

ICONISMUS XI



Fig. IV.

VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO
METALURGIJO, TANKE PLASTI,

POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME



Fig. II.



LJUBLJANA, DECEMBER 2002

LETNIK 22, ŠT. 4 2002

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Vacuum is nothing, but everything to us



Leak detection
made easy

QualyTest™

- ▶ On-Screen prompts for easy operation
- ▶ Push-button self-calibration
- ▶ Highest sensitivity $5 \cdot 10^{-12}$ mbar l/s

The new high-performance
turbo for your
vacuum process

2101

- ▶ Maximum uptime
- ▶ Maximum operating safety
- ▶ Lowest operating costs



PFEIFFER  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Phone +43 (0) 1 8941 704 · Fax +43 (0) 1 8941 707 · info@pfeiffer-vacuum.at · www.pfeiffer-vacuum.at

SCAN, d. o. o. Slovenia
Phone +386 (0) 4 27 50 200 · Fax +386 (0) 4 24 50 240 · scan@siol.net · www.scan.si

VSEBINA

- Tehnologija laserskega sintranja za hitro izdelavo prototipov in orodij (S. Dolinšek)
- Teorija rasti kovinskih oksidnih plasti (U. Cvelbar, M. Mozetič, M. Čekada)
- Diamantu podobne ogljikove (DLC) plasti (M. Čekada, P. Panjan)
- Mednarodni standardi - Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13) (P. Glavič)
- Vakuumski baloni (Ob dvestoletnici Vegove smrti) (S. Južnič)
- NASVETI: Vzrok za podaljšan čas črpanja vakuumskih sistemov in kako se temu izognemo (Jože Gasperič)
- DRUŠTVENE NOVICE

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 2002.

Cena štirih številk, kolikor jih je izšlo v letu, je 3000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za znanost**
- **Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za šolstvo**
- **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 vakuumskih tehnika in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumskih metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, mag. Miha Čekada, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, mag. Janez Šetina 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. (01) 477 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: Littera picta, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada: 400 izvodov

Tehnologija laserskega sintranja za hitro izdelavo prototipov in orodij

Slavko Dolinšek

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana
Regionalni tehnološki center Zasavje (RTCZ), Grajska pot 10, 1430 Hrastnik

Laser sintering technology for rapid prototyping and rapid tooling

ABSTRACT

Not so long ago when science fiction factories of the future were presented as ships sailing from port to port, making products to order and delivering them directly to the customer's home at the desired time. With the latest development of the rapid prototyping process that operates on the basis of the composition of thin layers (layer manufacturing technology) ideas for building in such a way that real products were realized.

Today the laser sintering process is used for the sintering of three types of materials, plastic, metal and sand. Direct laser sintering of steel powders can be used for two main applications: direct laser sintering of tool inserts for injection moulding of plastics and casting of aluminium and direct production of steel components as final products. The paper presents some characteristics of the DMLS process and the possibilities to apply this technology to the Slovenian industry.

POVZETEK

Še ne dolgo so bile kot znanstvena fantastika predstavljene tovarne bodočnosti kot ladje, ki bi plule od pristanišča do pristanišča in po naročilu izdelovalo izdelke ter jih dostavljale kupcem direktno na dom ob želenem času. Z zadnjim razvojem postopkov hitre izdelave prototipov (**RP - Rapid Prototyping**) po principu sestavljanja posameznih tankih plasti materiala, pa so ideje, da bi na ta način izdelovali tudi realne izdelke, postale realnost.

Postopek laserskega sintranja se danes uporablja za sintranje treh vrst materialov: plastike, kovine in peska. **Neposredno sintranje kovinskih prahov** (DMLS) pa ima dve glavni uporabi: neposredno izdelavo orodij ali vložkov orodij za brizganje plastike ter tlačno litje barvnih kovin in neposredno izdelavo kovinskih izdelkov ali komponent. V prispevku so opisane nekatere karakteristike postopka DMLS pa tudi možnosti za uporabo te tehnologije v slovenski industriji.

1 Uvod

Za prehod iz virtualne oblike izdelka (CAD) na prototipni izdelek je danes na voljo kar nekaj najnovejših metod. Nove tehnologije so se pojavile po letu 1987, ko je 3D Systems predstavil postopek stereolitografije (SLA). V naslednjih petih letih je bilo razvitih kar nekaj konkurenčnih tehnologij, ki jih skupno imenujemo postopke za izdelavo trdnih poljubnih oblik (SFF – Solid Freeform Fabrication). Kot za vse nove tehnologije velja tudi za te, da so na začetku tako imenovane krivulje učenja. To pa pomeni, da je v njihovi fazi uvajanja potrebno še veliko raziskovalnega in razvojnega dela. SFF-postopke tudi v literaturi različno imenujejo: postopek izdelave delov po naročilu, postopek izdelave posamičnih delov, namizno proizvodnjo ali hitro prototipiranje (**RP- Rapid Prototyping**). Z razvojem laserskega sintranja kovinskih prahov se je uporaba RP močno razširila tudi na področje hitre izdelave orodij za brizganje in tlačno litje (**RT – Rapid Tooling**).

Tehnologije RP in RT so v zadnjem času napredovale po izdelovalni hitrosti in natančnosti izdelanih oblik prototipov, tako da lahko le-tega že uporabimo kot končni izdelek. V tem primeru postopek imenujemo hitra proizvodnja (**RM – Rapid Manufacturing**). Vendar so dandanes druge izdelovalne tehnologije (preobliko-

vanje, odrezavanje) še vedno konkurenčnejše. Zato je uporaba RM primerna le za maloserijsko izdelavo izdelkov komplikiranih oblik, dejstvo pa je, da se RM intenzivno razvija.

Vsi postopki: RP, RT in RM, omogočajo dve glavni prednosti: možnost skrajšanja časa dostopa na trg in pospešujejo proces razvoja izdelka. To pa so dejstva, ki so danes izrazitega pomena za vsako proizvodnjo, še bolj pa je to pomembno pri izdelavi orodij. Po tradicionalnih orodjarskih postopkih navadno izdelujejo predimensionirana orodja, stroške za orodja pa je treba pokriti z velikimi serijami brizganih ali litih izdelkov. To pa je v nasprotju s tržnimi potrebami po manjšem številu enakih izdelkov in njihovi krajsi trajnostni dobi, kar močno vpliva na razvoj orodij.

2 Potrebe po skrajšanju časa razvoja izdelkov

Najbolj pogost način, ki ga vodilni v podjetjih uporabljajo za izboljšanje konkurenčnosti, je znižanje stroškov proizvodnje. Vendar ima nižanje stroškov omejitve. Nekateri največji proizvajalci avtomobilov opozarjajo, da so z optimizacijo proizvodnje prišli do skrajnih meja in da je treba več napora vložiti v oblikovanje izdelkov (oblikovanje za proizvodnjo) in zmanjšanje števila sestavnih delov. Ko se zaradi procesa oblikovanja izdelkov povečujejo stroški kot posledica prevelikega števila delov ali prezapletenih oblik (ki zahtevajo nove, drage ali dolgotrajne procese), potem še tako dobra proizvodnja ne more narediti veliko v smeri zmanjšanja stroškov. Tako danes govorimo o naslednji generaciji proizvodnje, ki jo oblikujejo trije kritični faktorji /1/:

- **kakovost**, ki je obvezna in pričakovana kot dejstvo. Prvi predpogoj za vključitev izdelka na trg je, da zadovolji pričakovanje kupcev, ki vključuje karakteristike izdelka, njegovo trajnostno dobo, ustrezno ceno in servisno podporo.
- **stroški** – Cena mora biti konkurenčna, temeljiti mora na pričakovani plačilni sposobnosti kupca, ne pa na proizvodnih stroških z dodatkom dobička. Danes je izredno težko dosegati stroškovno konkurenčnost, saj vsi uporabljajo podobne tehnologije, opremo in znanje.
- **čas** – Čeprav sta danes kakovost in cena že vsespolno uveljavljeni kategoriji, je čas vstopa na trg tisti, ki dejansko razlikuje in oblikuje konkurenčno prednost.

Izdelek je treba čim hitreje oblikovati, nareediti in ga dostaviti kupcu pred konkurenco. Takšna strategija oblikuje tržni delež tam, kjer je največji finančni donos, v primeru visokih pričakovanih je možno postaviti visoke cene izdelkov in povrniti investicije. Skrajšanje časa razvoja izdelkov je zato eden od najpomembnejših dejavnikov, ki vpliva na stroške in prihodke podjetja in s tem na njegovo uspešnost na vse bolj konkurenčnih trgih. Vendar pa ni receptov za to, kako v največji meri izkoristiti te potenciale. Visoka učinkovitost razvojnih

procesov novih izdelkov pa je vsekakor eden od ključnih dejavnikov konkurenčnosti in trajnostnega razvoja. Postopki hitrega razvoja izdelkov (**RPD – Rapid Product Development**) lahko pomagajo, da se izognemo velikim težavam zaradi prepoznega vstopa na trg. To je še posebno pomembno v primerih, ko smo pod pritiskom zaradi stalnih spremjanj izdelkov in kratkih rokov končanja /2/.

