krogelnega obrusa, imenovana tudi kalotest (glej sliko 1). Na površini vzorca naredimo obrus z vrtečo se kroglico, premazano z diamantno pasto (gradacije nekaj desetnik μm do nekaj μm). Če je globina obrusa večja od debeline plasti, vidimo pod optičnim mikroskopom na mestu obrusa podlago, obdano s kolobarjem obrušene plasti. Če je r_1 polmer obrusa in x_1 globina na sredini, velja zveza:

$$x_1 = R - \sqrt{R^2 - r_1^2}$$

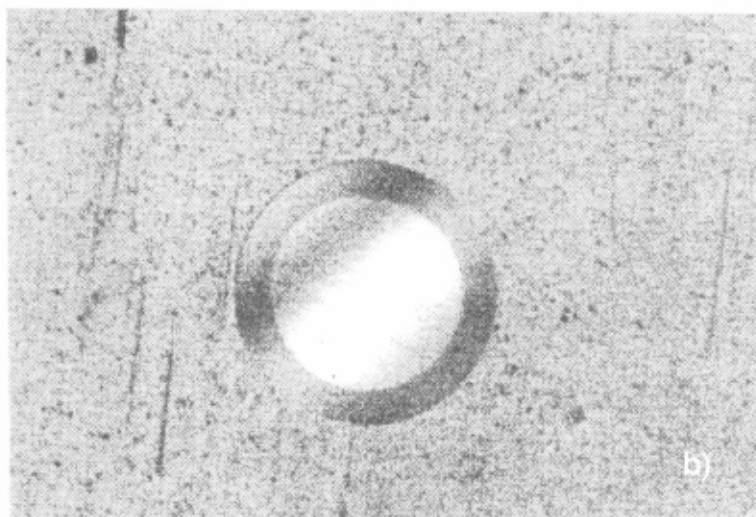
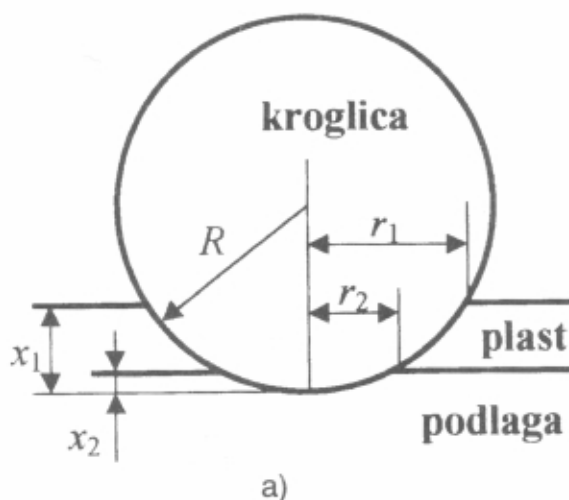
kjer je R polmer kroglice in obenem krivinski radij obrusa. Enaka zveza velja tudi za polmer vidnega dela obrusa podlage (brez plasti) r_2 in globino v podlagi x_2 . Debelina plasti, ki jo iščemo, je enaka razliki globin:

$$d = x_1 - x_2 = \sqrt{R^2 - r_2^2} - \sqrt{R^2 - r_1^2}$$

Ker je polmer obrusa veliko manjši od polmera kroglice, lahko desno stran enačbe razvijemo v vrsto in dobimo:

$$d = \frac{r_1^2 - r_2^2}{2R}$$

Prednosti metode so enostavnost in nizka cena, uporabna pa je za večino sistemov podlaga-plast (težave nastopijo edino, kadar imata podlaga in plast zelo podobno barvo in odbojnost). Med slabostmi je vsekakor treba povedati, da je metoda lokalno destruktivna, natančno pa jo lahko uporabimo le na gladkih ploskvah. K slabši natančnosti prispevajo tudi vibracije kroglice in morebitna razmazanost meje med podlago in plastjo. Metoda je uporabna za merjenje debelin med 0,5 in 50 μm .

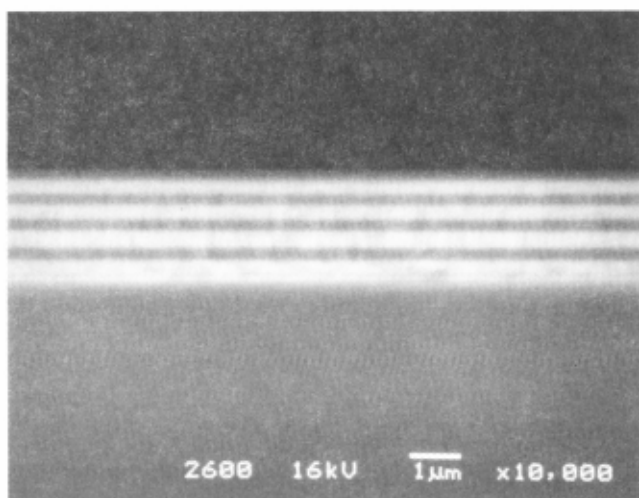


Slika 1: Metoda krogelnega obrusa:

(a) skica prereza čez kroglico in vzorec, (b) pogled na realni obrus od zgoraj

3 Merjenje debeline plasti iz metalografskega obrusa

Če pripravimo metalografski obrus vzorca (le-tega pravokotno prerežemo, zbrusimo in spoliramo) ali pa ga prečno prelomimo, lahko na prerezu oz. prelomu pod mikroskopom odčitamo debelino plasti (glej sliko 2). Če je plast debela nekaj deset μm , zadostuje optični mikroskop. Pri tanjših plasteh pa moramo uporabiti vrstični elektronski mikroskop (SEM). Za preprečitev robnega efekta je priporočljivo obe polovici vzorca zlepiti na tisti strani roba, ki ga nameravamo opazovati. Pozoren je treba biti tudi na to, da pri brušenju ne zaobljimo roba. Metoda je natančna, zanimiva je še posebej, ker lahko direktno slikamo prerez vzorca, nam pa priprava vzame precej časa, še zlasti, če bomo uporabili SEM.



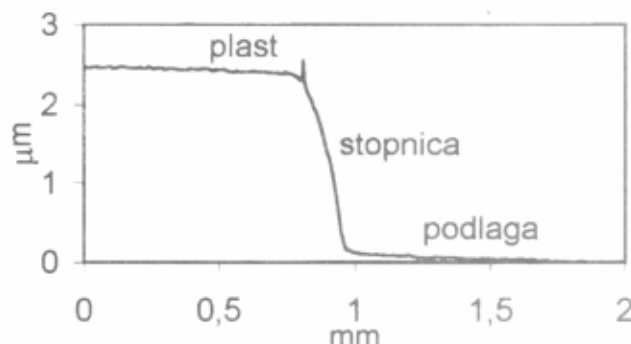
Slika 2: SEM-posnetek metalografskega obrusa večplastne strukture

4 Merjenje s profilometrom

Profilometer je naprava, ki z drsečo konico otipava obliko danega vzorca. Za merjenje debeline moramo vzorec posebej pripraviti: pred nanosom tanke plasti moramo del vzorca prekriti z masko ali kako drugače omejiti nanos plasti le na del površine. Namesto tega lahko del plasti tudi odjedkamo. Na tako pripravljeni stopnici s profilometrom enostavno odčitamo debelino (glej sliko 3). Sama meritev je zelo enostavna in natančna, glavni slabosti pa sta visoka cena naprave in že omenjeno dejstvo, da moramo vzorec posebej pripraviti. Težavo predstavlja tudi končna širina stopnice in morebitna ukrivljenost vzorca zaradi notranjih ali termičnih napetosti, kar nam oteži natančen odčitek debeline plasti. Te težave so bolj izrazite pri debelejših plasteh (nad nekaj mikrometrov), metoda pa je navzdol omejena z natančnostjo profilometra. Pri najmodernejših napravah je to lahko le nekaj desetink nm. Če je plast premeška, jo lahko z diamantno konico profilometra poškodujemo in tako izmerimo premajhno vrednost.

Namesto profilometra lahko uporabimo tudi **mikroskop na atomsko silo** (AFM). Razlika je v tem, da ni neposrednega mehanskega stika med konico in po-

dlago, temveč merimo med njima atomsko silo. Meritev traja dalj časa, omogoča pa merjenje zelo majhnih debelin – do atomske ločljivosti. Kot pri merjenju s profilometrom nam težave povzroča nenatančna oblika stopnice ali ukrivljenost vzorca.



Slika 3: Primer meritve debeline s profilometrom

5 Merjenje s tehtanjem

Če imamo opravka z majhnimi vzorci, lahko debelino enostavno izmerimo z merjenjem mase. Vzorec tehtamo pred nanosom plasti in po njem ter iz znane površine izračunamo debelino plasti. Seveda je pogoj natančno poznanje gostote plasti. Pri tem je treba biti previden, saj se lahko gostota tankih plasti precej razlikuje od tabeliranih vrednosti za masivne materiale; ne samo zaradi morebitne poroznosti, ampak tudi zaradi popačenih mrežnih parametrov (notranje napetosti, ujete nečistoče, praznine). Adsorbirana voda in nečistoče tudi lahko pokvarijo natančnost meritve. Če dobro poznamo gostoto plasti, je natančnost določena z natančnostjo tehtnice (pri sodobnih mikrotehnicah pod $1 \mu\text{g}$). Izračunani rezultat je povprečna debelina plasti na celotnem vzorcu.

Za in-situ merjenje debeline plasti uporabljamo **kremenovo mikrotehniko**. V sistemu za nanos plasti imamo kristal kremen. Z rastjo plasti se večja masa kristala in s tem se spreminja tudi njegova lastna frekvenca. Debelino plasti tako določimo z merjenjem lastne frekvence kristala, seveda moramo poznati gostoto plasti. Zveza med majhno spremembo mase (dm) in frekvence (df) je linearna:

$$df \propto -f^2 dm$$

6 Rentgenska fluorescenčna metoda

Nasprotno od prej opisanih metod lahko z rentgensko fluorescenčno metodo izmerimo debelino nedestruktivno, brez predhodne priprave vzorca in neodvisno od njegove geometrije. Na površino vzorca usmerimo kolimiran snop rentgenske svetlobe (značilen premer curka je $100 \mu\text{m}$). Fotoni, navadno je njihova energija okrog 50 keV, vpadajo na vzorec in iz njegovih atomov izbijajo elektrone iz K- oz. L-lupin. Nastale praznine zapolnijo elektroni iz višjih lupin in pri tem izsevajo karakteristične fluorescenčne rentgenske žarke. S proporcionalnim števcem izmerimo spekter izhodnega

valovanja. Če imamo npr. plast cinka na železu, ustreza vrh pri 6,4 keV K-črti železa, vrh pri 8,7 keV pa K-črti cinka. Iz intenzitete obeh vrhov izračunamo debelino – spekter zelo tanke plasti bo pokazal predvsem signal železa, pri zelo debeli plasti pa pretežno signal cinka. Iz intenzitete vrha, npr. cinka (n), izračunamo normirano intenziteto (n_0 je intenziteta za masivni vzorec cinka):

$$X = \frac{n}{n_0}$$

Debelina ni v linearni zvezi z normirano intenziteto, odčitamo jo iz umeritvene krivulje. Če sta elementa v plasti in podlagi sosedna v periodnem sistemu, sta njuna vrhova blizu skupaj in ju težko ločimo. Če je v plasti več elementov z neznano sestavo, moramo oba podatka (debilino in atomsko razmerje) določiti iterativno.

Namesto rentgenskih žarkov lahko uporabimo β -sevalec. Zaradi različnega masnega števila Z atomov podlage in plasti se žarki β sipljejo z različno intenziteto. Če s preprostim števcem merimo intenziteto sipanega sevanja (n), lahko izračunamo normirano intenziteto:

$$X = \frac{n - n_s}{n_f - n_s}$$

kjer je n_s intenziteta gole podlage, n_f pa intenziteta zelo debele plasti.

7 Optične metode

Natančno lahko določimo debelino tudi z opazovanjem interference. Opisali bomo **Tolanskyjevo metodo**. Vzorec moramo posebej pripraviti: tako kot pri meritvi s profilometrom moramo omejiti nastanek plasti le na del podlage, poleg tega moramo na vzorec naporiti tanko plast (100 nm) aluminija ali srebra za boljšo odbojnost. Preko vzorca postavimo referenčno ploščo, imenujemo jo tudi Fizeaujeva plošča. Postavimo jo nad vzorec pod ostrim kotom, tako da plošča z vzorcem tvori zračni klin. V sistem posvetimo z monokromatsko svetlobo in če ima plošča na strani vzorca dovolj visoko odbojnost, dobimo v zračnem klinu veliko število odbojev in lahko opazujemo interferenco (glej sliko 4). Skozi okular opazujemo interferenčne črte, ki so na robu plasti premaknjene. Iz premika črt Δx in razdalje med črtami x izračunamo debelino plasti

$$d = \frac{\Delta x}{x} \frac{\lambda}{2}$$

Metoda je natančna, ne potrebujemo dragih naprav, toda postopek merjenja ni enostaven. Debelina ne sme biti večja od nekaj valovnih dolžin svetlobe, tako da je območje debelin, kjer je ta metoda uporabna, med 3 nm in 2 μ m.

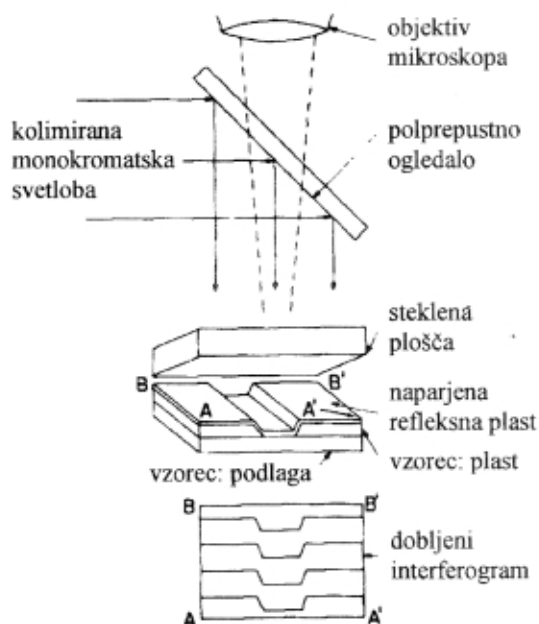
Če je plast presojna, stopnice ne potrebujemo. V tem primeru lahko izmerimo debelino vzorca brez predhodne priprave, treba pa je paziti na fazni zamik zaradi lomnega količnika plasti.