V preteklosti je bilo treba popisati kompletno geometrično obliko izdelka le za potrebe meritev in poskusov. Dandanes je uporaba tehnik za digitalizacijo oblike smiselna že v samem začetku razvoja izdelka. Digitalizacijske tehnike, kot so lasersko skeniranje ali računalniška tomografija, omogočajo izredne časovne prihranke, zato so že integrirane v obstoječe ali načrtovane razvojne procese. Moderni razvoj izdelka si je danes težko zamisliti brez virtualnih tehnik (virtualno prototipiranje – modeliranje), vendar še tako dobra programska oprema in izdelan virtualni model ne more nadomestiti realnega in funkcionalno razumljivega izdelka. Zatorej danes potrebujemo vzporedno tako virtualni kot fizični model, narejen na osnovi različnih tehnik prototipiranja /3/.

Osnovne izdelovalne faze vseh RP-tehnologij so sestavljene iz tridimenzionalnega modeliranja, prevajanje datotek v obliko, ki jo razume ustrezni RP-stroj za izdelavo fizičnega prototipa, preizkušanje in priprava modela za izdelavo na RP-stroju, izdelava tridimenzionalnega fizičnega modela po izbranem RP-postopku ter končna dodelava oziroma fina obdelava modela. Aplikacije, kjer lahko uporabljamo tehnike hitrega prototipiranja, so vse številnejše:

- izdelava konceptualnih modelov, na katerih lahko preizkusimo večino funkcij končnega izdelka
- za potrebe tržništva: izdelava večjega števila funkcionalnih modelov, ki se po svojem videzu ne razlikujejo bistveno od izdelka, za tržne analize in pridobivanje povratnih informacij kupcev

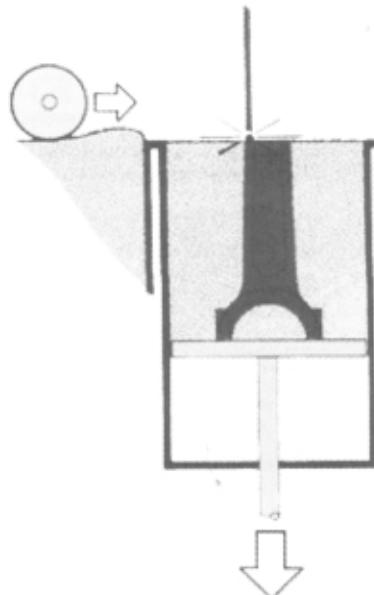
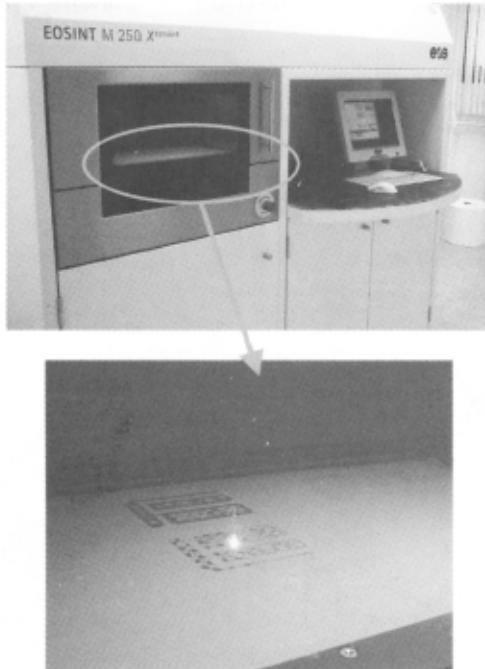
- za izdelavo manjših serij izdelkov, ki so uporabni v različnih procesih
- za izdelavo prototipnih orodij (brizganje različnih plastičnih mas in za tlačno litje Al in drugih barvnih kovin).

3 Neposredno lasersko sintranje kovinskih prahov (DMLS)

Poleg stereolitografije je lasersko sintranje drugi proces hitre izdelave prototipov, ki je postal komercialno uporaben v začetku devetdesetih let. Od tedaj se je veliko spremenilo tako na strani materialov kot v sami tehnologiji. Tako lasersko sintranje danes ni več le ekonomičen postopek za hitro izdelavo prototipov, ampak ima velik potencial tudi kot proizvodni proces /4/. Vse to je povezano s prednostmi, ki jih daje uporaba različnih materialov za sintranje, in to na eni sami izdelovalni enoti.

Pri laserskem sintranju (**LS – laser sintering**) laserski žarek struje praškasti material (vosek, načlon, kovina), ki se ga dodaja po plasteh (debelina 0,2 mm). Po vsakem prehodu po površini nanesene plasti laserski žarek oblikuje dvodimenzionalno obliko, s premikanjem dvižne posode in ponovnim dodajanjem plasti materiala pa dosežemo tridimenzionalno obliko izdelka. Tridimenzionalni fizični model je tako zgrajen direktno iz konstrukcijskega modela izdelka, zato postopek imenujemo tudi **hitra izdelava prototipov (RP - Rapid Prototyping)**. S sintranjem kovinskih prahov pa lahko izdelujemo tudi vložke orodij za brizganje različnih materialov, v tem primeru postopek laserskega sintranja imenujemo tudi **hitra izdelava orodij (RT - Rapid Tooling)**.

Sedaj sta komercialno najbolj uspešna dva sistema. Podjetje DTM (od leta 2001 3D Systems) je razvilo sistem na osnovi pretaljevanja veziva, ki je kovinski prah. Vezivo zadržuje kovinski prah v želeni obliki, s



Slika 1. Naprava EOSINT M 250 Extended in postopek laserskega sintranja kovinskih prahov

Tabela 1: Bistvene karakteristike sintranih delov iz različnih praškov /6/

| | DM 50 | DM 20 | DS 50 | DS 20 |
|---|----------|----------|-------------------|----------|
| Dosegljiva natančnost izdelka (μm) | ± 80 | ± 50 | ± 100 | ± 50 |
| Minimalna debelina stene (mm) | 0,7 | 0,6 | 0,9 | 0,7 |
| Poroznost v izdelku (min. %) | 20 | 8 | 5 | 2 |
| Natezna trdnost (MPa) | 200 | 400 | 500 | 600 |
| Trdota (HB) | 90 | 110 | 200 | 220 |
| Hrapavost izdelane površine R_a (μm) | 14 | 9 | 18 | 10 |
| Hrapavost po peskanju R_a (μm) | 5 | 3 | 7 | 4 |
| Hrapavost po poliranju R_z (μm) | | | < 1 μm | |
| Koeficient topotne razteznosti ($10^{-6}/\text{K}$) | 25 | 18 | 18 | 9 |
| Topotna prevodnost pri 25 °C [W/(m · K)] | 15 | 25 | 25 | 13 |
| Maksimalna delovna temperatura (°C) | 400 | 400 | 800 | 800 |

kasnejšo termično obdelavo pa izžgemo vezivo in prah povežemo v trdni kovinski izdelek. Drug postopek, razvit pri EOS, pa se imenuje neposredno lasersko sintranje kovinskih prahov (**DMLS - Direct Metal Laser Sintering**). V tem primeru laser neposredno tali kovinski prah in s tem oblikuje izdelek ali vložek orodja, kasnejša termična obdelava ni potrebna. Naprava EOSINT M 250 Extended (slika 1), ki od septembra 2002 že deluje v okviru RTCZ, je iz zadnje generacije naprav nemškega proizvajalca EOS GmbH /5/.

Sedaj je možno uporabljati dva različna materiala, osnovni sta bron (DirectMetal) in jeklo (DirectSteel), granulacije pa 50 μm in 20 μm . Izberi prah je odvisna od izdelovalnih zahtev orodij, s tem da vrsta prahu izrazito vpliva ceno izdelka. Če sintranja namreč ne določa le velikost izdelka, ampak tudi hitrosti sintranja (med 2 in 15 mm^3/s), ki pa je odvisna od kompleksnosti oblike izdelka in od granulacije prahu (pri finem prahu je debelina sintranega sloja 20 μm , pri grobem pa 50 μm). Nekatere bistvene karakteristike sintranih izdelkov so prikazane v tabeli 1/6/.

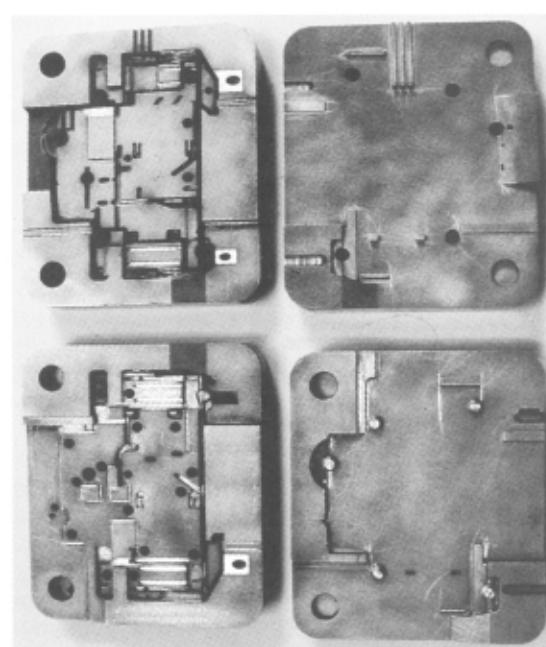
Izdelki, ki jih je možno izdelati s tem strojem, so lahko do velikosti 250 mm x 250 mm x 185 mm, zato je treba večja orodja izdelati po delih in jih kasneje sestaviti. Stroj neposredno uporablja model v .stl-formatu, narejen v katerem koli CAD-programu, ustrezna programska podpora pa ga pretvori v .sli-format. Model je tu razrezan na rezine za 2D-krmiljenje laserskega žarka. S tem ni potrebnega dodatnega NC programiranja strojev (znatni prihranki časa izdelave orodja).

Sintrana orodja, ki so izdelana s finejšim prahom, je možno uporabiti brez kasnejših obdelav, saj so odmiki manjši od 50 μm , hrapavost površine pa dosega $R_a = 10 \mu\text{m}$. V primeru zahtev po bolj gladki površini pa orodje še peskamo (utrditev površine in doseganje hrapavosti $R_a = 4 \mu\text{m}$) ali pa po peskanju tudi poliramo. Poliranje je vsekakor potrebno pri izdelavi orodja za brizganje duroplastov, saj mora biti zaradi večje adhezije površina bolj gladka ($R_a = 1 \mu\text{m}$). Takšna orodja so obstojna tudi do sto tisoč brizganj plastičnih izdelkov, vendar je obstojnost orodja odvisna od abrazivnih lastnosti brizganega materiala (npr. pri vsebnosti steklenih vlaken se obraba poveča na vogalih in površinah z večjimi pretoki taline). Za tlačno litje barvnih kovin so za sedaj sintrana orodja primerna za poskusna brizganja (približno do tisoč izdelkov).

Bistvene možnosti, ki jih omogoča postopek DMLS, je tudi možnost hitrega nadomeščanja obrabljenih delov orodja s sintranimi vložki (glede na to, da imamo celotno orodje že modelirano). V tem primeru obliko vložka izrežemo iz CAD-modela, posintramo in dodatno obdelamo. Takšno kombinirano orodje je po kakovosti enako ali boljše od osnovnega orodja, časi izdelave so bistveno kraši kot pri klasičnih orodjarskih postopkih. Obstojnost orodij pa se še znatno poveča, če jih prevlečemo s trdimi površinskimi nanosi, kot so TiAlN, CrN itd. /7/.

4 Praktični primeri izdelave oblikovnih vložkov orodij

Prostori RTCZ za hitro prototipiranje (naprava za lasersko sintranje kovinskih prahov) so poleg prostorov ETI-Orodjarne, Izlake. Najpomembnejši razlog pri odločitvi za to lokacijo je bil, da smo žeeli združiti orodjarska znanja in potrebe obstoječe orodjarne, prvi projekti so bili tudi zato skupni. Na sliki 2 so prikazani oblikovni vložki za odklopnik ETIMAT 6 (podrobnejše v /8/).



Slika 2: Praktični primer oblikovnih vložkov za brizganje varovalk /8/

Vsi sintrani oblikovni vložki orodja so bili izdelani v pričakovanem roku, in sicer v štirih dneh, skupaj z izdelavo programa in pripravo stroja. Po klasičnem postopku so za primerljivi izdelek potrebovali 520 ur. Upoštevana je bila konstrukcija elektrod, izdelava elektrod in erodiranje. Cena izdelave sintranih oblikovnih vložkov (slika 2) je 5600 evrov, cena oblikovnih vložkov, izdelanih po klasičnem postopku, pa 11700 evrov.

Časovno in cenovno je v tem primeru izdelava oblikovnih vložkov po postopku DMLS popolnoma upravičena. Poleg dobrih lastnosti sintrancev pa je treba omeniti tudi slabosti. To je manjša obstojnost in trdnost orodja, predvsem pa večja hrapavost površin (hrapavost po peskanju $R_a = (3-4) \mu\text{m}$ v nekaterih primerih ne ustreza). Predvsem v ozkih in globokih utorih orodja je potrebna ročna ali strojna dodelava površin, saj tam lahko pričakujemo težave pri snemanju brizganih izdelkov iz orodij. Za izboljšanje kakovosti površine je predvidena tudi uporaba različnih površinskih nanosov (kemično nikljanje). S tem želimo povečati obstojnost orodij proti obrabi, hkrati pa zmanjšati hrapavost površin. Prve preizkuse s površinskimi zaščitami so že opravljeni, rezultati so spodbudni, vendar pa preskusi orodji še niso končani.

Podobna primerjava je narejena tudi za izdelavo **prototipnega orodja za AUDI** (natančneje v /9/). Prikazani podatki veljajo za dve orodji (slika 3). Po tehnoškem normiranju bi za izdelavo vložkov potrebovali za prvo orodje 458 ur, za drugo pa 492 ur, poleg tega pa še 250 ur za konstrukcijo delov in elektrod. Za obe orodji je to **1200 ur oziroma 30.000 evrov**. Isti deli so bili sintrani na dveh ploščah po **210 ur**, dodatno ročno delo in končna obdelava pa je bila **180 ur oziroma 22.860 evrov**.

Razlika v ceni ni izrazito velika, vendar je prevladala odločitev za sintrano varianto, saj je bila v tem primeru zaradi kratkih časovnih rokov za izdelavo orodij to edina možnost. Čas je posebno pri izdelavi prototipnih orodij pogosto pomembnejši argument kot pa stroški.

5 SKLEP

V mnogih podjetjih raziskave in razvoj še vedno obravnavajo kot podporni proces v celotni verigi dodačanja vrednosti. Ze večkrat ponavljana dejstva, ki izvirajo iz današnjih konkurenčnih okolij, pa so, da je uspeh na trgu odvisen od povezanih dejavnikov inovativnosti, kakovosti in časa vstopa na trg. To pa pomeni, da postaja inovativnost in hitrost razvoja izdelkov celo pomembnejša od učinkovitosti pri vsakodnevnih ope-

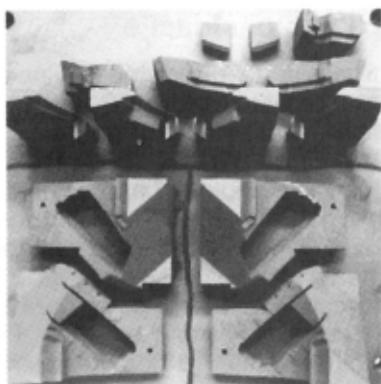
rativnih procesih v proizvodnji. To še posebno velja za podjetja, kjer se velik del stroškov pojavi v fazi razvoja, zato se vse več pozornosti namenja uspešnosti in učinkovitosti procesov raziskav in razvoja novih izdelkov.

Ministrstvo za gospodarstvo RS v enem od mehanizmov za spodbujanje konkurenčnosti in tehnoškega razvoja podpira tudi ustanavljanje tehnoških centrov. Glede na to, da zasavska industrija v stopnji tehnoškega razvoja močno zaostaja za slovenskim povprečjem, je bil za podporo raziskovalno-razvojne dejavnosti zasavskim podjetjem leta 2001, skladno s pravilnikom o infrastrukturnih razvojnih centrih, ustanovljen tudi **Regionalni tehnoški center Zasavje – RTCZ**. Zato je v programu dela RTCZ kot najpomembnejši prednostni cilj postavljen v smeri ustvarjanja razmer za nastajanje tehnoških inovacij in vpeljavo novih tehologij v zasavsko industrijo.

V okviru teh aktivnosti je bila v septembru 2002 nameščena oprema za neposredno lasersko sintranje kovinskih prahov (DMLS), ki ni samo prva te vrste v Sloveniji, ampak tudi v prostoru pridruženih članic EU. Neposredno lasersko sintranje kovinskih prahov je danes že znan in osvojen postopek za hitro izdelavo kovinskih prototipov in orodij za brizganje plastičnih materialov v manjših serijah. Z razvojem novih kovinskih prahov in s tem izboljšane mehanske lastnosti sintranih izdelkov in z doseganjem večje oblikovne natančnosti pa se uporabnost postopka širi tudi na področje neposredne izdelave kompleksnih funkcionalnih prototipov in zahetnih orodij za brizganje barvnih kovin.