Debelino plasti lahko merimo tudi z **absorpcijo v plasti**, nanese na steklo ali kakšen drug prozoren

material. Svetlobni tok eksponentno pada z debelino plasti:

$$I/I_0 = e^{-\alpha d}$$

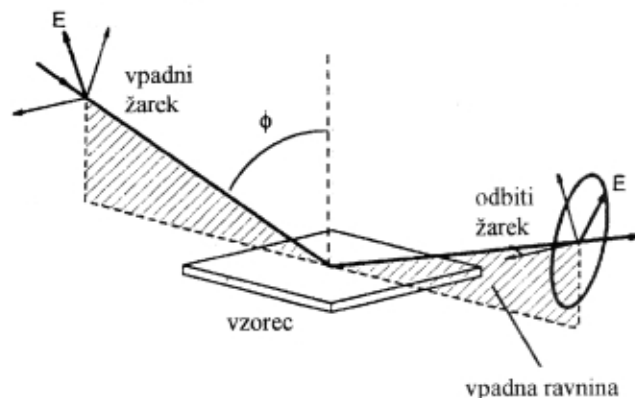
kjer je α absorpcijski koeficient. Obseg debeline, pri katerem je metoda uporabna, je odvisna od vrste snovi. Prepustnost svetlobe za kovine je že pri debelini 100 nm pod 1%. Pri neenakomerno debelih plasteh lahko dobimo popolnoma napačen rezultat.



Slika 4: Shema interferometričnega merjenja debeline po Tolanskem

Elipsometrija je pogosto uporabljena metoda za merjenje debeline presojnih plasti. Na vzorec posvetimo z eliptično polarizirano svetlobo pod danim kotom in merimo polarizacijo odbite svetlobe, ki je odvisna od debeline plasti in njenega lomnega količnika. Ker je odbita svetloba eliptično polarizirana, lahko izmerimo dve količini: zasuk polarizacijske ravnine in razmerje med polosema polarizacije. Če poznamo lomni količnik podlage, lahko iz Fresnelovih enačb izračunamo debelino plasti (glej sliko 5).

Poleg tega poznamo še nekaj metod, kjer iz spremembe spektra odbite oz. prepuščene svetlobe ali iz znanega lomnega količnika določimo debelino plasti.



Slika 5: Shema optične poti in polarizacije pri elipsometriji

8 Magnetne in električne metode

V uporabi sta dve magnetni metodi, s katerima merimo razdaljo med podlago in sondo (s tem posredno izmerimo debelino plasti). Obe sta precej odvisni od vrste podlage, hrapavosti površine in geometrije, zato ju moramo predhodno umeriti.

Z **magnetno-induktivno metodo** lahko merimo le debelino vzorcev, ki imajo neferomagnetno plast na fero-magnetni podlagi. S sondo vzpostavimo magnetno polje frekvence nekaj sto Hz. Magnetno polje se v feromagnetni podlagi ojači, njegova vrednost v sondi pa je odvisna od razdalje med sondo in feromagnetno podlago, tj. debelina plasti.

Za merjenje debeline neprevodne plasti na prevodni, a neferomagnetni podlagi lahko uporabimo **metodo vrtničnih tokov**. Edina razlika z merjenjem po magnetno-induktivni metodi je v frekvenci vzbujanja magnetnega polja; pri tej metodi je v megaherčnem področju. V podlagi nastali vrtnični tokovi spremenijo impedanco tuljave v sondi, ta sprememba pa je prav tako odvisna od razdalje med prevodno podlago in sondo.

Debelino dielektričnih plasti na prevodni podlagi lahko določimo tudi z **merjenjem kapacitete**. Če na plast položimo kovinsko ploščo, smo sestavili preprost kondenzator in iz znane dielektričnosti plasti lahko izračunamo njeno debelino (kapaciteta kondenzatorja je obratno sorazmerna debelini dielektrika).

Debelino prevodne plasti na neprevodni podlagi lahko merimo **uporovno**, npr. s štiritočkovno sondo. Izmerjena plastna upornost je enaka kvocientu specifične upornosti plasti in njene debeline. Pri interpretaciji rezultatov je treba biti previden, saj je specifična upornost kovin in polprevodnikov močno odvisna od koncentracije nečistoč.

9 Sklep

V opisanem pregledu so prikazani načini merjenja debeline tankih plasti. Nekateri lahko brez večjih naporov in finančnih vložkov sami izvedemo. Precej metod je vezanih na nakup drage opreme, je pa tak sistem praviloma prilagojen na želeno aplikacijo. Vsekakor je treba biti pri vseh metodah pozoren na pravilno pripravo vzorcev. Prav tako je treba biti previden pri interpretaciji rezultatov in upoštevati dejavnike, ki bi lahko vplivali na natančnost meritve.

Literatura

- P.Neumeier, Metalloberfläche 44 (1990), 397-401
 E.Yanaki, Metal Finishing Oct. 1997, 33-35
 M.Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, 1992, 252-264
 W.A.Pliskin, S.J.Zanin v Handbook of Thin Film Technology (ur. L.I.Maissel, R.Glang), McGraw-Hill, New York, 1970, str.11-1 – 11-34

Tabela 1: Pregled metod merjenja debeline tankih plasti

metoda	območje	natančnost	potrebna oprema	opombe
krogelni obris	0,5–50 μm	<10%	elektromotor, optični mikroskop	destruktivna metoda
metalografski obris, prelom	>10 nm (SEM) / > 5 μm (opt.)	<3%	sistem za pripravo vzorcev, optični mikroskop / SEM	destruktivna metoda
profilometer	> nekaj desetink nm	<3%	profilometer	potrebna stopnica; plast ne sme biti premeška
mikroskop na atomsko silo	< nekaj μm	<3%	mikroskop na atomsko silo	potrebna stopnica
tehtanje	> nekaj nm	>1%	mikrotehnika	povprečna debelina; potrebno natančno poznanje gostote
rentgenska fluorescenca		$\pm 10\%$	rentgenski izvir, proporcionalni števec	podlaga in plast ne smeta vsebovati istih elementov
β -sevalec	0,1–50 μm	$\pm 5\%$	β -sevalec, števec	elementa v podlagi in plasti morata imeti dovolj različno vrstno število
interferometrija	1 nm–2 μm	nekaj nm	interferometer	potrebna stopnica in dodatna odbojna plast
absorpcija	<100 nm za kovine		izvir svetlobe, fotometer	presojna podlaga
elipsometrija	nekaj desetink nm – nekaj μm	<1%	izvir svetlobe, fotometer, polarizatorji	presojna plast
magnetno-induktivna			magnetna sonda	neferomagnetna plast, feromagnetna podlaga
vrtnični tokovi			magnetna sonda	dielektrična plast, prevodna podlaga
merjenje kapacitete			merilnik kapacitete	dielektrična plast, prevodna podlaga
uporovno merjenje	< μm		štiritočkovna sonda	prevodna plast, dielektrična podlaga

KAKO JE VISOKI VAKUUM VDRL V SATURNUS

Pogovor z inženirjem Lovrom Verčkom

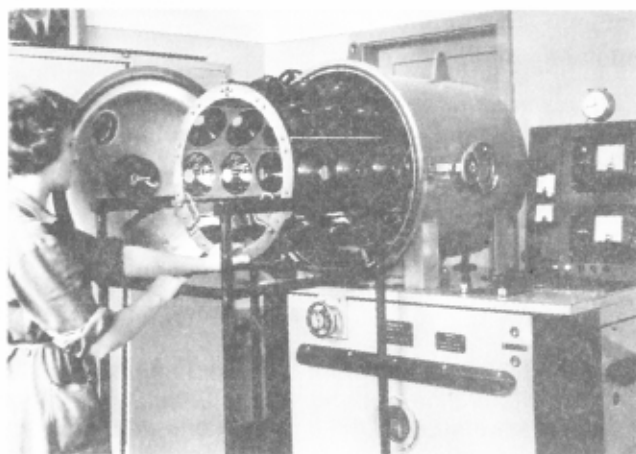
V svoji hiši na Jamovi cesti v Ljubljani prebiva s svojo družino upokojeni inženir strojništva, dolgoletni tehnični direktor znane tovarne SATURNUS, gospod **Lovro VERČKO**.

Povod za ta razgovor je bilo naše vabilo na proslavo 40-letnice Društva za vakuumsko tehniko Slovenije v Portorožu, jeseni 1999, na katerega se je prijazno odzval in se je tudi udeležil. Še prej pa je želel nas, organizatorje, obiskati na Institutu "Jožef Stefan", in že takrat smo se zapletli v prijeten klepet o tem, kako je pred 45 leti prišel v stik z vakuumsko tehniko. Takrat je kot odgovorni tehnični direktor vpeljal program avtoopreme v svojo tovarno, iz katere je zrasel jugoslovanski "gigant" - Saturnus Avtooprema, tj. nova tovarna v Mostah na nekdanjem ljubljanskem letališču, nedaleč od matične tovarne, kjer so za ta program najprej dozidali nov obrat (leta 1962). Le-ta je postal kaj kmalu premajhen za nezadržno naraščajočimi potrebami po avtomobilskih žarometih, z njim vred pa tudi proizvodnja paraboloidov, ki so jih prekrivali z vakuumskim naprejanjem aluminija.

Inženir Verčko se spominja, da je bila prva proizvodnja svetlobne opreme skromna in je dosegla le nekaj odstotkov od osnovne proizvodnje kovinske embalaže. Razen tega pa je potekala skupaj z električnimi aparati, ker so bili ti izdelki po osnovnem materialu in tehnologiji izdelave primerljivi in so bili pomembnejši del tedanje proizvodnje v Saturnusu. Ker je bilo še nekaj drugih, po izdelavi podobnih izdelkov, so vse združili, skupino pa poimenovali "oddelek tehničnih predmetov - OTP", ki je bil izločen iz osnovne proizvodnje embalaže. Razvojno so delovali brez posebnega oddelka v prid vseh treh panog. Vse je bilo uspešno. Ob prvih investicijah, to je bila hidravlična preša in vakuumski naparevalnik, je proizvodnja že postala pomembnejša in je nakazovala usmeritev.

Odločili so se za gradnjo novega obrata, ki so ga imenovali OTP, istočasno pa so omogočili tudi širitev

orodjarne in konstrukcijskega oddelka, ker je moralo vse to rasti skladno s tehničnimi zahtevami, kvaliteto in količinsko proizvodnjo. Tako so gradili OTP v letih 1960-62 in prostorsko omogočili razvoj. Istočasno so pridobili še obrat Agrostroja v Zalogu in Jugoplastike v Polju. To je bil dober "zalogaj v kvadratnih metrih novih površin", ki je dalj časa omogočil razvoj Saturnusa. Posamične skupine izdelkov so rasle do 25% na leto.



Prvi visokovakuumski naparevalnik za paraboloidne (izdelek Edwardsa iz Anglije), postavljen v Saturnusu leta 1955

Inženirja Verčka sem spoznal, ko me je nekega dne (leta 1964) dr. F. Lah poslal v Saturnus z nalogo, da nadziram in pomagam pri montaži in zagonu novega, že drugega, modernega visokovakuumskega naparevalnika, ki ga je dobavilo podjetje Edwards iz Anglije. Tedaj sem "naletel" na inženirja Lovra Verčka, ki me je, visok mož, kakor je, pogledal zviška, da sem se počutil čisto majhnega pred njim. Imel sem občutek, da je pričakoval dr. Laha, v katerega je imel veliko zaupanja, saj je bil njegov "vakuumski" učitelj, pa tudi njegovih sodelavcev. No, in sedaj stoji pred njim "mlad mulc", ki naj bi celo "komandiral" pri montaži njihovega, tako dragocenega stroja. Še danes sem prepričan, da je takoj nato na skrivaj telefoniral na Institut za elektroniko dr. Lah, zakaj je poslal mene. Verjetno ga je dr. Lah potolažil, da nisem čisto navaden vakuumski "zele-nec", in naj mi kar zaupajo. To sem uvidel kmalu nato, ko je prišel z nasmehom med nas "monterje", ki smo že pridno "šraufali" dele nove naprave.

Pa pustimo, da inž. Verčko govori sam, kako se je vse skupaj začelo:

"Obletnice minevajo, ne da bi se jih spomnili. Tako letos mineva že 45 let, odkar smo v Saturnusu dobili prvo vakuumsko napravo in z njo začeli novo obdobje (bilo je leta 1955). Tedaj je bila v Saturnusu proizvodnja žarometov šele na začetku. Že leta 1950 smo razvili in sestavili prvi žaromet za vozilo Pionir, ki je bilo tudi prvo vozilo tovarne TAM iz Maribora. Vsa orodja smo izdelali v lastni orodjarni, kajti strojni park je bil namenjen za proizvodnjo pločevinaste embalaže in izdelkov, ki so bili iz pločevine z debelino do 0,4 mm. Posebno težko je bilo narediti zrcalo žarometa, paraboloid, z ustrežno natančnostjo, ki je nismo bili vajeni. Paraboloid je moral

Kratek življenjepis ing. L. Verčka

Rojen je bil 18.10.1918 v Predtrgu pri Radovljici. Ker je bil njegov oče v vojaški službi, se je družina selila v mnoge kraje po Jugoslaviji. Osnovno šolo je tako obiskoval v Čakovcu, Skopju, Bitoli, gimnazijo v Bitoli, Velesu in Kragujevcu ter končal z maturo v Ljubljani (1936). Od leta 1936 do 39 je študiral na strojnem oddelku Tehniške fakultete na Univerzi v Ljubljani, nato pa v Zagrebu na Strojni fakulteti, kjer je diplomiral leta 1942.

Po vrnitvi v Ljubljano se je 22.2.1943 zaposlil kot inženir praktikant v orodjarni tovarne SATURNUS. Leta 1945 je postal asistent in obratovodja, nato pa postopoma napredoval do direktorja tehničnega sektorja in stalnega namestnika gen. direktorja (1956-1982). Zadnje aktivno mesto pred upokojitvijo 22.3.1983 je bilo vodja investicij in razvoja. Po uradni upokojitvi je bil še 4 leta (do 1987) svetovalec gen. direktorja.

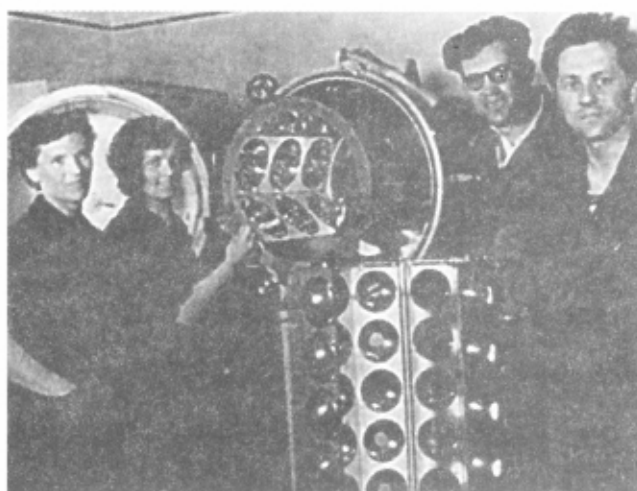
S SATURNUSOM je bil povezan 44 let, "preživel" je 14 direktorjev in tri generacije delavcev. Še vedno rad obišče tovarno in je vesel, ko tam sreča še koga, ki ga pozna.

imeti po končani obdelavi predpisane svetlobne odbojne lastnosti. V začetku nismo mogli uporabiti navadnega prešanja, pač pa smo si pomagali z dvostransko delujočo stiskalnico in posebnim orodjem, da smo z vodnim pritiskom oblikovali paraboloid. Zanj smo uporabljali medenino, ki smo jo morali med posameznimi fazami obdelave žariti. Vendar tak paraboloid še ni bil sposoben dajati pravega odbleska. Tega smo dosegli z luženjem, brušenjem in poliranjem ter s kemičnim nanašanjem srebra, ki smo ga potem polirali in zaščitili s prozornim lakom pred oksidacijo. Taka proizvodnja je bila počasna in zelo draga. Ob nenehnem sledenju, kako proizvajajo žaromete vodilne evropske tovarne, smo občudovali v teh žarometih njihove zrcalne površine in ugibali, po kakšnem postopku so bile narejene. Ker so bili paraboloidi iz jeklene pločevine in nato lakirani, smo poskušali uporabiti postopek, ki ga imajo steklarji za proizvodnjo ogledal. Poizkusi na lakiranih pločevinastih epruvetah so bili vzpodbudni. Pri lakiranju paraboloidov pa nismo mogli doseči enakomernosti zrcalne plasti. Po navodilih steklarjev-obrtnikov smo samo v manjši količini pripravljali potrebno raztopino (kalijev lug in srebrov nitrat). Pri tem delu je pomagal in sodeloval vodja tiskarne, ki je želel poizkuse pospešiti in je po svoji odločitvi začel pripravljati večjo količino raztopine. Burna kemična reakcija je povzročila, da je posodo razneslo ter hudo poškodovalo delavca in je skoraj oslepel. Ta postopek smo takoj opustili."

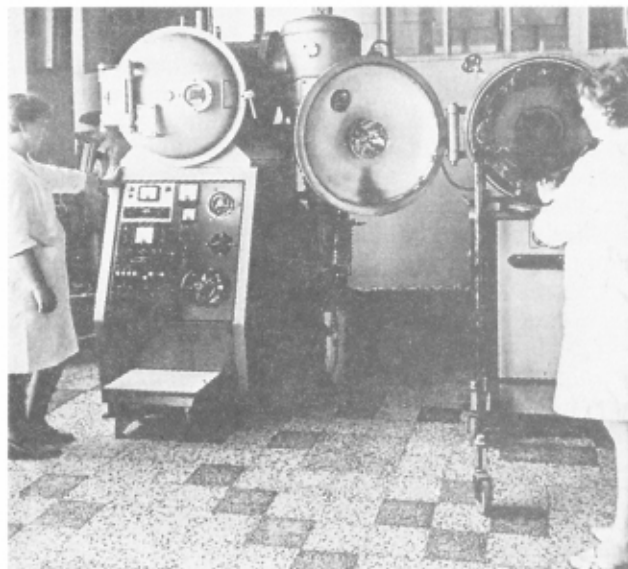
"Pregledovali smo tehnično literaturo, ki nam je bila na razpolago, in tako sem v letniku 1952 švicarske revije Technische Rundschau našel opis postopka za napajanje v vakuumu, ki ga je uvedlo zahodnonemško podjetje Bosch. Zraven je bil tudi oglas podjetja Leybold iz Kölna. Tako smo ODKRILI POT V VAKUUMSKO TEHNIKO."

"Prav tedaj sem pripravljaj načrt za posodobitev postopkov izdelave pločevinaste embalaže (pločevink). Investiranje v novo, "zahodno" opremo je bilo skoraj nemogoče. Vendar je tedanjemu direktorju Saturnusa s pomočjo ljubljanskega župana in z "zvezami" uspelo dobiti tripartitno pomoč v znesku 20.000 angl. funtov, izključno za nabavo opreme v Angliji, seveda za proizvodnjo pločevink. Izvedbo te naloge mi je poveril upravni odbor tovarne. Spomladi l. 1954 sem zato odpotoval v Anglijo. Ker se je takrat potovalo le z vlakom, sem izkoristil postanke v Nemčiji za ogled in razgovore o opremi, ki bi jo moral nabavljati le v Angliji. Tako sem po sledeh omenjenega oglasa v švicarski reviji obiskal tudi podjetje Leybold v Kölnu, kjer sem prvič v življenju videl napajanje v vakuumu in čisto slučajno izvedel za naslov angleške tovarne Edwards. Ko sem nekaj dni kasneje v Angliji zbiral ponudbe pri različnih podjetjih za opremo za proizvodnjo pločevink, sem izkoristil "vmesni" čas in obiskal Edwardsa v Crawleyju. V splošnem sem imel v Angliji težave zaradi mojega pomanjkljivega znanja angleščine. Tu pri Edwardsu pa mi je bilo mnogo lažje, saj so imeli strokovnjaka-znanstvenika dr. Steckelmacherja, ki je pribežal iz Hitlerjeve Nemčije in sva se lahko sporazumevala v nemščini. Sploh je šlo tu vse gladko: imeli so napravo za visokovakuumsko napajanje in poznali so postopek za napajanje aluminija za žaromete. Organizirali so celo ogled obratov ter naprav za lakiranje, kar je bilo zame "eno samo" veliko presenečenje. Izdali so mi tudi predračun za "napravo za preskušanje tesnosti pločevink v

vakuumu". Izgovoril sem si tudi 14-dnevno prakso za prevzemnika ter navodilo za postavitve in zagon naparevalnika. Čeprav sem presegel vsoto 20.000 angl. funtov, pa je posredniško podjetje BSE iz Londona vse najlepše uredilo. Edino, kar me je pri vsem tem motilo, je bila angleška počasnost. Mi smo bili vajeni mnogo hitrejšega tempa. Takoj po vrnitvi sem doma pripravil vse potrebno za namestitve in delovanje vakuumske naprave (prostorsko in kadrovske). Vendar je tovarna Edwards, ki je bila tedaj vodilna vakuumska firma v Evropi, naparevalnik pred rokom izdelala, in naš zastopnik jo je moral prevzeti v Crawleyju. To je bilo leta 1955. Srečno naključje je bilo, da je bil prav tedaj pri Edwardsu dr. F. Lah z Inštituta za elektroniko iz Ljubljane, ki je našemu prevzemniku Ivanu Primožiču veliko pomagal. Od tedaj dalje je sodelovanje med Saturnusom in inštitutom potekalo neprekinjeno do današnjih dni."



"Janez" - tako so poimenovali prvi naparevalnik - v družbi svojih skrbnikov. Roko nad njim drži sam tehnični direktor, ing. Lovro Verčko, naš sogovornik (posnetek iz leta 1956).



"Janez" je dobil 9 let kasneje (1964) svojo pomočnico, imenovano "Kamela" (levo).

"Naparevalnik je še istega leta (1955) prišel v Saturnus, kar nam je omogočilo izredno povečanje in pocenitev proizvodnje žarometov, vendar je kljub temu število domačih naročil presegalo naše sposobnosti. Ko se je l. 1960 začela pospešeno razvijati naša avtomobilska industrija, smo morali tudi mi povečati vse dejavnosti. Prilagajati smo se morali našim kupcem, saj so ti delali v kooperacijah ali po tuji licenci. Tako je delala Crvena zastava po italijanskih zahtevah oz. predpisih za avtomobilska svetlobna telesa, Renault po francoskih, Volkswagen pa po nemških. Vedno znova so se pojavile nove zahteve, ki so bile povezane npr. s prehodom iz simetrične osvetlitve na asimetrično, z uporabo halogenskih žarnic, zlepljenjem paraboloida in leče, z uvedbo plastičnih paraboloidov, s homologacijo žarometov itd. Proizvodnja je rasla in rasla, z njo pa tudi število visokovakuumskih naparevalnikov."

"Leta 1976 je bila zgrajena nova tovarna za avtoopremo, ki je imela oddelek za vakuumsko naparovanje kovinskih paraboloidov, oddelek za naparovanje plastike in oddelek za naparovanje štirioglatih kovinskih in plastičnih paraboloidov. Tega leta je delovalo v novi tovarni že šest vakuumskih naprav."



Inženir Lovro Verčko pri "trasiranju" nove tovarne AVTOOPREMA (1975)

Pri tem naj omenim, da je naš razvoj v proizvodnji svetlobne opreme potekal od prvotne, fazne proizvodnje na posameznih univerzalnih strojih in napravah do razporeditve v skupnem oddelku, po dograditvi OTP-ja pa po oddelkih, kot so bili: preoblikovanje, površinska zaščita, sestavljalnica. Ob tem smo zaradi nenehnega povečevanja potreb v državi (in možnostjo izvoza) izkoristili vse svoje kapacitete v dveh ali treh delovnih izmenah, s tem da smo začeli opuščati proizvodnjo nekdanjih glavnih izdelkov, tj. električnih termičnih aparatov in drugih izdelkov. Med tem pa je proizvodnja vseh vrst pločevinaste embalaže nemoteno tekla v drugih, povečanih obratih. Ker smo želeli pokrivati predvidene potrebe po avtomobilskih svetlobnih telesih, smo začeli v sedemdesetih letih pripravljati novogradnjo namenske tovarne. Pred tem smo že v šestdesetih letih in pozneje delali za izvoz, ustanovili pa smo tudi razvojni oddelek za svetlobno opremo za avtomobilsko industrijo s kontrolnim laboratorijem. Bil mi je zaupan projekt in gradnja nove (sedanje) tovarne AVTOOPREMA, ki smo jo gradili kot "pretočno" za žaromete in svetilke. Danes je to, ob 50% povečanju in spremembah, tovar-

na z oddelki za posamezne izdelke (žaromete ali svetilke), ki imajo svoje namenske vakuumске naprave, skupaj osem."

Med pogovorom v njegovi delovni sobi na Jamovi sva pregledovala "dokumentacijo" o njegovem 44-letnem delu v Saturnusu, ki je urejena zelo zgledno. Še vedno živo spremlja svoj Saturnus, njegove uspehe in težave. Z njimi živi.

Začetki Saturnusa

Leta 1921 je osnoval Emil Lajovic podjetje za izdelavo pločevinastih skatel. Prvi proizvodni prostori so bili v lesenem provizoriju na vogalu Komenskega ulice in Resljeve ceste v Ljubljani. Uspešni finančni rezultati prvega leta so že naslednje leto omogočili preselitev obrata - v katerem je bilo zaposlenih 40 delavcev - v novozgrajeno stavbo v Mostah. Po treh letih od ustanovitve, tj. leta 1924, je tovarno kupila nizozemsko-nemška delniška družba in ji dala ime SATURNUS.

Leta 1931 je bila lastnica tovarne mešana delniška družba z udeležbo tri četrtine domačega in eno četrtino tujega kapitala. Leta 1935 je prešla tovarna v roke slovenskega kapitala (glavna delničarja sta bila Karel in Danica Čeč, skupaj 64%). Avgusta 1945 je postal Saturnus državna, nato pa družbena lastnina s 173 zaposlenimi delavci. Leta 1951 je imel Saturnus že blizu 500 delavcev.

Prva naprava za vakuumsko naparovanje je bila instalirana leta 1955. Leta 1962 je bil zgrajen nov obrat OTP.

Nova tovarna SATURNUS AVTOOPREMA na novi lokaciji pa je bila dograjena leta 1976. Leta 1980 je začel potekati proces razdruževanja med takratnimi TOZD-i, kar so uresničili leta 1991.

Poleg skupnih služb so nastale tri popolnoma samostojne delovne organizacije, in sicer: Saturnus - Embalaža, d.d., Saturnus - Orodjarna in strojogradnja, d.d., in Saturnus - Avtooprema, d.d.

Tudi jaz, ki nisem več "zeleni mulc", ampak sivolasi upokojeni "gospod", še vedno rad prihajam v SATURNUS AVTOOPREMA, "Janez" in "Kamela", prva dva naparevalnika, ki so ju tako ljubko poimenovali tedajni delavci, pa samevata, stisnjena nekje v kotu pozabe. Zdaj ju v proizvodnji zamenjujejo drugi, večji, zmogljivejši. Morda pa je tam le še kdo, ki ju pozna in se ob pogledu nanju spomni tistih časov, ko sta pomenila začetek uresničevanja velike ideje: biti v družbi največjih in najboljših proizvajalcev avtomobilskih žarometov v Evropi. Nedvomno je naš sogovornik, inženir Lovro Verčko, k temu veliko pripomogel.

Dr. Jože Gasperič

Vira:

S. Gomzi, F. Žagar-Tomičević: Saturnus - Rdeča trdnjava, Zal. Saturnus, 1988

Jubilejni zbornik, Saturnus 1921-1971

ZGODOVINA VAKUUMSKE METALURGIJE

Stanislav Južnič*

The development of the vacuum metallurgy

ABSTRACT

The article surveys the development of knowledge about the physical properties of metals before the 20th century in the lands inhabited by Slovenes. The main part of our work describes the European and American research of the vacuum metallurgy until the 1950s, except the vacuum evaporation/sputtering processes, which were already described in the previous number of this journal.

POVZETEK

Opisujemo razvoj poznavanja fizikalnih lastnosti kovin pred 20. stoletjem v deželah, poseljenih s Slovenci. Obravnavamo tudi razvoj vakuumske metalurgije do srede 20. stoletja, razen vakuumskega naparjanja in naprsevanja, ki smo ju že opisali v prejšnjih številkah Vakuumista.

1 Začetki metalurgije v deželah, poseljenih s Slovenci

Med nemškimi knjigami o zgodovini, politiki in filozofiji v knjižnem katalogu jeseni leta 1678 najdemo v Ljubljani med drugim cenik za prodajo srebra (Ag) /1/.

Med 51 instrumenti, nabavljenimi 17.9.1755 za pouk fizike in matematike na jezuitskem kolegiju v Ljubljani, ni bilo naprav za pouk metalurgije. Leta 1754 so v knjižnici jezuitskega kolegija v Ljubljani kupili nemški prevod del Francoske akademije iz let 1692-1715, natisnjen v Wroclawu med letoma 1748 in 1750 v petih knjigah. Vseboval je tudi poskuse pariškega akademika Renéja Antoina Ferchauta de Réaumurja (1683-1757), ki je razvijal metalurgijo v Franciji /2/.

Ohranjene ljubljanske izpitne teze iz druge polovice 18. stoletja so vsebovale le malo vprašanj o metalurgiji. Izjema je bila 35. izpitna teza profesorja splošne in posebne fizike Inocenta Taufererja (1722-1794) iz leta 1760. Zapisal je, da kamnine nastajajo s pomočjo toplote iz molekul Zemlje in iz sokov, ki jih spira voda. Kovine naj bi bile zmesi kemijskih elementov, nastale pod vplivom podzemnega ognja, večinoma že ob stvaritvi sveta.

Tauferer je odklanjal alkimijo kot nenaravno, nemogočo in moralno nedopustno /3/. Njegov "kemijski element" in "molekula" nista bila enaka poznejšim idejam Francoza Antoina Laurenta Lavoisiera (1743-1794), ki je leta 1789 prvi objavil tabelo "33 enostavnih stvari", med njimi tudi 17 kovin.

Na kolegiju v Ljubljani se je za metalurgijo zanimal jezuit Biwald, ki je tu poučeval med letoma 1755 in 1757 ter leta 1761. Pozneje natisnjene izpitne teze je Biwald kar dvakrat dopolnil z natisom razprav o metalurgiji. Leta 1773 je objavil knjigo o poskusih s kovinami /4/. Vendar v Biwaldovih izpitnih tezah ni bilo vprašanj, ki bi neposredno zadevala metalurgijo.