6 Literatura

- /1/ J. A. Jordan, J. Michel: Next Generation Manufacturing, Methods and Techniques, John Wiley & Sons, 2000
- /2/ P. K. Wright: 21-st century Manufacturing, Prentice Hall, 2001
- /3/ S. Dolinšek: Pomen novih tehologij za skrajšanje časov in stroškov razvoja izdelkov, prva strokovna konferenca RTCZ, Izlake, 2002
- /4/ S. Dolinšek: Uporaba novih tehologij občutno skrajša čas do vstopa izdelka na trg: hitra izdelava prototipov in orodij. Teh (Trzin), 1 (2002) 2, 39-41.
- /5/ EOS, www.eos-gmbh.de
- /6/ S. Syrjala: DMLS for injection moulding and die casting applications, Proceedings of special EuroMold event, Frankfurt, 2002
- /7/ S. Dolinšek, D. Lamovšek, M. Dolinšek: Možnosti uporabe tehologije DMLS za slovenske orodjarne, posvetovanje Orodjarstvo, Portorož, 2002
- /8/ M. Dolinšek: Neposredno lasersko sintranje kovin – predstavitev postopka in možnosti uporabe, prva strokovna konferenca RTCZ, Izlake, 2002
- /9/ J. Berlec: Nove tehologije v orodjarstvu – stanje in potrebe slovenskih orodjarn, prva strokovna konferenca RTCZ, Izlake, 2002



Slika 3. Primer sintranih vložkov za orodje AUDI /9/



TEORIJA RASTI KOVINSKIH OKSIDNIH PLASTI

Uroš Cvelbar^a, Miran Mozetič^a, Miha Čekada^b

^aInštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

^bInstitut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Theory of the metal oxide growth

ABSTRACT

The article deals with growth of metal oxides and general oxidation theory. According to the theory there are three types: linear, logarithmic and parabolic. The ideal case is the parabolic growth, were the growing oxide layer is compact without any micro- or macrocracks and thicker than 10 nm. This growth model can be easily described by diffusion that explains also the Wagner oxidation model. A more sophisticated model includes also the temperature dependence. Similar results for parabolic growth come from the diffusion on grain boundaries. Results of linear or logarithmic growth are presented, but the real case is actually the combination of all three models, depending on different parameters. The oxidation is very useful in modern industry that is why some new examples are presented.

POVZETEK

Članek obravnava rast kovinskih oksidnih plasti in splošno teorijo oksidacije. Glede na tip oksidacije oz. oksidno plast, ki nastaja pri njej, delimo rast oksidnih plasti na tri vrste: linearno, logaritemsko in parabolično rast. V idealnem primeru, ko je nastala oksidna plast debelejša od 10 nm in kompaktna ter brez mikro- ali makrorazpok, velja parabolična rast. To rast plasti najpreprosteje opišemo z enostavnim difuzijskim modelom, pojasni pa jo tudi Wagnerjev model oksidacije. Pri tem je podana tudi povezava s temperaturo. Podobno rešitev rasti dobimo tudi za difuzijo po meji zrn. Prikazana je tudi linearna in logaritemska oksidacija. V primeru realnega primera gre največkrat za kombinacije vseh teh rasti z različnimi parametri. Podani pa so tudi nekateri novejši primeri iz praktične uporabe rasti oksidacije.

1 UVOD

Nezaščitene površine kovin reagirajo s plini iz okolice. Pravimo, da korodirajo. Hitrost korozjske reakcije je odvisna od vrste trdnine in plina, temperature in tlaka, hrapavosti ter kristaliničnosti površine. Korozija vključuje tudi oksidacijo, ki je v splošnem izraz za odvzemanje elektronov. V tem smislu obstaja mnogo oksidantov. V našem primeru pa bo oksidacija pomenila spajanje s kisikom.

Obstojnost kovin v danih okoliščinah je zelo pomembna in je predmet številnih raziskav. Če želimo oksidacijo preprečiti ali kontrolirano izvajati, moramo najprej ugotoviti, zakaj in kako poteka. Številni oksidni sistemi še niso dovolj obdelani, da bi poznali povezave med parametri. Eden od vzrokov je ta, da je pri oksidaciji parametrov zelo veliko. Drugi razlog pa zadeva eksperimentalni del. Če želimo priti do sistematičnih rezultatov, moramo imeti dobro določene eksperimentalne razmere in moramo dobro poznati lastnosti preskusnih vzorcev.

Pri oksidaciji kovine opazujemo neposredno spajanje s kisikom le na začetku. Potem na površini nastane oksidna plast, ki loči kovino od kisika. Kako poteka nadaljnja oksidacija, je odvisno od lastnosti oksidne plasti. Ta je lahko gosta in neporozna in je ovira za potek oksidacije. Oksidacija se v tem primeru upočasni. Oksid pa je lahko tudi porozen in ne ovira nadaljnje hitre oksidacije. Oksidacija na oksidni plasti,

ki raste, poteka z difuzijo ionov in elektronov preko plasti ali napak v njeni kristalni strukturi. Tako je za razumevanje rasti oksidne plasti potrebno dobro poznanje difuzije.

Oksidacijo pogosto preučujemo na tankih kovinskih plasti. Delno zaradi tega, ker s tankimi kovinskimi prevlekami prekrivamo najrazličnejše površine, delno pa zato, ker ima preučevanje oksidacije na tankih plasti nekatere prednosti pred masivnimi kovinskimi vzorci. Ena takih prednosti je, da rast oksidnih plasti spremljamo tako, da merimo njeno upornost. Metoda je preprosta in poceni. Za analizo takih plasti je zelo primerna tudi Augerova elektronska spektroskopija (AES). Metoda temelji na spektroskopiji Augerovih elektronov, ki jih emitira trdna snov ob vzbujanju z različnimi delci, največkrat elektroni. Ker je izstopna globina Augerovih elektronov le okoli 1 nm, lahko s to metodo zelo natančno določimo sestavo vzorca trdne snovi prav na površini. Če želimo določiti sestavo v plasti, ki je debelejša od izstopne globine Augerovih elektronov, si pomagamo z ionskim jedkanjem. Najprej izmerimo sestavo v zgornji plasti (reda velikosti 1 nm), potem vzorec jedkamo, izmerimo sestavo in tako naprej. Tako dobimo sestavo vzorca v debelejši plasti. Metoda AES natančno (na okoli 1 nm) pove o sestavi vzorca, ni pa posebej občutljiva na kemično stanje elementov v tanki plasti. Kemično stanje (npr. razlikovanje med različnimi vrstami oksidov) nam da metoda XPS oziroma ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Tudi v tem primeru je metoda izjemno površinsko občutljiva (prav tako kot AES). Tudi pri tej metodi si pomagamo z jedkanjem, vendar se je potrebno zavedati, da lahkoioni spremenijo prvotno kemično stanje elementov.

Za določanje kemičnih stanj elementov v nekoliko debelejših plasti je odlična metoda EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) v načinu TEY (Total Electron Yield). Preiskovalna globina je v tem primeru 10 nm do 100 nm. Oksidne plasti, debele 100 nm – 1000 nm, dobro karakteriziramo z EXAFS-luminiscenco, še debelejše (1 µm - 10 µm) pa z EXAFS-absorpcijo.

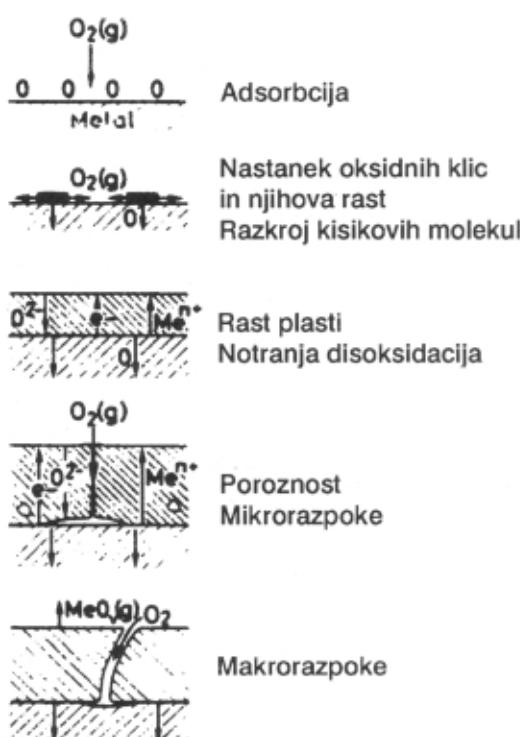
2 Teorija oksidacije

Gonilna sila za oksidacijo kovine s plinom je sprememba proste entalpije $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ki jo dobimo kot razliko tvorbenih prostih entalpij reaktantov in produktov. Če je $\Delta G < 0$, oksidacija poteka spontano, oksid pa je obstojen. V nasprotnem primeru ($\Delta G > 0$) do oksidacije v termodinamsko ravnovesnih sistemih ne pride, morebiten oksid pa se spontano reducira v kovino. V vmesnem primeru ($\Delta G = 0$) je sistem v ravnovesju. Vse to velja za termodinamsko ravnovesne ali kvaziravnovesne sisteme. Pri neravnovesnih sistemih pa ta teorija odpove. Izjemno neravnovesno stanje je kisikova plazma. S plazmo zlahka tvorimo nestabilne okside, npr. PtO, AgO, AuO.