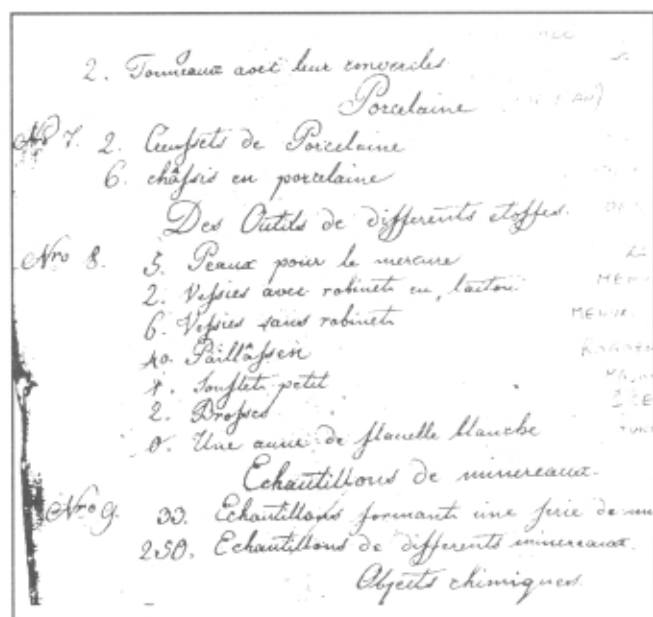
Dne 23.9.1763 je Marija Terezija podpisala odlok o ustanovitvi šole za metalurške in kemijske vede v Idriji. Tirolec Janez Scopoli (1723-1788) je bil nastavljen za profesorja metalurgije in kemije. Z njegovim odhodom je šola leta 1769 prenehala delovati /5/. Scopolijev naslednik Francoz Baltazar Hacquet (1739-1815) je ljubljanskemu profesorju mehanike, dunajskemu jezuitu Gabrielu Gruberju (1740-1805) javno očital med drugim tudi pečanje z alkimijo.

Ljubljanski profesor fizike Schöttl je v izpitnih tezah za svoje študente obravnaval bolj delovanje sil, kot sestavo snovi in metalurgijo. Sprejel je Boškovićevo teorijo alternirajoče sile, ki jo je njegov študent Vega pozneje večkrat uporabil v svojih knjigah /6/.

Študentje liceja v Ljubljani so morali v naslednjih letih poznati metode za določanje specifične mase trdnin /7/, vendar je bil večji napredek v pouku kemije in metalurgije dosežen šele v 19. stoletju.

Leta 1803 je Franc Wilde med knjigami o fiziki v licejski knjižnici popisal tudi dela o metalurgiji /8/. Čop in Kalister sta med letoma 1826 in 1831 med »učbeniki in slovarji« na liceju v Ljubljani popisala tudi dve izdaji dela francoskega duhovnika in kristalografa Haüya, ki so ju dobili med letoma 1808 in 1815 iz Zoisove knjižnice, ki je imela veliko knjig o mineralogiji /9/.

Leta 1811 je Kersnik v kemijskem in fizikalnem kabinetu na Centralnih šolah v Ljubljani popisal 33 kosov v zbirki mineralov iz rudnika v Idriji in še 250 drugih mineralov. Popis 56 drugih kemijskih elementov in spojin, večinoma kovin, obsega poldrugo stran A3-formata v oddelku s številko 9. Pri nekaterih kovinah je bila opisana tudi barva, npr. rumeni, rdeči in (temno) rjavi



Slika 1: Izsek iz Kersnikovega popisa kovin v kemijskem in fizikalnem kabinetu na Centralnih šolah v Ljubljani iz leta 1811, str. 4.

* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

Pb, črno in rdeče Fe, ter črno in rdeče Hg. Kersnik je popisal tudi kovine, ki so jih odkrili že po njegovem rojstvu:

Tabela 1: Kovine v kemijskem in fizikalnem kabinetu na Centralnih šolah V Ljubljani

Kovina v ljubljanskem kabinetu leta 1811	Leto odkritja	Odkritelj kovine
volfram	1783	Španec Don Fausto d'Elhuyar (1755-1833)
uran	1789	Nemec Martin Heinrich Klaproth (1743-1817)
krom	1797	Francoz Louis Nicholas Vauquelin (1763-1829)
osmij	1804	Anglež Smithson Tennant (1765-1815)
stroncij, magnezij (v spojini)	1808	Anglež Humphry Davy (1778-1829)

Leta 1847 je Kersnik popisal naprave v fizikalnem kabinetu liceja v Ljubljani. V 12. oddelku "Modeli in stroji" je popisal tudi "Mlin na veter z žago in fužinami" ter "Fužine". Prvo napravo je že pred letom 1809 izdelal neznani mojster, drugo pa je med letoma 1809 in 1845 izdelal Tischler /10/. Cene modelov in njihova velikost ni znana, saj jih Mitteis ni popisal leta 1866.

Osnovna zbirka Kranjskega deželnege muzeja v Ljubljani so bili minerali Žige Zoisa (1747-1819). Leta 1823 jih je vlada kupila za 6000 fl iz kranjskega provincialnega fonda. Velikost zbirke in minerala wulfenit in zoisit (imenovan leta 1805) kažeta na veliko zanimanje za rudnine na Kranjskem /11/.

Člani Muzejskega društva so se junija 1849 in od 2.1.1856 do 16.3.1859 sestajali vsako prvo sredo v mesecu ob znanstvenih predavanjih z razpravami. V izveščjih društva je Dežman med letoma 1856 in 1862 objavljajl poročila o enem ali več predavanjih v posameznem mesecu z daljšim premorom poleti. Gimnazijski profesor fizike, češki Nemec Heinrich Mitteis (1828-1878), je 5.3.1856 predaval o uporabi galvanometrije, 13 dni pozneje pa tudi o zgodovini galvanoplastike. Dne 11.2.1857 je opisal metode za pridobivanje aluminija in pomen te kovine za gospodarstvo. Svoja predavanja je popestril s prikazom naprav iz fizikalnega kabineta gimnazije. Tako je nabave v šolskem letu 1857/58 še istega leta predstavil pred muzejskim društvom /12/.

Zanimanje za metalurgijo je bilo povezano z gospodarstvom, saj je bilo na današnjih slovenskih tleh že pred letom 1700 26 fužin in peči oziroma plavžev. Med letoma 1724 in 1742 so ustanovili 5 novih obratov in med letoma 1785 in 1820 še 12. Leta 1779 so na Kranjskem proizvedli 1846 ton surovega železa, na Koroškem leto pozneje 5600 ton. Leta 1811 je na Kranjskem delalo v metalurgiji 5152 delavcev. Jeseni-

cam je bila priznana čast izuma prvega postopka za pridobivanje feromangana. 37% feromangan, izdelan pod vodstvom viteza Lamberta Pantza (u. 1895) iz plavža na Javorniku, je na dunajski svetovni razstavi leta 1873 dobil zlato medaljo kot najboljši in najbogatejši. Tako so Kranjci sledili razvoju v habsburški monarhiji, kjer je med drugim Jacob leta 1857 kot prvi v svetu pridobil volframovo jeklo /13/.

2 Razvoj vakuumske metalurgije

2.1 Uvod

Vakuumska metalurgija je izdelovanje, oblikovanje, preučevanje in uporaba kovin in zlitin pod znižanimi tlaki, ki segajo do ultra visokega vakuumu. Uporaba vakuumu ima naslednje prednosti /14/:

- 1) Z nižanjem tlakov plinov, nastalih med reakcijo, dvigujemo gradient koncentracije in tako v številnih primerih povečamo stopnjo reakcije.
- 2) Redčenje plinov premakne ravnovesje proti zaželenim reakcijam.
- 3) Visoki vakuum ovira reakcije med parami kovine in preostalimi plini.
- 4) Tlak preostalega plina pade tako nizko, da postane povprečna prosta pot molekul plina velika v primerjavi z velikostjo posode in omogoči večje izparevanje.
- 5) Izločitev N₂ in O₂ poveča stabilnost številnih snovi.

V nadaljevanju bomo opisali raziskovanje taljenja, odplinjevanja in metalurgije izločevanja (redukcije) kovin v vakuumu, medtem ko smo naprejevanje in napreševanje opisali že v prejšnjih številkah Vakuumista /15/.

2.2 Taljenje kovin v vakuumu

Med stoletnim razvojem se je uveljavilo 5 načinov vakuumskega taljenja kovin:

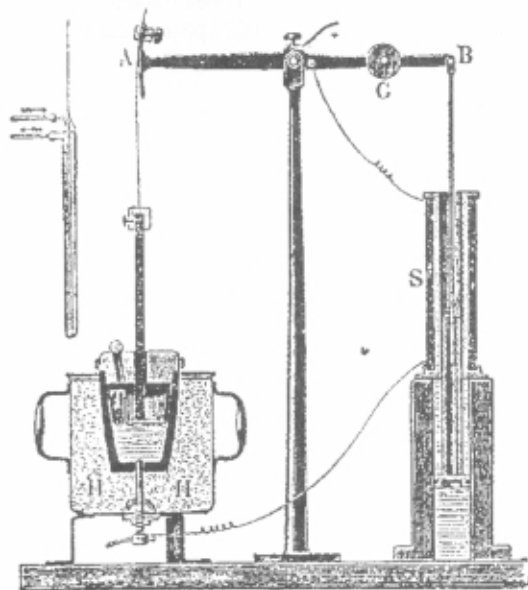
- 1) V uporovnih talilnih pečeh je Rohn uporabljal vakuum že leta 1918, vendar se postopek ni uveljavil v industriji.
- 2) Vakuumsko taljenje v obloku s taljivo ali stalno elektrodo
- 3) Vakuumsko indukcijsko taljenje v vakuumu ali v nevtralni atmosferi
- 4) Taljenje s snopom elektronov
- 5) Rast in gojenje kristalov reaktivnih kovin in zlitin v vakuumu.

2.2.1 Obločno taljenje kovin v vakuumu

Vakuumsko metalurgijo so prvič uporabili pri taljenju z oblokom. Ameriški kemik Robert Hare (1781-1858), profesor kemije na univerzi Pensilvanija v Philadelphiji, je leta 1839 po ceveh dovajal O₂ in H₂ na oblok. Talil je Pt ter proizvajal kalcijev karbid, P, grafit in Ca /16/. Njegov izum so uporabljali tudi za osvetljevanje odrov v gledališčih, katerih uspešnice v središču pozornosti še danes v angleškem jeziku pogosto postavljamo pod "limelight".

Leta 1856 je William Siemens (1823-1883) sestavil "regenerativno" talilno peč, ki je nadomestila Bessemerjevo. Leta 1878 je sestavil električno talilno peč za kovine in jo naslednje leto patentiral v V. Britaniji /17/.

Siemensovo napravo je opisal Šubic, ravnatelj v Ljubljani in nekdanji študent Jožefa Stefana: "Peč je sestavljala talilni lonček T iz materiala visoke upornosti, ki se je kot obrnjeni prisekani stožec razširil proti pokritemu vrhu. V dno lončka so postavili pozitivno elektrodo iz platine ali ogljika. Lonček so napolnili s kosi kovine, ki so jo želeli raztopiti. Navpično od vrha je segala v lonec negativna elektroda iz ogljika, ki se je sprva dotikala kosov kovine. Po sklenitvi tokokroga so zgornjo elektrodo s samodejno pripravo dvignili za nekaj mm, da so dobili električni lok, ki je talil kovino. Med taljenjem kovine se je zgornja elektroda samodejno spuščala, da se lok ni daljšal in prekinjal."



Slika 2: Električno taljenje Williama Siemensa (Ivan Šubic (1856-1924), *Elektrika, nje proizvodnja in uporaba*, SM, Ljubljana 1897, str.201, slika 151)

Pozneje je Siemens delovanje talilne peči predstavil na predavanju. Funt ostružkov je postavil v talilni lonec in ga v 13 minutah stalil s tokom 70 A, da ga je lahko vlival. V vročem talilnem loncu je bilo mogoče enako količino snovi stopiti že v 8 minutah.

Siemensovo obločno talilno peč so uporabljali za taljenje in zlivanje majhnih količin kovine pri visokih temperaturah. Tudi pri proizvodnji večjih količin Fe je bila uporabnejša od peči, ki jo je istočasno razvil skupaj z mlajšim bratom Friedrichom, v industrijo pa sta jo vpeljala oče in sin Emil in Pierre Martin v Franciji leta 1864.

Francoz Henri Moissan (1852-1907) je dobil leta 1906 Nobelovo nagrado za kemijska raziskovanja v talilni peči na oblok, ki jo je sestavil leta 1892. S spuščanjem električnega toka med grafitnima elektrodama je dosegal do 3500 °C. Leta 1893 je prvi pridobil umetne diamante in hidrat Ta, ki ga je zmotno imel za čisto kovino /18/.

Von Bolton je leta 1902 prvi izločil 99,5 % Ta, ki so ga v spojinah poznali že celo stoletje. Sestavil je talilno peč na oblok z vodno hlajenima elektrodama iz Ni. Posodo je izčrpal in preprečil dotok O₂. Von Boltonovo napravo so pozneje uporabljali za nanašanje staljenih kovin na steklo elektronk /19/.

Poskusi so pokazali, da imajo povsem čiste kovine številne drugačne lastnosti od navadnih. Von Boltonovo zanimanje za pridobivanje čistih kovin je bilo usmerjeno predvsem v iskanje snovi, s katero bi nadomestili C v Edisonovi žarnici: "Tehnični cilj mojega raziskovanja je bil najti kovino, ki bi bila primerna za žarilno telo v električni svetilki, torej kovino s tališčem nad 2000 °C, ki jo elektrika ne bi preveč razprševala in bi se jo dalo zlahka oblikovati v žico..." /22/. Med Nb, V in drugimi je izbral Ta. Čisti Ta je pridobival tako z elektrolitsko redukcijo iz tetraoksida, kot tudi s taljenjem Ta-prahu v plamenu električnega obloka. Pri redukciji je segreval Ta-oksidi v vakuumski posodi in tako izločal plin O₂. Iz rjavega oksida je nastala siva kovina, podobna Pt, ki jo je bilo mogoče kovati. Leta 1905 in 1906 je uporabil oblok s taljivo elektrodama za taljenje Ta. Talil je v vakuumu s primesmi Ar in dobil približno 1 tona kovnega Ta. Pri določanju gostote in drugih lastnosti Ta mu je pomagal tudi mladi doktor Marcello Pirani (1880-1968), eden poznejših pionirjev vakuumske tehnike /23/. Zaradi nizke specifične upornosti Ta je imel von Bolton nekaj težav pri uporabi žarnice z 0,05 mm debelo in 650 mm dolgo žico. Pri nekaj sto Ta-žarnicah je dobil povprečno trajnostno dobo 1000 do 1500 ur pri porabi 1,3 W/cd. To je bil v tistem času dober dosežek.

Nemec dr. **Werner von Bolton** je bil rojen leta 1868 v Tbilisiju v družini upravnika Siemensovega rudnika bakra. V mladih letih je prišel v Nemčijo, kjer ga je podpiral Werner Siemens (1816-1892). Študiral je v Charlottenburgu, Berlinu in Leipzigu, kjer je leta 1895 doktoriral pri Wilhelmu Ostwaldu (1853-1932). Že med študijem je objavil razpravo o bakru in o žarnici /20/. Med letoma 1896 in 1902 je razvijal Ta-žarnice v laboratoriju Siemens & Halske Bohneshof v Berlinu-Moabit in asistiral Williamovemu nečaku Wilhelmu von Siemensu. Ob ustanovitvi leta 1902 je postal predstojnik Fotoelektričnega laboratorija Siemens & Halske A.G. v Berlinu, kjer je leta 1912 tudi umrl /21/.

Leta 1907 je von Bolton podobne poskuse opravil tudi z Nb, ki ga je prav tako neposredno reducirjal pri elektrolizi z izmeničnim tokom v vakuumu ali z obločnim žarenjem v vakuumu. Vendar so Nb-žarnice svetile le 8 do 14 ur, zato niso bile posebno obetavne. Čisti Nb je bilo veliko težje pridobiti od Ta, saj ga je bilo treba do 200-krat taliti v vakuumu /24/.

Že januarja 1905 je Siemens & Halske začel prodajati von Boltonove Ta-žarnice. Še leta 1914 so jih prodali 50 milijonov kosov, pozneje pa so jih začele s tržišča izrivati W-žarnice ameriške GE, kjer so W pridobivali po patentu Williama Davida Coolidgea (1873-1975) iz leta 1909.

Uporaba enostavnega von Boltonovega postopka je močno narasla šele pol stoletja pozneje, ne da bi bilo fizikalno ozadje povsem pojasnjeno. Metoda pozneje ni bila več toliko uporabljana za pridobivanje Ta, vendar je ostala nepogrešljiva za pridobivanje Zr, Ti in Hf. Visoko vakuumsko sintranje je še danes uporabno za pridobivanje čistega zrnatega Ta, ne pa za Nb in njegove zlitine. Pri proizvodnji Ta je prevladal "Coolidgeov proces" sintranja z neposrednim prehodom električnega toka /25/.



Slika 3: Naslovnica von Boltonove razprave o tantalu (1905)

V času von Boltonovih poskusov je nemški inženir Otto Simpson med letoma 1903 in 1913 zasnoval in zgradil talilno peč z oblikom za taljenje kovnega Ta /26/. Uporabljal ga je v žarnicah in tudi za kirurške naprave. Leta 1909 sta Weiss in Stimmelmayer talila W v atmosferi H_2 , NH_3 , N_2 in v vakuumu. Wedekind je leta 1913 uporabljal taljive elektrode obloka za taljenje boridov in hlapljivih boridov Zr in drugih snovi v vakuumu.

Leta 1923 je Moore talil U pri tlaku $10 \mu m Hg$ v plinu Ar. Uporabljal je W-elektrodo, prekrito z U. Leta 1935 je Hopkins uporabil mrzli talilni lonček in taljivo elektrodo za taljenje kovine in njeno čiščenje s kapljicami, ki so padale skozi tok taline. Naprava je bila predhodnica sodobnega električnega procesa izločanja žilindre /27/.

2.2.2 Vakuumsko indukcijsko taljenje kovin

Leta 1890 je Lake opisal taljenje kovine v krožni cevi. Kovino je prelivljal v modele z nagibanjem celotne talilne peči. Istega leta je Colby opisal temelje sodobnega vakuumskega indukcijskega taljenja v talilni peči iz vakuumske posode. Nizkofrekvenčno indukcijsko tuljavo je povezal z modelom, poveznjenim nad odprtino talilne posode.

Leta 1904 je W.C. Arsem pri GE v ZDA projektiral vakuumsko uporovno napravo za čiščenje kovin z izparevanjem nečistoč, za vzpodbujanje metalurških reakcij s plini in za zaščito reaktivnih kovin pred onesnaženjem. Razvil je vakuumsko vodno hlajeno kovinsko posodo za odplinjevanje, spiralni grelec iz grafitu in grafitne žarilne zaslone. Njegove naprave še vedno uporabljajo za analizo plinov po taljenju v vakuumu. Tri leta pozneje je razvil še različne ločevalne metalurške operacije pri temperaturah nad $1500^\circ C$ /28/.

V naslednjem desetletju je Rohn začel komercialni razvoj vakuumskega taljenja v velikih talilnih pečeh. Leta 1917 je Ni-zlitino talil z Joulovo toploto in postopek naslednje leto tudi patentiral. Leta 1921 je uporabljal nizkofrekvenčno talilno peč z maso 300 kg pri podjetju Heraeus GmbH v mestu Hanau, ki je bilo dotlej znano predvsem po proizvodnji kremenovih svetilk. Tudi leta 1923 je Heraeus Vakuum-schmelze AG uporabljala vakuumske indukcijske talilne peči. Naslednje leto je Rohn opisal pridobivanje čistega kroma z redukcijo oksida v vodik /29/. Leta 1928 je uporabil 4-tonski izvir z močjo 350 kW za ulivanje 2-tonskih ingotov. Proizvajal je predvsem materiale za termočlene in zlitine za uporovno gretje.

Rohn je leta 1929 sestavil napravo za taljenje večjih kosov kovine pri tlaku 10 do 50 mm Hg. Z dodajanjem Fe oksida ali Cr-rude je znižal odstotek C v staljenem ferokromu z 1% do 3% na 0,04% /30/.

Wilhelm Julius Paul Rohn je bil rojen leta 1887 v Dresdnu. Oče je bil rektor visoke šole v Dresdnu, stric pa direktor društva kemikov v Meinheimu. Rohn je študiral med letoma 1905 in 1911 v Leipzigu in Strassburgu, kjer je bil učenec F. Brauna, izumitelja katodne elektronke. Leta 1912 je Rohn raziskoval anomalno disperzijo in fluorescenco. Nadaljeval je tudi Braunovo delo in v letih 1922 in 1923 dobil nemška patenta za izboljšavo vakuumske elektronke. Od leta 1913 je vodil fizikalne poskuse, leta 1923 pa je postal predstojnik Heraeus Vakuum-Schmelze AG.

Razvoj so nadaljevali v Nemčiji v dvajsetih in tridesetih letih, predvsem za letalske turbine, kjer so potrebovali trdne kovine pri zelo visokih temperaturah. Leta 1932 je Rohn začel proizvodnjo kovin, posebno uporabnih za tanke vodnike. Vendar so slabi vakuumski sistemi podaljševali črpanje na 14 do 15 ur, uporabo Rohnovga procesa pa je oviralo tudi majhno povpraševanje v gospodarstvu.

Sočasno z Rohnom so laboratorijsko taljenje magnetnih materialov preizkušali tudi v ZDA, predvsem T.D. Yensen. Vendar industrijskih naprav niso razvili pred 2. svetovno vojno. Razvoj je pospešila jedrska industrija z uporabo Ti v zgodnjih petdesetih letih, pozneje pa uporaba Ni-zlitin za lopatice turbin /31/. Britanska Telegraph Construction and Maintenance Co. je začela proizvodnjo električnih in magnetnih zlitin v tridesetih letih.

2.2.3 Taljenje kovin s snopom elektronov v vakuumu

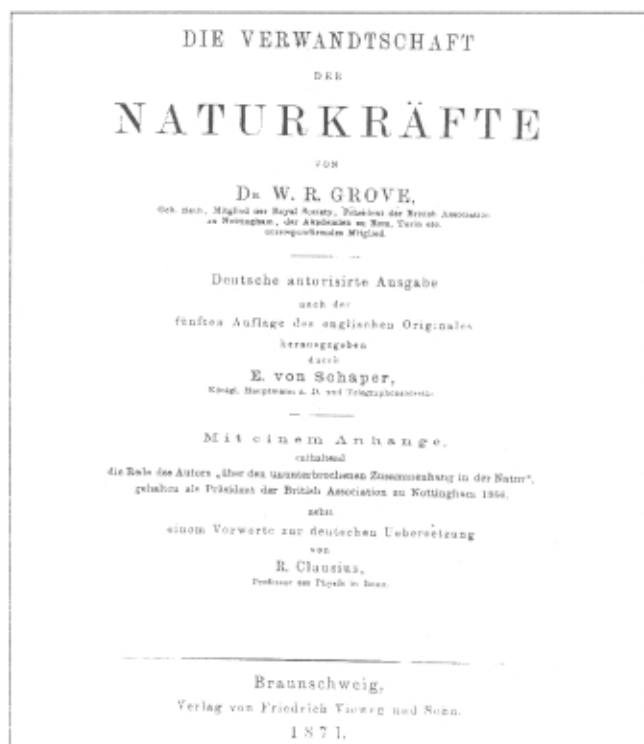
Elektroni v samem materialu zagotavljajo toplotno energijo za njegovo taljenje in segregacijo. Lokalni dvig temperature ob trkih elektronov povzroči taljenje.

Taljenje s snopom elektronov je opazil že Grove leta 1852 med hitro oksidacijo pozitivno naelektrene kovinske plošče, na katero so padali elektroni s konice Pt-vodnika. Talil je tudi železo, "kar je bilo posebej poučno; železo je izhlapelo v Voltovem obloku tako v posodi z dušikom kot v vakuumu in je pokrilo posodo z zaznavnim madežem... Tako dejansko destiliramo železo, kovino, ki je z navadnimi pripomočki taljiva šele pri zelo visokih temperaturah." /32/

Leta 1879 je William Crookes segreval platino do belega žara ter jo talil med obstreljevanjem s "katodnimi žarki". V gorišču katode v obliki vbočenega zrcala je talil zlitino Pt in Ir. Taljenje tarče v vakuumski elektronki po obstreljevanju z elektroni je bila eksperimentalna nevspešnost, iz katere so se razvili sodobni procesi taljenja in obstreljevanja kovin z elektroni /33/.

H. von Pirani je leta 1907 v ZDA patentiral taljenje Ta in drugih kovin s snopom elektronov. Postopek je vseboval večino osnovnih idej sodobne industrije in celo poznejši Temescalov sistem puške iz petdesetih let.

Leta 1908 sta Parsons in Campbell uporabljala elektrone pri raziskovanju pretvorbe diamanta v grafit.



Slika 5: Naslovnica nemškega prevoda zelo odmevne knjige Williama Roberta Grova (1811-1896) *Die Verwandtschaft der Naturkräfte*, natisnjene v Braunschweigu leta 1871.

Zgodnje naprave za taljenje s snopom elektronov so prispevali tudi E. Tiede leta 1913 v Nemčiji, F. Trombe leta 1934 v Franciji ter R. Hultgreen in M.H. Pakkala leta 1940 v ZDA. Kljub temu postopek ni postal uporaben, saj večjih potreb v industriji ni bilo pred letom 1954, ko je začel delovati Temescal, sestavljen predvsem iz raziskovalcev Berkeleyevega elektronskega pospeševalnika.

Prva in dolgo časa tudi edina knjiga, povsem posvečena taljenju s snopom elektronov, je bila izdana v Sovjetski zvezi, kjer so v Moskvi razvili tudi talilne sisteme, podobne von Ardennovi elektronski puški /34/. Manfred von Ardenne (1907-1997) je leta 1938 prvi uporabil snop elektronov kot delovno orodje. Šele sredi petdesetih let so elektrone uporabili tudi za varjenje, ki sta ga J.A. Stohr in W.L. Weyman leta 1958 opisala za potrebe jedrske industrije. K.H. Steigerwald je leta 1953 opravil pionirsko delo pri rezanju z elektronskim snopom. Ta odkritja so se pozneje razvila v številne oblike toplotne obdelave kovin v vakuumu.

2.3 Odplinjevanje kovin v vakuumu

2.3.1 Uvod

Odplinjevanje se kot ime postopka uporablja zaradi zgodovinskih okoliščin, čeprav danes vemo, da jeklo vsebuje večino molekul plinov v obliki spojin.

2.3.2 Teorija absorpcije in odplinjevanja kovin

Louyet je že leta 1848 raziskoval tok vodika iz kapilare skozi 1 mm oddaljene lističe iz Au, Ag in drugih snovi /35/. Dvajset let pozneje sta profesorja Et. Henri Sainte-Claire Deville (1818-1886) z Ecole Normale Supérieure

in Louis Troost (r.1826) v Parizu merila prepustnost kovin za plin. Litoželezno peč, ki so jo v Parizu uporabljali za ogrevanje vojaških stražnic, sta ovila z železnim plaščem in postavila v zidano votlino, v kateri sta peč lahko segrela do temnega ali svetlo rdečega žara. Izčrpala sta zrak in raziskovala preostali H_2 in CO_2 . Na 1000 l zraka je preostalo 0,23 do 1,07 l H_2 in 0,22 do 0,71 l CO_2 . Pri drugem poskusu se je pokazalo, da se je H_2 iz zaprte litoželezne cevi, segrete v peči v kratkem času, povsem razširil v vakuum. Pozneje sta merila prepustnost kovin za plin in razmišljala, ali plin prehaja skozi pore kovine ali pa se absorbira na eni strani kovinskega lista in izloča na drugi strani.

Cailletetovi poskusi so istega leta 1868 podpirali prvo domnevo. Uporabil je tanko Fe-pločevino z votlino v sredi. Tanko Cu-cev je uporabljal za prevajanje plina iz votline. Ko je Fe-posodo postavil v žeplovo ali klorovodikovo kislino, so iz Cu-cevi kmalu začeli vreti mehurčki čistega H_2 . Cailletet je pojasnil, da se mehurčki plina razvijajo ob delovanju kisline na Fe. Nato jim kislina prepreči pot navzven, navznoter pa prehajajo skozi Fe. Od tod sledi, da je Fe tudi pri navadnih temperaturah prehodno za plin in je izločanje plina sorazmerno površini namočenega Fe. Menil je, da na tok plina ne vpliva posebna sila, temveč se plin prosto prebija skozi pore Fe.

Rudarski inženir **Louis Paul Cailletet** (1832-1913) je kot mladenič delal v očetovem plavžu v Chatillon-sur-Seine. V sedemdesetih letih je raziskoval lastnosti realnih plinov in decembra 1877 prvi utekočinil kisik. Ker je bil prav v tem času izvoljen za dopisnega člana akademije, je nekaj tednov odlašal z objavo odkritja, tako da bi ga kmalu prehitel Raoul Pierre Pictet (1846-1929) iz Ženeve. Prioriteto je Cailletetu priborilo pismo, v katerem je svoje odkritje pravočasno opisal prijatelju Sainte-Clairu Devillu. Leta 1878 je Cailletet prejel Davyjevo medaljo, leta 1884 je bil izvoljen za rednega člana Akademije v Parizu, leta 1889 pa je postal oficir Legije časti.

Graham je leta 1866 potrdil starejše rezultate Sainte-Claire Devilla in Troosta, da H_2 edini med plini difundira skozi segrete Pd katodno elektrono. Tako je lahko s Pd-elektronko ločil H_2 iz mešanice plinov. Izmeril je, da Pd absorbira okoli 900-krat večjo prostornino H_2 od svoje lastne. Pri poskusih je uporabil le enostavno vakuumsko črpalko in kad s Hg /36/.