Oksidacija kovine (nitrida, karbida,..) se začne z adsorpcijo kisikovih molekul na površino. Najprej se oksid tvori na energijsko ugodnih mestih, kot so napake na površini. Oksidni otočki se širijo, dokler ne prekrijejo celotne površine. Nastane oksidna plast, ki onemogoča neposredni stik med kovino in kisikom (slika 1).

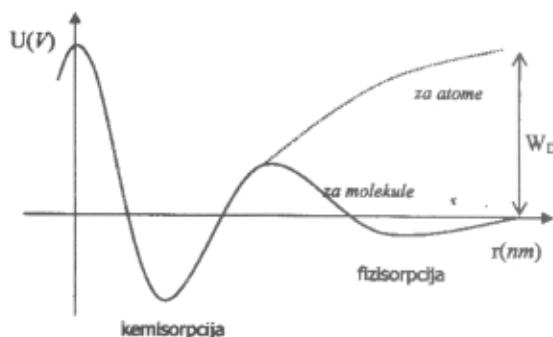
V vakuumski tehniki ozioroma fiziki pa oksidacijo obravnavamo malo drugače. Na sliki 2 je prikazan značilen potencial kovina-oksida. Ničla potenciala velja za molekulo O_2 z energijo enako nič daleč od površine. Molekula O_2 , ki se približuje atomsko čisti površini kovine, najprej čuti šibak (Van der Waalsov) privlačni potencial (fizisorpcija) in se v ta potencial ujame, presežek energije pa odda trdni snovi v obliki fononskih ekscitacij. Ker je globina potencialne Jame za fizisorpcijo majhna (reda 0,01 eV) lahko molekula O_2 to jamo zaradi statističnih fluktuacij zapusti (se desorbira). Molekula kisika, ki je bolj »vroča« (ali zaradi temperature ali zaradi tega, ker je v višjem vibracijskem stanju) se lahko tudi disociativno kemisobira. V tem primeru premaga potencialno pregrado med fizisorpcijo in kemisorpcijo. Atomi se adsorbirajo v globoki jami kemisorpcije in ostanejo tam čvrsto vezani. Presežek energije spet prevzame trdna snov v obliki fononskih ekscitacij.

Če se vrnemo h klasičnemu opisu oksidacije, je nadaljnji potek odvisen od t. i. Pilling-Bedworthovega razmerja (PBR). Definirano je kot kvocient volumnov enega mola oksidne plasti in ustreznega števila molov



Slika 1: Shematično prikazan postopek oksidacije kovine. Najprej imamo adsorpcijo kisikovih molekul na površino kovine, ki se na njej razgrajujejo in prične se oksidacija ter rast oksida.

Pri rasti se pojavljajo različni defekti, kot so poroznost, mikrorazpoke in makrorazpoke, ki so odvisni od kvalitete nastale plasti oksida [3].



Slika 2: Potencial molekule O_2 (ravna črta) in potencial samo enega atoma O (črtkana črta). Potencial molekule je kombinacija fizisorpcij-skega in kemisorpcij-skega potenciala pri disociativni adsorpciji O_2 na kovinah.

neoksidirane plasti. Pove nam torej nekaj o kvaliteti nastalega oksida. Če oksidacijsko reakcijo kovine M zapišemo kot:



potem o tem, ali bo nastali oksid porozen ali ne, odloča PBR, ki je razmerje med volumnom nastalega oksida V_{MaOb} in volumnom za nastanek tega oksida porabljeni kovine V_{aM} :

$$PBR = \frac{V_{MaOb}}{V_{aM}} = \frac{M_{MaOb}}{aM_M} \frac{\rho_M}{\rho_{MaOb}}$$

Pri tem je M kilomolska masa, ρ pa ustrezna gostota. Če je $PBR < 1$, se v oksidni plasti pojavijo natezne napetosti. Če so te napetosti prevelike, torej če je PBR dosti manjše od 1, nastanejo v plasti razroke, ki ponovno omogočijo direkten stik neoksidirane plasti s kisikom. Če je $PBR > 1$, pride v oksidni plasti do tlačnih napetosti, ki jih tanka plast laže prenese. Nastala oksidna plast bo torej ostala nepoškodovana in zaščitila spodaj ležečo kovino pred nadaljnjo oksidacijo. Seveda je ne bo popolnoma ustavila, saj bo oksidacija potekala naprej z difuzijo, kar pa je bistveno počasnejše. Toda če je PBR preveliko oz. veliko večje od ena, postanejo tlačne obremenitve prevelike in povzročijo nastanek razpok ter mehurčkov, oksidna plast se začne luščiti [1].

Če obstaja direkten stik med neoksidirano plastjo in kisikom, raste oksidna plast linearno s časom. Kot rečeno, se to zgodi, če je Pilling-Bedworthovo razmerje manjše od 1 ali veliko večje od 1. Če med kovinsko plastjo in kisikom ni direktnega stika, gre za difuzijski proces in oksidacija poteka parabolično s časom. Poleg linearne in parabolične rasti oksidne plasti obstaja še več manj pogostih mehanizmov, pri čemer sta pomembna dva. Prvi je preskok iz paraboličnega v linearni način (breakaway oxidation), do katerega pride, ko se zaradi naraščajoče debeline oksidne plasti povečajo notranje napetosti do te mere, da prične plast pokati. To se zgodi tedaj, ko je PBR okoli 2. Drugi pomemben mehanizem je upočasnjevanje parabolične rasti. Nastanek votlin v plasti ali nastanek razpok, ki ležijo vzporedno s podlago, ovira difuzijo kationov

oz. anionov skozi oksidno plast in s tem zavira oksidacijo. Podoben efekt ima tudi tvorba zmesi oksidov.

3 Teorija rasti

Oksidacija čiste kovine je najenostavnnejši primer oksidacije. Reakcija:

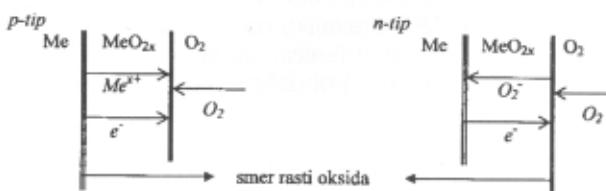


je v resnici proces več reakcij:

- adsorpcije kisika na kovino: $O_2(g) \rightarrow O_2(\text{ads})$
- disociacije kisika: $O_2(\text{ads}) \rightarrow O + O$
- ionizacije kovinskih atomov: $M \rightarrow M^{x+} + xe^-$
- transporta elektronov od meje kovina/oksid do meje oksid/kisik
- ionizacije kisikovih atomov: $O + e^- \rightarrow O^-$
- transporta ionov kovine od meje kovina/oksid do meje oksid/kisik ali transporta ionov kisika v nasprotni smeri
- tvorbe oksida: $M^{x+} + xO_2^- \rightarrow MO_{2x}$.

Pri nekaterih oksidacijah imamo še dodatne reakcije, npr. pri oksidaciji nitrida imamo še razgradnjo nitrida, difuzijo dušika proti površini, tvorbo molekule dušika in desorpcijo molekule v okolje.

Kovinski oksidi so polprevodniki (razen nekaterih izjem, kot sta npr. Al_2O_3 in TiO_2), rast oksidne plasti pa je odvisna od ionske prevodnosti. Oksidi tipa p (npr. Cu_2O) imajo primanjkljaj kationov (kovinskih atomov). Za ohranitev neutralnosti je v oksidu enako število elektronskih vrzeli. Masni tok so kovinski kationi, ki se premikajo po kationskih vrzelih. Kovinski ioni se gibljejo od meje kovina/oksid proti površini, kjer s kisikom iz zraka tvorijo oksid. Kationske vrzeli se seveda gibljejo v nasprotni smeri. Oksidna plast v oksidu tipa p raste navzven. Razmere v polprevodniku tipa n (npr. ZnO) so obrnjene. Tu imamo primanjkljaj anionov in ionski transport pomeni gibanje kisikovih anionov od površine proti kovini. Oksid nastaja na meji kovina/oksid, tako da oksidna plast pri tipu n raste navznoter.



Slika 3: Slika prikazuje dva različna tipa oksidacije kovine: p-tip (levo) in n-tip (desno).

3.1 Enostaven difuzijski model

Prvi grobi približek za opis oksidacije dobimo, če privzamemo, da je oksidacija difuzijski proces, kjer gradient koncentracije C povzroča masni tok J :

$$J = -D \nabla C \quad (1)$$

Iz kontinuitetne enačbe sledi z eliminacijo toka difuzijska enačba (za naš primer vzemimo enodimensionalno obliko):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Ker se oksidacija začne z adsorpcijo in vezavo kisika na površino, potem pa se širi v notranjost, je robni pogoj $C(0,t) = C_0$. Rešitev difuzijske enačbe (2) je potem:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3)$$

kjer je $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ verjetnostni integral.