Graham je nasprotoval Cailletetovim domnevam in je rezultate poskusov pojasnjeval z absorpcijo plinov v kovinah. Trdil je, da se prehod H_2 skozi tanko Fe-pločevino pri nižjih T od Cailletetovega poskusa lahko opravi tudi s samo kislino. H_2 se bo v vsakem primeru v precejšnji množini absorbiral v Fe pri teh T. Pri zelo visokih T, kmalu nad rdečim žarom, se bo H_2 izločal. Podobno naj bi bilo po Grahamu tudi pri Pt in tudi pri Pd, ki med kovinami najbolj absorbira H_2 . Pri navadni T v vakuumu Pd ne prepušča H_2 pod 100 °C: "Zato menim, da prehajanje H_2 skozi kovino vedno sledi zgostitvi ali vsrkavanju plina. Utemeljena je domneva, da hitrost prehajanja ni sorazmerna prostornini vsrkanega plina, sicer bi bil Pd mnogo bolj prepusten pri nižjih kot pri višjih T. Iz plošče Pd se pri 267 °C popolnoma izloči pri nižjih T vsebovani H_2 , kljub temu

pa ostane prepustna. Prepustnost Pd narašča proti višjim T , ko v kovini zadržane količine H_2 ni mogoče več opazovati. Vseeno pa menim, da je tam in se ji v kovini zgodi neka vrsta hitrega utrjevanja." /37/

Pd pri 267°C odda ves H_2 in vendar ostane prepusten za isti plin. To je do neke mere nasprotovalo Grahamovemu mnenju, saj je težko verjeti, da kovina pri neki T , kjer že odda ves H_2 , isti plin vendarle tudi absorbira. Po Grahamu je kavčuk, ki že pri navadni T izloči ves absorbirani H_2 , za H_2 vseeno bolj prepusten kot za CO_2 . Po Grahamu rezultati poskusov niso podpirali prostega prehajanja plina skozi pore kovine. Prehajanje H_2 in CO_2 skozi kovino naj bi bilo podobno difuziji kapljavine skozi membrano, pri čemer istočasno pride tudi do privlaka in odboja kapljavine.

Graham ni imel absorpcije plina v kovini za navadno mehansko gibanje od zunanje k notranji površini, temveč za neko vrsto kemijskega spajanja. Absorpcija H_2 spremeni tudi fizikalne lastnosti Pd, kot so gostota, trdnost in električna prevodnost. Absorbirani H_2 se ne vede enako kot navaden plin. Zato je Graham obravnaval v Pd absorbirani H_2 kot zlitino Pd z drugo kovino, kar je bilo med fiziki in kemiki sprva dobro sprejeto. Danes takšne pojave imenujemo kemisorpcija.

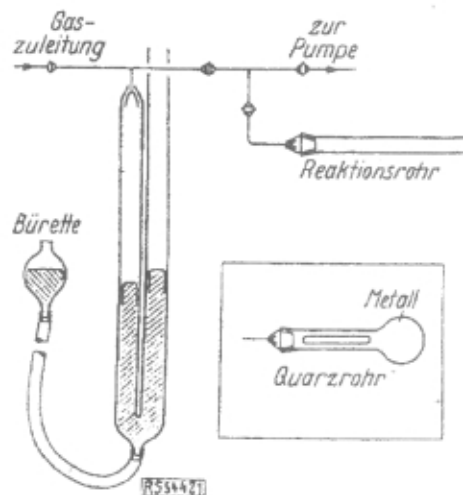
Škot **Thomas Graham** (1805-1869) je študiral v Glasgowu, kjer je bil tudi profesor kemije med letoma 1830 in 1837. Leta 1831 je objavil po njem imenovani zakon, da je difuzija plina obratno sorazmerna s korenem iz mase njegovih molekul. Leta 1837 je postal profesor kemije na univerzitetnem kolidžu v Londonu. Leta 1854 je Graham postal Newtonov in Herschlov (1792-1871) naslednik na položaju »Master of the Mint«. Leta 1861 je razdelil snovi na kristaloidne in koloidne in opisal osmozo.

Prve kvantitativne meritve topnosti O_2 v Ag pri navadnih tlakih je objavil že Francoz Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) leta 1820 pri T do 1125°C . Sto let pozneje je Sieverts postavil kovino v valj iz kremenca (pri višjih T iz porcelana) in ga povezal z bireto, podobno Buntejevi. S Töplerjevo črpalko je najprej izpraznil valj, nato pa je skozi bireto spustil odmerjeno količino plina. Temperatura je meril s termoelementom, tlak pa z razliko ravni Hg v U-cevi.

Po številnih poskusih so Sieverts in njegovi študentje na glavnem zborovanju nemške metalurške družbe v Dortmundu leta 1928 objavili, da je masa molekul plina, raztopljenih v kovini, sorazmerna s korenem iz delnega tlaka plina pri stalni T . O podobnih vprašanjih, tesno povezanih s kinetično teorijo plinov, so razprave potekale že od Grahamovih časov. Zato je več razpravljal-

Adolf Ferdinand Sieverts je bil rojen leta 1874 v Jeni. Po letu 1894 je študiral v Dresdnu, Leipzigu in Göttingenu, kjer je leta 1898 doktoriral pri Ottu Wallachu (1847-1931), dobitniku Nobelove nagrade iz kemije leta 1910 za raziskovanje terpenov. Med letoma 1907 in 1919 je Sieverts poučeval v Leipzigu, leta 1922 je postal profesor anorganske in analitične kemije v Frankfurtu na Maini, od leta 1927 pa je bil profesor in direktor kemijskega laboratorija na univerzi v Jeni.

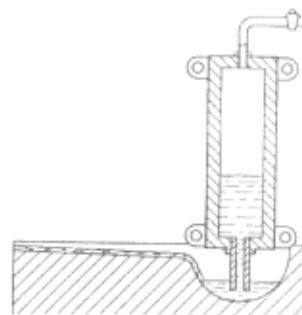
cev po predstavitvi nasprotovalo Sievertsovemu rezultatom, med drugim berlinski profesor M. Pirani, ki je menil, da po njegovih 10 let starejših poskusih s Pd in Fe topnost plina ni povezana s hitrostjo difuzije plina v kovini. Vendar so Rohn in drugi podprli pravilno Sievertsovo teorijo /38/.



Slika 6: Sievertsova naprava za merjenje mase plinov v kovinah (Sieverts, Die Aufnahme von Gasen durch Metalle, Z. Metallk. 21 (1929) str. 38.)

2.3.3 Odplinjevanje (tekočega) jekla v vakuumu

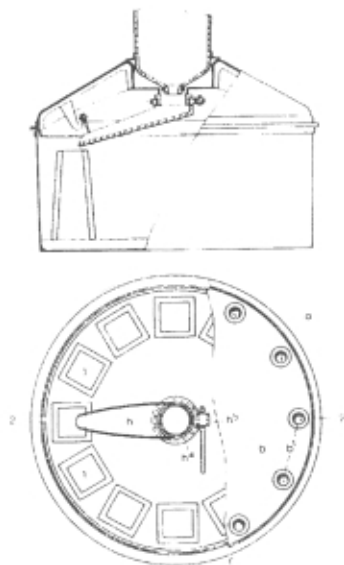
Bessemer je 27.7.1865 v patentu za "pridobivanje železa in jekla brez gorečih materialov" predložil uporabo modelov v izpraznjenem prostoru, v katere so ulivali tekoče jeklo ali železo z uporabo atmosferskega tlaka /39/.



Slika 7: Bessemerjev predlog za ulivanje jekla iz leta 1865 (Winkler, n.d., 1971, str.338, slika 1)

Henry Bessemer (1813-1898) je bil potomec francoskih emigrantov, ki so se pred revolucijo ob koncu 18. stoletja zatekli v Anglijo. Leta 1855 je sestavil prvi konvertor. Vendar mu objava izuma leta 1856 ni prinesla uspeha, saj je potreboval železovo rudo brez fosforja, ki so jo kopali predvsem na Švedskem. Po letu 1860 je obogatel z jeklarno v Sheffieldu. Nizka cena jekla, pridobljenega z novimi postopki, je sprožila hitro rast proizvodnje. Bessemer je deloval kot inženir v Londonu, kjer je bil leta 1879 sprejet za FRS).

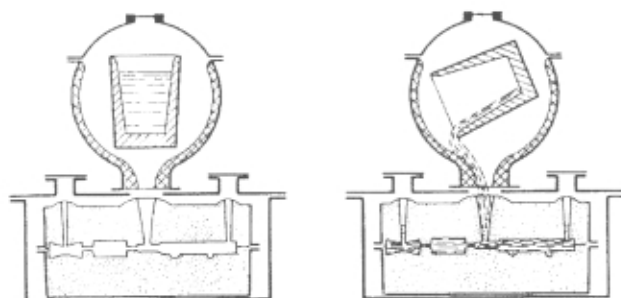
Američan Roman H. Gordon je leta 1883 patentiral modeliranje ingotov v vakuumu. E. May je leta 1897 v Nemčiji patentiral napravo za sočasno ulivanje več modelov v vakuumski posodi.



Slika 8: Mayov predlog za ulivanje jekla iz leta 1897 (Winkler, n.d., 1971, str.339, slika 2)

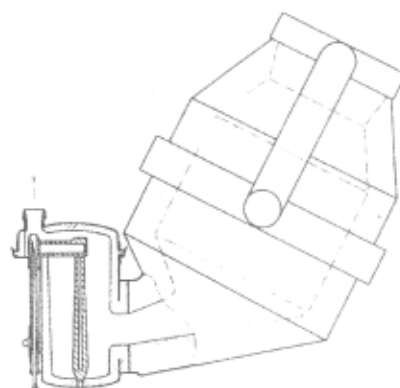
Leta 1885 je "Compressed Steel Comp." dobila nemški patent za drugačen sistem ulivanja, ki je izključeval atmosfero in ga je bilo mogoče uporabiti za proizvodnjo jekla.

Konec 19. stoletja so se uveljavili predlogi za postavitev talične enote in modelov v vakuumsko posodo. Pomemben napredek je bil dosežen v Nemčiji, kjer je E. Taussig leta 1889 patentiral enofazno električno talično peč s kalupom v vakuumski posodi. Tri leta pozneje je W.S. Simpson patentiral livno ponev namesto talične peči, ki jo je skupaj s kalupom postavil v vakuumsko posodo.



Slika 9: Simpsonov predlog za ulivanje jekla iz leta 1892 (Winkler, n.d., 1971, str.341, slika 5)

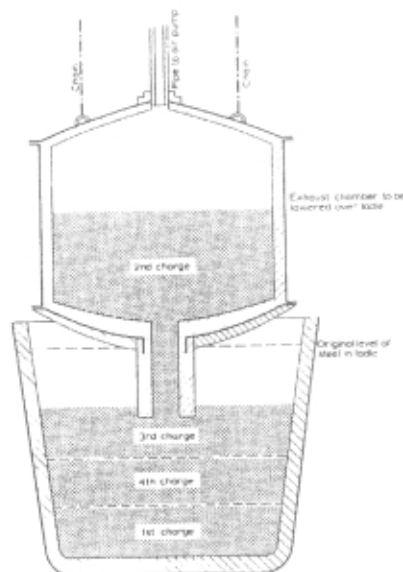
Več patentov je bilo izdanih tudi za odplinjevanje med pretakanjem taline v livno ponev. H.Tholander je leta 1881 v Nemčiji patentiral proizvodnjo Bessemerjevih jeklenih ingotov. Predložil je povezavo poneve v izčrpani posodi s kalupom konverterja preko vakuumskih tesnil. Jeklo v talični ponvi bi odplinjevali med prelivanjem. Ob koncu postopka bi talično ponev in "Bessemerko" ločili in jeklo ulivali na navaden način.



Slika 10: Tholanderjev predlog za ulivanje jekla iz leta 1881 (Winkler, n.d., 1971, str.341, slika 6)

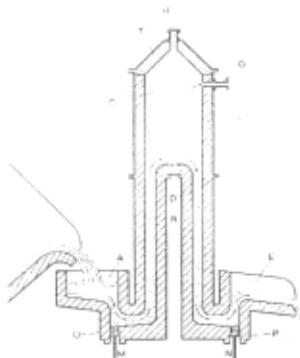
Tehnične težave so preprečevale izvedbo naštetih idej in so konec 19. stoletja pripeljale k predlogom za posebno vakuumsko odplinjevalno enoto z ulivno jamo. Najenostavnejši način za prestavitev ulivne jame v vakuumsko posodo po pretakanju in nato odplinjevanju se je uveljavil že leta 1882. Drugačna patenta Dellwika iz "Fliescher Wassergas-Gesellschaft" sta bila izdana v Nemčiji 1.11.1911 in 12.10.1912 za idejo o postavljanju pregrete posode, polne tekočega jekla, v pregreto vakuumsko posodo. Zaradi večjega izkoristka so vakuumski postopek lahko podaljšali na nekaj ur, kar je izboljšalo odplinjevanje.

V letih 1874, 1879 in 1882 so Parsons, R. Aitken in Jensen predlagali vakuumsko obdelavo staljenega jekla. 12.11.1882 je Aitken v Nemčiji zaradi težav pri odstranjevanju plina iz staljene kovine patentiral odplinjevanje par in črpanje staljenega jekla skozi pipo v vakuumsko posodo. Uporabil je posebno posodo z izolirno plastjo, ki je lomila svetlobo, in s sesalno cevjo na dnu. Posoda je bila potopljena v livno ponev med izmeničnim sesanjem in spuščanjem zraka. Del taline je lahko izsesal v posebno posodo in je tako postopoma odplinil raztopino.



Slika 11: Aitkenov predlog za odplinjevanje iz leta 1882 (Winkler, n.d., 1971, str.343, slika 8)

T. Wainright je leta 28.1.1898 v V. Britaniji patentiral izboljšavo Aitkenove metode z uporabo dveh dovodnih pip s tekočim jeklom, ki je bil temelj krožnega procesa. Jeklo je zvezno teklo skozi vakuumsko posodo. Vsaka dovodna pipa je imela v spodnjem delu zamašek, podoben sifonu. Jeklo so potopili v enega od njih, pozneje pa je zapustilo odplinjevalno posodo skozi drugega. Skozi vakuumsko posodo je jeklo potiskal hidrostatski tlak zaradi razlike v ravneh med dvema kopelima v zamaških sifonske oblike /40/.