Debelino oksidne plasti lahko definiramo kot koren povprečnega kvadrata porazdelitve (3):

$$d = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty x^2 C(x,t) dx}{\int_0^\infty C(x,t) dx}} = \sqrt{\frac{4Dt}{3}} = K\sqrt{t} \quad (4)$$

Debelina oksidne plasti v preprostem difuzijskem modelu torej narašča parabolično s časom.

3.2 Wagnerjeva teorija oksidacije

Wagnerjev model oksidacije upošteva naslednje predpostavke:

- skozi oksid se gibljejo kovinski kationi, kisikovi anioni, elektroni in vrzeli
- ioni potujejo skozi oksid neodvisno od elektronov
- kovina in oksid sta na njuni meji v termodinamskem ravnovesju, isto velja za mejo oksid/kisik
- gonilna sila za oksidacijo je gradient kemijskega potenciala.

V razpravi se še omejimo na monokristal. Ker se gibljivosti posameznih delcev razlikujejo, pride že na začetku do ločitve naboja in nastane električno polje, ki preprečuje nadaljnje ločevanje nabojev. Sistem kmalu doseže stacionarno stanje, ko skupni električni tok preneha.

Gostota toka i-tih delcev je sorazmerna gradientu koncentracije:

$$j_{i_1} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

pri čemer velja za difuzijsko konstanto Einsteinova relacija:

$$D_i = \frac{k_B T v_i}{z_i e_0} \quad (6)$$

Kjer je T temperatura, k_B Boltzmanova konstanta, v_i gibljivost delcev i in $z_i e_0$ njihov naboj, kjer je e_0 osnovni naboj. Kemijski potencial i-tih delcev (specifična prosta entalpija) je odvisen od njihove koncentracije:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i \quad (7)$$

Gostota toka i-tih delcev je potem:

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (8)$$

ki je le bolj prikladna oblika izraza (5); gibljivost smo nadomestili s prevodnostjo $\sigma_i = v_i c_i z_i e_0$. Poleg gostote toka zaradi gradienta kemiskskega potenciala je treba zapisati še gostoto toka zaradi gradienta električnega potenciala:

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \frac{d\Phi}{dx} \quad (9)$$

Celotna gostota toka delcev i je vsota tokov (5) in (9) in je enaka:

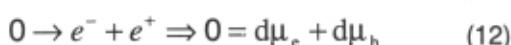
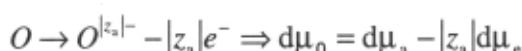
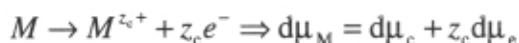
$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \quad (10)$$

Integral izraza v oklepaju imenujemo elektrokemijski potencial.

Treba je še zapisati gostoto električnega toka $I_i = z_i e_0 j_i$ za vse štiri delce: katione (c), anione (a), elektrone (e) in vrzeli (h). Za lažje delo definiramo še transportno število t_i ($\sigma_i = \sigma t_i$):

$$\begin{aligned} I_c &= -\frac{\sigma t_c}{z_c e_0} \left(\frac{d\mu_c}{dx} + z_c e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_a &= -\frac{\sigma t_a}{|z_a| e_0} \left(\frac{d\mu_a}{dx} - |z_a| e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_e &= -\frac{\sigma t_e}{e_0} \left(\frac{d\mu_e}{dx} - e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_h &= -\frac{\sigma t_h}{e_0} \left(\frac{d\mu_{hc}}{dx} + e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Kot že rečeno, mora biti celoten električni tok oz. vsota vseh tokov enaka nič ($\sum I_i = 0$). Za naslednje tri ravnotežne reakcije: ionizacija kovine, ionizacija kisika in nastanek para elektron/vrzeli, veljajo naslednje zveze med kemijskimi potenciali:



Upoštevati je potrebno še Gibbs-Duhemovo identiteto $-SdT + Vdp - \sum m_i d\mu_i = 0$, ki je totalni diferencial relacije $G - \sum m_i d\mu_i = 0$. Za naš primer ($dT = 0$, $dp = 0$) velja:

$$c_c d\mu_c + c_a d\mu_a = 0 \quad (13)$$

Upoštevati moramo še, da je plast električno nevtralna:

$$z_c c_c = |z_a| c_a \quad (14)$$

Če iz enačb (11-14) izločimo kemiske potenciale delcev in električni potencial, dobimo enačbo za gostoto električnega toka ionov:

$$I_{ion} = I_c + I_a = \frac{\sigma}{|z_a| e_0} t_{ion} t_{el} \frac{d\mu_0}{dx} \quad (15)$$

kjer smo definirali ionsko ($t_{ion} = t_c + t_a$) in elektronsko ($t_{el} = t_e + t_h$) transportno število. Naboj, ki ga delci »prinesejo« v molekulo M_aO_b , je enak $b|z_a| e_0 = az_c e_0$. Število molekul oksida na enoto površine (n), ki nastane na časovno enoto, je kar enako gostoti številskega toka ionov:

$$\frac{dn}{dt} = j_{ion} = \frac{I_{ion}}{b|z_a| e_0} = \frac{\sigma}{b(z_a e_0)^2} t_{ion} t_{el} \frac{d\mu_0}{dx} \quad (16)$$

Do tu je izpeljava govorila le na splošno o kationih in anionih. Ker gre pri oksidaciji za relacijo med kovino in kisikom, kisikov ion pa ima naboj 2-, je naboj aniona $|z_a|=2$. Za kisik velja še zveza $d\mu_O = d\mu_{O2}/2$. Če še izrazimo kemijski potencial kisika z delnim tlakom kisika kot v enačbi (7) $d\mu_{O2} = k_B T d \ln p_{O2}$, dobimo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\sigma}{8be_0^2} t_{ion} t_{el} k_B T \frac{d \ln p_{O2}}{dx} \quad (17)$$

Če enačbo integriramo po koordinati in po delnem tlaku kisika po celotni globini oksidne plasti, dobimo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \frac{k_B T}{8be_0^2} \int_{p_1}^{p_2} \sigma t_{ion} t_{el} d \ln p_{O2} \quad (18)$$

kjer je Δx debelina oksidne plasti, p_1 in p_2 pa sta delna tlaka kisika na meji kovina/oksid in oksid/kisik.

Če nadomestimo število molekul nastalega oksida n z debelino oksidne plasti x , lahko enačbo (18) integriramo po času. S tem pa dobimo parabolično odvisnost:

$$x^2 = kt + C \quad (19)$$

Pomembna ugotovitev je, da nam Wagnerjeva teorija potrdi parabolično odvisnost, ki jo dobimo že z enostavnim difuzijskim približkom.

Če je material polikristaliničen, se vrednosti transportnih konstant, kot sta gibljivost in prevodnost, na mejah kristalnih zrn razlikujejo od vrednosti za monokristal. Zaradi večjega števila ionskih praznin je ionska prevodnost večja, kvalitativno pa razlike ni.

3.3 Arrheniusov diagram

Kot smo že omenili, so v polprevodniku tipa p nosilci ionskega toka kovinski kationi. Ker je difuzija termično aktiviran proces, je konstanta parabolične oksidacije iz enačbe (19) eksponentno odvisna od temperature, kar potrjujejo tudi eksperimenti /3/:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (20)$$

Tu je E_a aktivacijska energija za difuzijo kationov (višina potencialne pregrade na difuzijski poti), k_0 pa povezujemo s številom difuzijskih poti, ki omogočajo oksidacijo. Eksponentni del nam pove verjetnost, da ima kation energijo, višjo od potencialne pregrade. V polprevodniku tipa n velja enaka zveza za anione.

V Arrheniusovem diagramu, ki kaže logaritem konstante parabolične oksidacije v odvisnosti od inverzne temperature, določa naklon dobljene premice kar aktivacijsko energijo za difuzijo. Seveda moramo imeti meritvi pri vsaj dveh različnih temperaturah.

3.4 Linearni in logaritemski potek oksidacije

Že na začetku smo omenili, da poleg paraboličnega zakona rasti plasti poznamo tudi linearni in logaritemski zakon rasti. V praksi lahko nastaja oksid na kovini na več načinov, ki med oksidacijo v zaporedju prehajajo drug v drugega. Nastajanje oksida opisemo s tem, da povemo, kako narašča debelina oksidne plasti ali pa masa vzorca s časom. Seveda je tak opis mogoč le, če ne nastajajo hlapljivi oksidi.