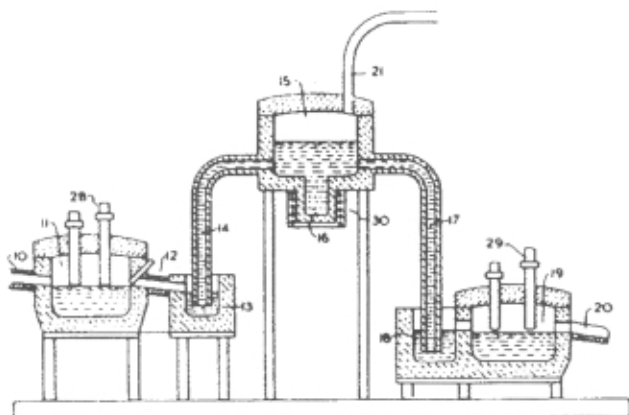


Slika 12: Wainrightov predlog iz leta 1898 (Winkler, n.d., 1971, str.344, slika 9)

Da bi zmanjšali izgubo toplote, so pred odplinjevanjem segrevali vakuumsko posodo v plinski peči. C.E. Williams je 23.3.1931 patentiral v ZDA postopek na enakih temeljih, vendar je bil pretok jekla povečan z brizganjem plina v dovodno pipo. V takšnem postopku je bilo možno, kot pri Aitkenu, ponovno iztočiti odplinjeno železo v prvotno livno ponev.

Williams je predložil koncentrično postavljene dovodne in iztočne pipe. V dvajsetih letih 20. stoletja so bili objavljeni številni predlogi za izboljšanje Wainrightovega postopka. J.U. Betterton je 12.11.1923 v ZDA patentiral stalno pritrjeno vakuumsko posodo v talični peči. Podoben patent je F.B.Waldon dobil 19.7.1949 v ZDA in v V. Britaniji z dodatnimi predlogi za indukcijsko segrevanje v vakuumski posodi.

Povsem nove ideje o odplinjevanju je razvil L. Maré s patentom v ZDA in na Švedskem 20.8.1938. Predložil je vakuumsko odplinjevanje toka staljene kovine med ulivanjem ali izlivanjem. Tok staljene kovine je usmeril



Slika 13: Waldronov predlog iz leta 1949 (Winkler, n.d., 1971, str.346, slika 13)

v vmesno livno ponev, povezano z vakuumsko posodo. Druga livna ponev je bila postavljena v isto vakuumsko posodo za sprejemanje toka odplinjenega jekla. Po laboratorijskih poskusih, objavljenih med letoma 1912 in 1953, je bil takšen postopek izbran za začetek široke uporabe odplinjevanja v industriji, ki so ga razvili predvsem pri »Bochumer Vereins« v Nemčiji in pri »U.S. Steel« med letoma 1954 in 1956. Kot prvi vakuumski proces v industriji jekla je pospešil nadaljnje raziskovanje odplinjevanja jekla.

Doslej so razvili že okoli 20 različnih postopkov za odplinjevanje taline in preverili njihovo uporabo v industriji. Vendar so le nekatere med njimi uporabili v jeklarstvu: livno ponev z jeklom v vakuumski posodi, odplinjevanje toka jekla, krožno odplinjevanje in odplinjevanje med ulivanjem ali po njem /41/.

2.4 Metalurgija redukcije (izločevanja)

Leta 1882 je Demarcay opisal izjemno hlapljivost številnih kovin v vakuumu. Guntz je leta 1905 razkrojil barijev hidrid v jekleni vakuumski posodi pri 900 °C, ga segrel še za 30 °C in destiliriral Ba do 99,6% čistote. Matignon je leta 1913 reduciriral barijev oksid s silicijem ali ferosilicijem, MgO pa z Al pri 1200 °C. Reducirani Mg je sublimiral in ga je bilo mogoče nabirati. Osem let pozneje je Matignon uporabil CaC₂ za redukcijo MgCl₂ pri 1200 °C /42/.

Uporabo vakuumu v metalurgiji ločevanja so raziskali J.H. DeBoer (1899-1971), J.D. Fast in A.E. Van Arkel (1893-1976) v Philipsovem Nat. Lab. v Eindhovnu. Leta 1925 so opisali številne nizkotlačne visokotemperaturne disociacijske reakcije z uporabo znane tehnike »vlečenja žic« in toplotnega razkroja /43/.

W.J. Kroll je razvil tehniko vakuumске destilacije in vakuumске toplotne redukcije za več kovin. Leta 1939 je posodobil von Bolton-Simpsonovo talično peč za reaktivne kovine in začel raziskovati Ti. Uporabljal je vodno hlajeni Cu talični lonček v nevtralni atmosferi. Vendar je tudi to zgodnje raziskovanje zaviralo majhno povpraševanje po kovinah visoke čistosti in pomanjkanje zmogljivih visokovakuumskih naprav v industriji. Razvoj so pospešile šele raziskave taljenja in ulivanja U in Be za jedrsko industrijo ter potrebe letalstva po Mg /44/.

3 SKLEP

Dobršen del vakuumске metalurgije je bil utemeljen že pred prvo svetovno vojno, uveljavil pa se je po njej z uporabo črpalk, razvitih pri procesih ločevanja U. Od srede petdesetih let dalje imajo raziskovalci vakuumске metalurgije samostojne simpozije in konference kot samostojna interdisciplinarna raziskovalna dejavnost /45/.

4 Uporabljene okrajšave:

- FRS - Fellow of the Royal Society of London
- n.d. - navedeno delo
- GE - General Electric Co., Schenectady
- sign. - signatura oziroma inventarna številka knjige
- Temescal - "Temescal Metallurgical Corporation" v Kaliforniji

ZAHVALA

Milenku Đenadiću, dipl. ing., in Alojzu Železniku, dipl. ing., iz Kočevja se zahvaljujem za strokovne nasvete pri pisanju teksta.

Viri

- 1 Joannis Baptistae Mayr, Catalogus librorum qui nundinis labacensis autumnalibus in officina libraria, 1678
- 2 Der königl. Akademie der Wissenschaften in Paris Physische Abhandlungen erster Theil, Breslau 1748, IV str.13, 50, 442 in 689; V str.321 in 336
- 3 Lojze Kovačič, rokopis 1994
- 4 Gottlieb Leopold Biwald (1731-1805), Experimenta cum novo Mineralico corpore Platina, Ex Memorii Academia Berol., t.13., Ex Gallico, Graecii 1773 (v osmerki); Wilhelm Lewis, FRS, Geschichte des Goldes und verschiedener damit sich beschäftigender Künste und Arbeiten, Gradec, avgust 1771; Cronsteds Versuch einer Mineralogie, Vermehret durch Brünlich, Gradec 1775. Priredba švedskega avtorja iz leta 1758. Obe deli sta bili vezani skupaj z Biwaldovimi izpitnimi tezami na univerzi v Gradcu.
- 5 Vlado Schmidt, Zgodovina šolstva in pedagogike na Slovenskem, 1. del, Ljubljana, 1963, str.163
- 6 Gregor Schötl (1732-1777), Tentamen philosophicum ex ..., et physica tam generali, quam particulari, Ljubljana 1775, tezi XV in XVI; Jurij Vega (1754-1802), Vorlesungen über die Mathematik, III Bd., welcher die Mechanik der festen Körper enthält, Wien 1788 str.81, 491, 493
- 7 Antonii Ambschel, Dedicat Assertiones ex Universa Philosophia quas in Aula Academica Archiducalis Gymnasii Labacensis, Labaci 1778, teza LVIII; Assertiones ex Universa Physica et Mathesi Elementari quas in Aula Academica Archiducalis Gymnasii Labacensis, Labaci 1779, teza LI
- 8 Baron pl.Hoffmann, Des Abhandlung über die Eisen-Hütten, Hof.Vierling 1783 (sign. 1438); Widenmann, Handbuch des oritognostischen Theils der Mineralogie mit einer Farbentabelle und Kupfern, Leipzig 1794 (sign.1573)
- 9 René Just Haüy (1743-1832), Grundlehre der Physik, prevod iz francoščine, Dunaj 1804 (sign.8504) in Traité élémentaire de Physique, 2. izdaja, Pariz 1806 (sign. 22077). V oddelku »C) Metalle, metallartige Körper Sauern und Satze« licejske knjižnice sta Matija Čop in Matija Kalister na str.52 popisala naslednje knjige: A.G.Monnet, Traité de dissolution des métaux, Amsterdam in Paris 1775 (sign.8747); A.G.L.Lentin, Abris der Wehalten der Metalle, Göttingen 1795 (sign.8421); Mme Fulhame, Versuche über die Wiederherstellung der Metalle..., 1798 (sign.8702); Richard Kirwan (1733-1812), Versuche und beobachtungen über die specifische Schwere... Berlin 1783 (sign.8428); Ant.Obermayr, Chemische Untersuchung... Wien 1787 (sign.8711); I.Westrumb, Geschichte der neuentdecken Metallisirung der einfachen erde, nebst Versuchen und Beobachtungen, Hannover 1791 (sign.11209)
- 10 Janez Krsnik Kersnik (1783-1850), Inventaire der objects existantes dans le Cabinet de Chimie et de Physique der écoles centrales à Laibach, 1811, str.4-6 (Nepaginirano, Zgodovinski muzej Ljubljana, Akcesijski fond 1, Arhivska enota 53); Leto 1847, str.15, št.290 in 295 (Arhivska enota 76)
- 11 Ernest Faninger, Izvor rodovine Zois in njeni najpomembnejši predstavniki na Slovenskem, Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike, 9 (1987) str.94
- 12 Karel Dežman (1821-1889), Zweites Jahresheft des Vereins des krainischen Landes-Museums, Ljubljana 1858
- 13 Jože Šorn, Začetki industrije na Slovenskem, Obzorja, Maribor 1984, str.149-162; Polde Leskovar, Gradiva, I del, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1986, str.12; Robert F. Mehl, The historical development of physical metallurgy. V zborniku: R.W.Cahn in H.Haasen (ur.), Physical Metallurgy, North-Holland, Amsterdam 1983, third edition (revised and enlarged), str.11; Irena Lačen Benedičič, Pridobivanje železa v jeseniških plavžih, Kronika 47 (1999) str. 76

- 14 O.Winkler in R.Bakish (ur.), Vacuum metallurgy, Elsevier, Amsterdam 1971, str.145; Rointan F.Bunshah, History and current status of vacuum metallurgy, J.Vac.Sci.Technolog. A 12 (4) jul/aug 1994, str. 939-940
- 15 Vakuunist 14/3 (1994) str.21-28 in 15/4 (1995) str.18-23
- 16 Robert Hare (1781-1858), Extrication of barium, strontium and calcium by exposure of their chlorides to a powerfull voltaic circuit, Silliman Journ 37 (1839)
- 17 Bunshah, n.d., 1994, str.938
- 18 Ivan Šubic (1856-1924), Električna, nje proizvodnje in uporaba, SM, Ljubljana 1897, str.203; Werner von Bolton (1868-1912), Auscheidl. von C in Form u.Diamanten, Z.Elektrochem. 9 (1903) 1 stran
- 19 Von Bolton, Über elektrod.Leuchten und eine neue spektroskop.Methode, Z.Elektrochem. 9 (1903) 9 strani; Georg Siemens, History of the house of Siemens, Karl Alber, Freiburg/Munich 1957, I, str.209-210 in 288, II, str.255; G.G.Dio-genov, Istorija odkritja himičeskikh elementov, Moskva 1960, str.147; Šubic, n.d., 1897, str.201
- 20 Von Bolton, Kupfer-Vorkommen in Heilgoland, Dingler polit.Journal, 1891, 2 strani; Neuerung an elektr.Glühlampen, Zeitschr.f.Elektrochem, 1894, 1 stran
- 21 Siemens, n.d., I del, str.287-289 in II del, str.255; Robert Fox in Anna Guagnini, Laboratories, workshops, and sites. Concepts and practices of research in industrial Europe, 1800-1914, HSPS 29 (1999), str.270
- 22 Von Bolton, Das Tantal, seine Darstellung und seine Eigenschaften, Z.Elektrochem. 11 (1905) str.45; D.Härte d.gescheideten Tants, Z.Elektrochem. 11 (1905) 1 stran
- 23 Von Bolton, n.d., 1905, str.48 in 51
- 24 Das Niob, seine Darstellung und seine Eigenschaften, preliminarno poročilo v Z.Elektrochem. 13 (1907) str.146 in 149
- 25 Bunshah (ur.), Vacuum metallurgy, Reinhold, New York, 1958, str.79, 138 in 153; Winkler, n.d., 1971, str.171, 681-682 in 685
- 26 Von Bolton, n.d., 1905, str.48
- 27 Bunshah, n.d., 1994, str.938
- 28 Bunshah, n.d., 1958, str.435; Bunshah, n.d., 1994, str.938
- 29 Rohn, Darstellung der reinen Chrom durch unmittverrb. Reduktion der Oxyd mit Wasserstoff, Z.Metallk. 16 (1924) 3 strani
- 30 Bunshah, n.d., 1958, str.239; Winkler, n.d., 1971, str.171
- 31 Bunshah, n.d., 1994, str.938; Bunshah, n.d., 1958, str.189 in 435; Winkler, n.d., 1971, str.VI in 517
- 32 William Robert Grove (1811-1896), Die Verwandtschaft der Naturkräfte, nemški prevod po 5. angleški izdaji, Braunschweig 1871, str.84
- 33 Bunshah, n.d., 1958, str.221; Ferdinand Rosenberger, Die Geschichte der Physik, III, Braunschweig 1890, str.780
- 34 G.F. Zaboronok, T.I. Zelenov, A.C. Ronjin in B.G. Sokolov, Electron beam melting, Metallurgia, Moscow 1965 (Winkler, n.d., 1971, str.593-594 in 613-614)
- 35 P.L.Ch.E.Louyet (1818-1850), profesor kemije v Bruslju, Ann. Phys. 78 (1849) str.287
- 36 Bunshah, n.d., 1994, str. 936 in 938; Grove (1811-1896), n.d., 1871, str.132
- 37 Thomas Graham (1805-1869), Einsaugung des Wasserstoffs durch Metalle, Ann.Phys. 134 (1868) str.321-328; Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium, Ann.Phys. 136 (1869) str.317; Neue Beobachtungen über das Hydrogenium, Ann.Phys. 138 (1867) str.49; Rosenberger, n.d., 1890, str.622-625
- 38 Rosenberger, n.d., 1890, str.626; Sieverts, Die Aufnahme von Gasen durch Metalle, Z.Metallk. 21 (1929) str.38, in 44-46; Bunshah, n.d., 1958, str.240
- 39 Henry Bessemer (1813-1898), Manufacture of cast steel, its progress, British.Ass.Rep.1865; Winkler, n.d., 1971, str.337
- 40 Bunshah, n.d., 1994, str.938; Winkler, n.d., 1971, str.339
- 41 Winkler, n.d., 1971, str.343; Bunshah, n.d., 1994, str.940
- 42 Bunshah, n.d., 1994, str.938
- 43 Bunshah, n.d., 1958, str.342, 393 in 404. DeBoer je sredi tridesetih let uspešno raziskoval tudi polprevodnike (Joop Schopman, Indoustrious science, HSPS 19/1 (1988) str.155 in 167)
- 44 Bunshah, n.d., 1958, str.435; Bunshah, n.d., 1994, str.938
- 45 Bunshah, n.d., 1994, str.937 in 939

NASVETI

PERISTALTIČNE ČRPALKE

Tisti, ki se ukvarjamo z vakuumskimi črpalkami, bi le s težkim srcem uvrstili te črpalke med vakuumске, pa čeprav morajo ustvarjati vakuum, da sploh lahko opravljajo svoje delo, tj. črpanje (tekočin, plinov).