Linearni zakon oksidacije rasti je v nasprotju z že omenjenim paraboličnim zakonom, ki izraža difuzijsko kontroliran proces, pri katerem difuzija ionov skozi oksidno plast upočasni oksidacijo. Z debelino plasti narašča difuzijska razdalja, oksidna plast zaščiti kovino in oksidacijska hitrost se zmanjša. Pri linearinem zakonu, kjer je PBR manj od ena, nastaja porozna oksidna plast, ki poka. Dostop kisika do površine zaradi tega ni omejen, zato se oksidacijska hitrost s časom ne zmanjšuje. Hitrost rasti oksida je v tem primeru določena s hitrostjo reakcije med kovino in kisikom v danih razmerah. To zapišemo kot:

$$\frac{dx}{dt} = k_L \quad \text{oz. } x = k_L t \quad (21)$$

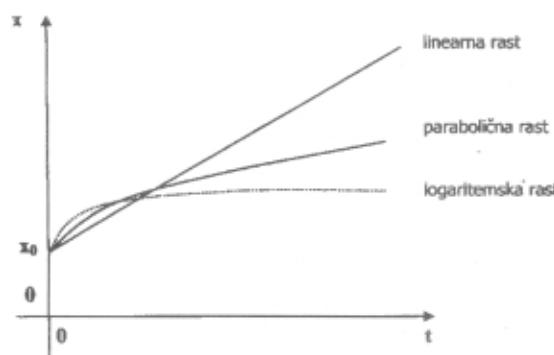
pri čemer je t čas oksidacije, k_L pa linearna konstanta hitrosti oksidacije.

V začetnih fazah oksidacije ne opazimo paraboličnega zakona oksidacije, temveč logaritemskega. Med kisikovimi anioni na površini oksida in med kovinskimi kationi na površini kovine se vzpostavi električno polje (reda velikosti 1 V), ki je učinkovito, dokler debelina oksida ne preseže 10 nm. Zaradi polja kationi in anioni

zapustijo svoja mesta in hitro difundirajo skozi plast (model Cabrera-Mott). Hitrost prenosa elektronov skozi oksidno plast določa hitrost difuzije in tudi oksidacije. Oksidacijo ponazarja enačba:

$$x = k_e \ln(at + 1) \quad (22)$$

Včasih se med samo oksidacijo spremeni struktura oksida. Posledica je sprememba zakona rasti oksida ali sprememba oksidacijske hitrosti. Če oksid izmenično ohlajamo in segrevamo, pride do pokanja in posledica je linearna rast. Pokanje pa je posledica tega, da je temperaturni razteznostni koeficient kovine navadno precej večji od temperaturnega koeficiente oksida.



Slika 4: Trije tipi rasti oksidnih plasti. Logaritemski kinematika se večinoma nanaša na tanke oksidne plasti pri nizkih temperaturah in pomenu le majhen prispevek k zaščiti pred korozijo. Graf prikazuje odvisnost rasti debeline oksidne plasti $x_{ox}(t)$ od časa t .

4 Praktična uporaba

Rast oksidnih plasti je postala v zadnjih letih zelo pomembna v industriji ravnih zaslonov, kjer želimo doseči lahke, nizkonapetostne, energijsko učinkovite zaslone, kot so OLED (organic light-emitting displays). Pri teh zaslonih namreč potrebujemo prozorne prevodne oksidne anode in trajno vlažnost plastike zaradi vakuumsko nanesenih molekul. Vlažnost je učinkovito rešena z Battelle-Barixerovo pregrado za vлагo, oksidna plast pa je za zagotavljanje pravilne stehiometrije tanke plasti z visoko prevodnostjo in prosojnostjo, nanesena pri visokih temperaturah podlage. Take lastnosti oksidnega filma zagotavlja indij-kositrov oksid (ITO) pri sobni temperaturi na polietilen teretalatni podlagi z uporabo naprševanja iz tarče ITO v argonovi plazmi z nizko koncentracijo kisika, ki zagotavlja nizko upornost in prosojnost v območju vidne svetlobe do 80 %.

Oksidacija je tudi ena izmed primarnih operacij obdelave površin v tehnologiji uporabe silicija. Plast silicijevega oksida se namreč uporablja za pasivizacijo površine silicija, zaščito pred difuzijo in ionsko implantacijo, kot dielektrična plast in vmesna plast med podlago in drugimi materiali, kot so kemični ali biosenzorji. Kot primer uporabe tanke plasti silicijevega dioksida si poglejmo novi tip tranzistorja, iz katerega je sestavljen

novi procesor Intel-a, imenovan Terahertz ali Pentium 4. Arhitektura procesorja teče na multi-teraherčni hitrosti z nizko porabo energije, sami tranzistorji pa so velikosti od 20 nm do 30 nm, torej po velikosti zmanjšani za 30 % do 50 % od starih. Na površini silicija velikosti nohta pride okoli 42 milijonov takih tranzistorjev. Tanka plast silicijevega dioksida je ena od treh novosti pri izdelavi procesorjev. Njena naloga je predvsem preprečevanje toka iz izvira do odtoka, ko je tranzistor izključen. To je problem, ki se je pojavil z zmanjševanjem tranzistorjev. Oksidna plast deluje kot izolator, onemogoča in reducira tok za 100-krat. Dodatna plast povečuje upornost, zato je potrebna višja napetost in posledično večja moč. Ta problem je rešen s stanjšanjem plasti izvira in odtoka, ki zmanjša tudi upornost za 30 % ter daje elektronom večjo gibljivost pri nižji moči. Ker je oksidna plast tanka, je tudi odporna proti alfa delcem iz atmosfere, kar povečuje stabilnost procesorskega delovanja.

Oksidne plasti so zelo uporabne v vakuumistiki, kjer se na primer uporabljajo kot zaščita površine nerjavnega jekla AISI 304L, iz katerega so sestavljeni vakuumski sistemi /4,6,12/. Problem je namreč desorpacija vodika, ki je posledica topnosti vodika v jeklu. V ultravisokovakuumskih sistemih, narejenih iz nerjavnega jekla, namreč vodik prehaja iz jekla v vakuum in s tem omejuje doseg ultravisokega vakuma. Ta pojav so poizkusili omejiti z različnimi prevlekami, toda najučinkovitejši način zaščite so oksidne plasti, ki delujejo kot potencialna pregrada za difuzijo in desorpcojo vodika.

5 SKLEP

Rast oksidnih plasti se je v industriji uveljavila že pred nekaj deset leti, v zadnjem času pa pridobiva na pomenu predvsem pri rasti tankih plasti. S potrebnim tanjšanjem oksidnih plasti se pojavlja tudi potreba po večjem nadzoru same reakcije, kjer želimo dobiti nekaj atomov debele plasti, ki nam rabijo kot izolatorji, dielektrični ali polprevodniki. Za rast takih plasti pa klasične kemijske metode niso več dovolj natančne, zato se povečuje uporaba različnih plazemskih metod oksidacije. Te tehnologije niso pomembne zgolj za rast oksidnih plasti, temveč tudi za selektivno odstranjevanje materialov v nanoindženirstvu. Pri nadzoru rasti oksidnih plasti moramo poleg vseh zunanjih para-

metrov poznavati predvsem teorije rasti oksidnih plasti, ki so bile predstavljene v tem članku.

6 LITERATURA

- /1/ Brubaker G.R., Phipps P.B.: Corrosion Chemistry. Chicago: ACS symposium, 1979
- /2/ Čekada M.: Fizikalne lastnosti Cr-Ta-N tankih plasti. Ljubljana: dipl. delo, 1997
- /3/ Kofstad P.: High temperature corrosion. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1988.
- /4/ Surev S. et al., The metal-oxide interface: growth and structure of thin oxide layers on metal surfaces. JVC-9, Book of abstracts, junij 2002
- /5/ Vehovar L.: Korozija kovin in korozjsko preskušanje. Ljubljana: samozal., 1991
- /6/ Vesel A., Mozetič M., Zalar A.: Oxidation of AISI 304L stainless steel surface with atomic oxygen, Applied Surface Science 9382 (2002), 1-10
- /7/ West A.R.: Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, 1985
- /8/ Bonham C., et all: Controlled deposition of Indium thin oxide on plastic substrates. EMLS, Interfacial Chemistry and Engineering, Annual Report, 2000
- /9/ Korobov V., Leibovitch M., Shapira Y.: Structure and conductance evolution of very thin oxide films. Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 18, 2290-2292
- /10/ Van der Zant H.S.J. et al: Thin-film growth of the change-density-wave oxide Rb_{0.3}MoO₃. Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 26, 3823-3826.
- /11/ Kofstad P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. John Wiley & Sons, 1972
- /12/ Fromm E., Grajewski V., Uchida H.H.: Mechanisms of metal film oxidation in the pressure range 10⁻¹⁰ to 1 bar O₂. Plasma Surface Engineering, Gramisch-Partenkirchen, 1989
- /13/ Hanyi L., Wang F., Shenlong Z., Xia B.: Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered micrograined coating. Surface and Coatings Technology, 63 (1994) 105-114
- /14/ Mukhambetov D. G., Chalaya O. V.: On the mechanism of self-deceleration of the thin oxide film growth. Journal of Vacuum Science & Technology A, 20 (2002) 3, 839-842
- /15/ Ishikawa I.: In-depth concentration profile equation for cations in thin oxide film under the inverse logarithmic growth law of low-temperature oxidation. Thin Solid Films, 282 (1996) 1-2, 117-119
- /16/ Leibbrandt G., Hooders G., Habraken F.: Thin oxide film growth on Fe(100). Physical Review Letters, 68 (1992) 12, 1947-1950
- /17/ Gibson B.C., Williams J.R., Fromhold A.T., Bozack M.J., Neely W.C.: The interaction of atomic oxygen with thin copper-films. Journal of Chemical Physics, 96 (1992) 3, 2318-2323
- /18/ Shul R.J., Pearton S.J.: Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. Heidelberg, Springer-Verlag, 2000
- /19/ Intels Tetrahertz Transistor Architecture, Intel Backgrounder /URL:<http://www.intel.com/research/silicon/>

DIAMANTU PODOBNE OGLJIKOVE (DLC) PLASTI

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

Diamond-like carbon (DLC) films

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is a common name for a metastable form of amorphous carbon with sizable content of sp^3 -bonds. It can contain up to 50 at.% of hydrogen. DLC thin films have some outstanding physical properties, such as high hardness, chemical inertness, low coefficient of friction and very low roughness. DLC films are applied as protective coatings for hard disk drives and for the protection of tools for dry machining, while research on possible applications in various other fields is being conducted.