Ime teh črpalk izhaja iz grške besede, ki pomeni stiskajoč od vseh strani. Beseda peristaltika pa je bolj znana v somatologiji oz. medicini, kjer pomeni neodvisno ritmično gibanje mišičevja v črevesju, neke vrste "črvasto" gibanje (Vrbinc: Slovar tujk).

Kako delujejo te črpalke in kaj se pri tem stiska od vseh strani? Črpalka je sestavljena iz treh glavnih delov: ohišja, rotorja s tremi valji in prožne (plastične) cevi. Po "vakuumsko" bi rekli, da ima en konec te cevi sesalno odprtino, drugi pa izpušno. Cev je tesno vstavljena (stisnjena) med rotor in ohišje črpalke (sl. 1). Trije valji na rotorju, ki ga poganja elektromotor, se "peljejo" po cevi, ki miruje, in jo stiskajo eden za drugim ter s tem potiskajo tekočino (ali plin) v izpušni smeri (sl. 2 in 3). Tisti del cevi se potem, ko je "preživel" stisk valja, povrne v prvotno obliko, pri tem pa ustvari v svoji notranjosti podtlak ali vakuum, ki potegne novo tekočino iz posode, ki jo praznimo, na drugi strani pa se prej zajeta tekočina iztisne tja, kamor smo predvideli, povratni tok pa ni mogoč.

Končni vakuum, ki ga črpalka lahko ustvari, je okoli 200 mbar. Bolj nazorno povedano, če bi imeli vertikalno postavljeno cev, potopljeno v vodo, na zgornji strani pa priključeno peristaltično črpalko, bi le-ta "potegnila" vodo do višine okoli 8 metrov.

Peristaltične črpalke lahko uporabljamo tudi kot kompresorje, saj so sposobne komprimirati tekočine do 2,7 bar (normalno 1,7 bar) oz. delovati pri takem tlaku tekočine v cevi. Pretoki so odvisni od velikosti pretočne cevi - od nekaj ml/min do 50 in več l/min. Z njimi lahko tudi natančno doziramo, kadar polnimo neke posode s točno določeno količino tekočine (preciznost $\pm 0,5\%$ ali še manj). Smer vrtenja rotorja lahko obračamo, s tem pa tudi smer pretoka tekočine. Velikost pretoka je odvisna od hitrosti vrtenja rotorja, ki je navadno nastavljiva, od preseka (odprtine) cevi, viskoznosti tekočine in fleksibilnosti plastične cevi.

Pomudimo se še nekoliko pri "plastičnih" ceveh, najprej pri njihovih fizikalnih lastnostih in posledicah le-teh. Sama cev je neke vrste črpalni prostor. Njena elastičnost zagotavlja vakuum, trdnost nadtlak, fleksibilnost pa učinkovitost črpanja. Cev mora biti kemično in toplotno odporna, zato moramo izbrati uporabi primerno kvaliteto oz. material, iz katerega je



Slika 4: Pretakanje odpadnega olja v zbirno posodo. Pogon črpalke je izveden s stisnjenim zrakom.

izdelana. Materiali imajo svoja trgovska imena, kot npr. NEOPREN, PHARMED, TYGON, SILICON, VITON... Od navedenih ima VITON najdaljšo obrabno dobo oz. trajnost.

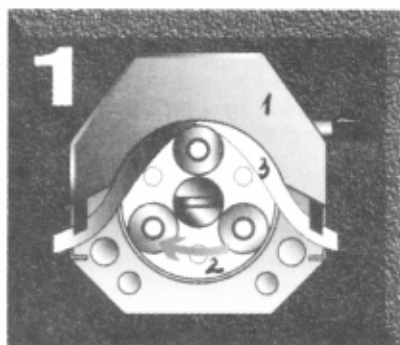
Peristaltične črpalke so lahko "enostopenjske" (rotor stiska le eno cev) ali "večstopenjske" (rotor stiska več vzporedno postavljenih cevi, navadno največ štiri).

Uporabnost teh črpalk je zelo velika. Najdemo jih v:

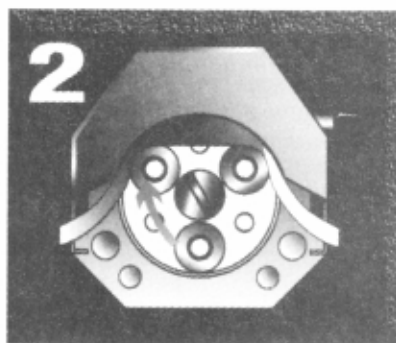
- raziskovalnih in razvojnih laboratorijih (prečrpavanje kislin in baz, destilirane vode, pri destilacijskih in filtracijskih napravah, pri kromatografiji, cirkulaciji hladilnih tekočin itd.)
- industriji (prečrpavanje odpadnega olja - sl. 4 -, vnetljivih tekočin, barv - tudi pri tiskarskih strojih - itd.)
- medicini (infuzije, sukcije, doziranje medikamentov, jemanje vzorcev - poudarek je na sterilnosti postopkov)
- farmaciji in kozmetični industriji (hranila, fermentatorji, polnjenje maziv v lončke)
- prehrabni industriji (pretakanje pijač, vroče vode, sokov, polnjenje posod)
- varovanje okolja (jemanje vzorcev tekočin za analizo).

Našteli smo le nekaj primerov uporabe. Proizvajalci peristaltičnih črpalk pa so pripravljene reševati tudi posamezne primere, saj gradijo svoje črpalke po modularnem sistemu, kjer lahko izbirajo velikost črpalke glede na moč motorja in število vrtljajev ter velikost in kvaliteto oz. material cevi.

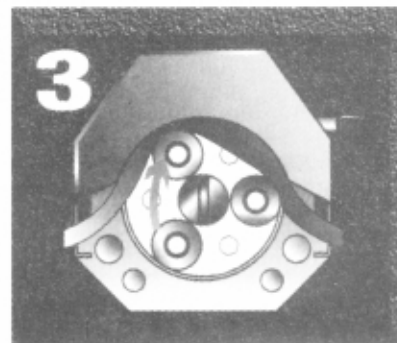
Dr. Jože Gasperič
Institut "Jožef Stefan",
Jamova 39, 1000 Ljubljana



Slika 1: Shematski prikaz glavnih delov peristaltične črpalke: ohišje 1, rotor s tremi valji 2, plastična cev 3, tekočina 4



Slika 2: Rotor se je zavrtel v nakazani smeri in valja sta stisnila cev tako, da je nastala "blazina", napolnjena s tekočino.



Slika 3: Desni valj je popustil, zgornji valj pa iztisne tekočino iz cevi.

OBVESTILA

Sedma mednarodna konferenca o elektronski keramiki in njeni uporabi ELECTROCERAMICS VII-2000

7. mednarodna konferenca o elektronski keramiki in njeni uporabi ELECTROCERAMICS VII-2000 bo potekala od 3.do 7. septembra 2000 v Portorožu. Namen konference je predstavitev in pogovor o najnovejših znanstvenih dosežkih s področja elektronske keramike. To je interdisciplinarno področje, ki vključuje znanost o materialih in znanje s področja kemije, fizike in razvoj elektronskih komponent. V okviru konference bodo predstavljeni teoretični prispevki, prispevki o materialih, procesiranju, karakterizaciji, uporabi oz. o elektronskih komponentah na naslednjih področjih:

- feroelektrična, piezoelektrična, piroelektrična keramika
- feroelektrične tanke plasti
- dielektrična keramika
- izolatorji
- večplastne keramične strukture
- mikrovalovna keramika
- ionski in elektronski prevodniki, transportni pojavi, defekti, električna prevodnost, keramični materiali za gorivne celice
- procesi, kontrolirani s pojavi na mejah med zrni, varistorji, PTCR-materiali
- magnetni materiali, superprevodniki
- optična keramika, fotonika
- debele plasti
- sklopi in ohišja
- senzorji
- kompoziti
- nanomateriali, nanostrukture, nanotehnologije
- elektronska mikroskopija keramike
- procesiranje, sintranje in razvoj mikrostrukture v elektronski keramiki
- zanesljivost
- in druge teme.

V času konference so vabljeni vsa zainteresirana podjetja, da predstavijo svoje izdelke oz. storitve, ki se nanašajo na področja, obravnavana na konferenci.

Za vse podrobnejše informacije oziroma želje se obrnite na:

Electroceramics VII-2000 Secretariat
Ceramics Department
"Jožef Stefan" Institute
Jamova 39, 1000 Ljubljana
Slovenia

tel.: ++ 386 61 1773 353
faks : ++ 386 61 126 3 126
e-pošta: ele-ceram@ijs.si

Domača stran:
<http://www2.ijs.si/ele-ceram/welcome.html>

IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE - 2000

Vse uporabnike vakuumske tehnike in druge zainteresirane obveščamo, da so v letu 2000 predvideni naslednji strokovnoizobraževalni tečaji:

1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE — 10.-12. oktober 2000 (tridnevni)

Na tem tečaju bo predstavljena celotna vakuumska tehnika ter vsa njena področja (merjenje in ustvarjanje vakuum, tanke plasti, pomen površin, plazma, vakuumska metalurgija, elektronski materiali in nanotehnologije). Najprej bodo slušatelji spoznali fizikalne osnove vak. tehnike, potem povezavne elemente (spojke, ventili, tesnila, ...) ter črpalke in merilnike za grobi, srednji, visoki in ultravisoki vakuum. Podane so osnove konstruiranja, pomembnost materialov in čistoče. Poleg pomena in razvoja vakuumske tehnike so predstavljene še tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, iskanje netesnih mest (leak detekcija), analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov. Skupno z vajami ter z ogledom "Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko" ter delno IJS in ITPO je to 28 šolskih ur programa.

Cena tečaja je 42.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj o vakuumski tehniki in potrdilo o opravljenem tečaju. V ceni je vključen topli obrok hrane ter kava in sok med glavnim odmorom.

2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV — 25.-26. oktober 2000 (dvodnevni)

Pod tem naslovom se obravnava predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuum. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuum, osnove odkrivanja netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja, skupno 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 37.000 SIT. Vsak tečajnik prejme brošuro "Osnove vakuumske tehnike za vzdrževalce naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

Prosimo vse, ki jih vsebina zanima, da se informativno javijo čim prej; za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu, najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1111 Ljubljana (št. žiro računa: 50101-678-52240). Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Belič), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. 061 -177-66-00, faks -126 45 78). V primeru premajhnega števila kandidatov tečaj odpade, zainteresenti bodo povabljeni na naslednji rok.

PRIJAVNICA

Podpisani zaposlen v na del.mestu

naslov tel. faks e-pošta

se zanimam za izobraževalni tečaj: 1 2 3 4 (najraje v terminu)

Pripombe.....

..... Datum Podpis

3. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV — 9. november 2000 (enodnevni)

Vse več je izdelkov in tehnologij, kjer tesnost posod in cevni sistemov igra pomembno vlogo. V tehniški praksi se pri vzdrževanju nadtlaka oz. podtlaka vedno pogosteje srečujemo z odpravljanjem puščanja in s predpisi o preverjanju tesnosti (zahteve po kakovosti proizvodov, ISO 9000 itd.). S tečajem želimo te postopke predstaviti in približati uporabniku. Vsebina predstavitve, ki obsega 9 ur predavanj in demonstracij, je naslednja: teorija črpanja, osnove vakuumskih merilnikov in opredelitev velikosti puščanja; materiali, vrste spojev in tehnologije spajanja; metode iskanja netesnih mest; iskanje netesnosti s helijevim iskarnikom netesnosti; vrste netesnosti in njihovo odpravljanje oz. preventiva; kontrola tesnosti kot osnovna za kvaliteto proizvodov, standardi s področja netesnosti ter primeri iz domače in tuje prakse.

Cena tečaja je 22.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Netesnost sistemov in naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

4. Tečaji "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje" (tridnevni, namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah)

bodo ob četrtnih, petkih in sobotah, predvidoma 7.-9. sept. in 21.-23. septembra 2000. Podroben razpis zanje bo objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠŠ.

Vsi tečaji se pričnejo ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

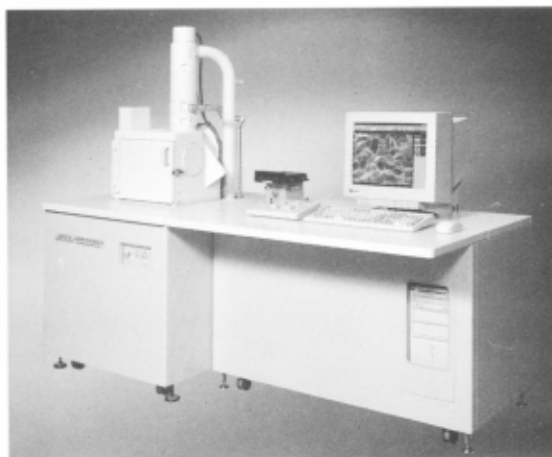
Podrobnosti o tečajih bodo objavljene tudi na domači strani DVTS na internetu:

<http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>.



SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240
E-pošta: scan@siol.net, <http://www.scan.si>

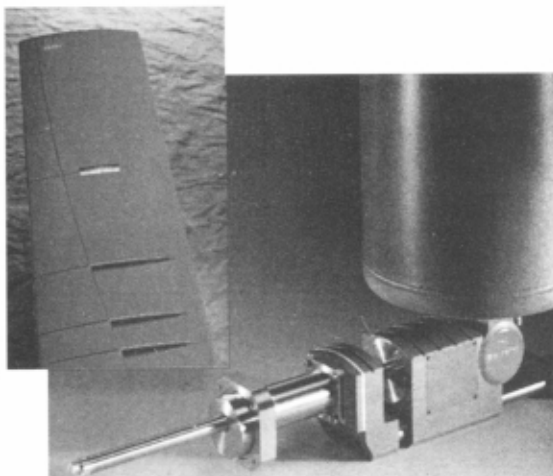
JEOL



Nudimo Vam visoko kvalitetne vrstične (SEM) in presevne elektronske mikroskope (TEM) firme JEOL, kot tudi visoko kvalitetne energijsko disperzivne (EDS) in valovno dolžinske (WDS) spektrometre firme OXFORD INSTRUMENTS MICROANALYSIS.

Oglejte si spletne strani:

www.jeol.co.jp in **www.oxford.instruments.com/mag**.



DANI

Digitalni plinski kromatograf DANI GC 1000
(The Digital Gaschromatograph
DANI GC 1000)



MILESTONE



**MICROWAVE
LABORATORY SYSTEMS**

Mikrovalovni reaktor serije ETHOS CFR za uporabo v organski kemiji (The ETHOS CFR Series of Microwave Reactor)



**ENVIRONICS
INDUSTRY OY**

Detektor nevarnih plinov MGD-1
(Gas Detector MGD-1)



1989



1999

Podrobnejše informacije dobite v podjetju
DR. NEMO, d.o.o.
proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje
Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 061 / 241 0 300
fax: 061 / 241 0 310
elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si