POVZETEK

Diamantu podoben ogljik (DLC) je skupno ime za metastabilno obliko amorfnega ogljika z znatnim deležem sp^3 -vezi. Lahko vsebuje tudi do 50 at.% vodika. Tanke plasti DLC imajo nekatere izjemne fizikalne lastnosti, kot so visoka trdota, kemijska inertnost, nizek koeficient trenja in zelo nizka hravost. DLC-plasti se uporablja kot zaščitne prevleke za trde diske in za zaščito orodij pri suhi obdelavi, raziskave o potencialni uporabi pa potekajo tudi v mnogo drugih smereh.

1 Uvod

Strokovnjak s področja materialov ob besedi diamant najprej pomisli na njegove izjemne fizikalne lastnosti. To je predvsem najvišja trdota od vseh snovi (≈ 100 GPa), zato se ga široko uporablja kot abraziv. Diamant je polprevodnik s široko energijsko rezo (5,5 eV) in ima med polprevodniki največjo topotorno prevodnost in najmanjši koeficient temperaturnega raztezka. Polikristalni diamant lahko pripravimo tudi v obliki tanke plasti s CVD-postopkom. Prve takšne plasti so izdelali konec osemdesetih let.

V tankoplastnih tehnologijah pa se veliko več uporablja diamantu podoben ogljik (DLC – *diamond-like carbon*). Prve diamantu podobne tanke plasti sta Aisenberg in Chabot naredila že leta 1971 [1] z nanašanjem z ionskim curkom. Danes so DLC-plasti že dobro raziskane in v uporabi v več vejah industrije, še vedno pa na tem področju poteka intenzivno raziskovalno in razvojno delo.

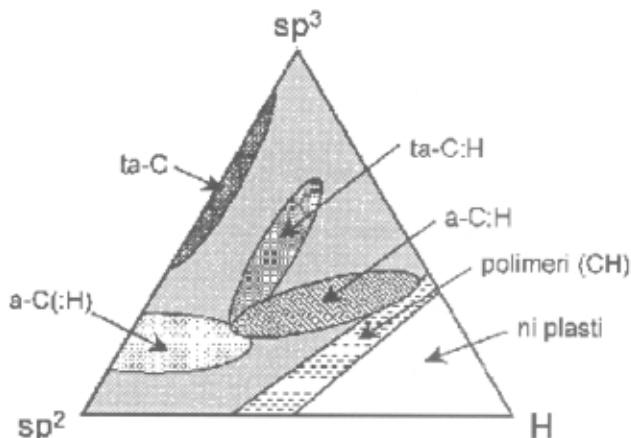
O DLC-plasteh smo v Vakuumistu na kratko že pisali, v sklopu predstavitev supertrdih zaščitnih prevlek [2]. V tem prispevku bomo predstavili kemijske osnove vezi ogljika, pripravo in lastnosti DLC-plasti ter njihovo uporabo.

2 Kemična stanja ogljika

Ogljik ima v osnovnem stanju elektronsko konfiguracijo $[He] 2s^2 2p^2$. Pri tvorbi vezi so energijsko bolj ugodne hibridizacije, kjer pride do preureditve s- in p-orbital. Pri ogljiku obstajajo tri hibridizacije: sp^3 in sp^2 in sp^1 . V konfiguraciji sp^3 so štiri močne s-vezi, kar pomeni pri ogljikovodikih navadno enojno vez (nasičeni ogljikovodiki), v monokristalni elementarni obliki pa diamant. V konfiguraciji sp^2 so le tri močne s-vezi in ena šibka p-vez, kar pri ogljikovodikih ustreza dvojni vezi. Grafit je monokristalni sp^2 -ogljik in je sestavljen iz močno vezanih plasti, ki so med sabo šibko povezane. Konfiguracijo sp^1 omenimo le mimogrede, saj elementarni sp^1 -ogljik ne obstaja, tvori pa trojno vez v ogljikovodikih.

Z izbiro primernih pogojev izdelave lahko pripravimo ogljik s skoraj poljubnim razmerjem $sp^3:sp^2$. Ker ogljikove tanke plasti pogosto izdelujemo v reaktivni atmosferi nižjih ogljikovodikov, se v plast vgradi tudi vodik. Na sliki 1 je koncentracijski trikotnik ternarnega sistema sp^3 -ogljik – sp^2 -ogljik – vodik. Na zgornjem ogljišču je diamant, bodisi v monokristalni ali v polikristalni obliki. Na spodnjem levem ogljišču je grafit, pa tudi nekaj drugih urejenih (fulereni, ogljikove nano-cevke) in amorfnih faz (steklasti ogljik, naparjeni ogljik, saje). Z naprševanjem lahko izdelamo amorfne ogljikove plasti, kjer je večji del vezi v obliki sp^2 , označujemo jih z a-C. Za plasti z večjim deležem sp^3 -vezi se je uveljavilo ime tetraedrični amorfni ogljik (ta-C).

Doslej so bile obravnavane le plasti iz ogljika, brez drugih elementov (na sliki 1 to ustreza levi stranici trikotnika). Če plasti vsebujejo tudi vodik, govorimo o hidrogeniranih plasteh: a-C:H in ta-C:H. Pri višjih deležih vodika dobimo polimere. Skrajna primera sta polietilen – $(CH_2)_n$, čisti sp^3 , in poliacetilen – $(CH)_n$, čisti sp^2 . Pri še višjih deležih vodika, v desnem spodnjem ogljišču, plasti ne nastajajo.



Slika : Koncentracijski trikotnik ternarnega sistema sp^3 -ogljik – sp^2 -ogljik – vodik [3]

Za plasti z večjim deležem sp^3 -vezi, torej v grobem zgornja polovica trikotnika na sliki 1, je uveljavljeno ime diamantu podoben ogljik (DLC – *diamond-like carbon*). Poimenovanje ni enotno opredeljeno, saj ga nekateri definirajo kot »metastabilna oblika ogljika z znatnim deležem sp^3 -vezi« [3], drugi pa kot »hidrogeniran amorfni ogljik z znatnim deležem sp^3 -vezi« [4]. Zapis DLC se pogosto zamenjuje z zapisom »C:H«, ki je dejansko le ena od oblik DLC.

3 Priprava in lastnosti DLC-plasti

Danes je DLC-plasti možno pripraviti z različnimi metodami nanašanja, ki jim je skupno to, da plast kondenzira iz curka, v katerem so ogljikovi ali ogljikovodikovi ioni z energijo okrog 100 eV. Njihova energija se po eni strani porabi za zgostitev snovi, kar povzroči neželene notranje napetosti, po drugi strani

pa se na tak način del sp²-vezi pretvori v sp³-vezi, ki dajejo lastnosti plasti, podobne tistim, ki jih ima diamant. Največji delež sp³-vezi dobimo ravno pri energijah ogljikovih ionov okoli 100 eV.

Za nanos DLC-plasti je v uporabi več metod: nanos z ionskim curkom, naparevanje s katodnim lokom, lasersko naparevanje (PLD), magnetronsko naprševanje in plazemske podprtje kemijsko nanašanje iz parne faze (PECVD). Za laboratorijsko delo se največ uporablja PECVD-postopke v različnih podizvedbah, kjer se kot reaktivni plin uvaja niže ogljikovodike. V industrijski praksi se največ uporablja naprševanje iz grafitnih tarč. Za nanos hidrogeniranih DLC-plasti se v atmosfero uvaja tudi niže ogljikovodike.

Lastnosti DLC so v precejšnji meri podobne lastnostim diamanta, kot so visoka trdota in kemična inertnost. Mehanske, električne in optične lastnosti DLC-plasti so odvisne predvsem od razmerja vezi sp²:sp³. Zato je eno osnovnih vprašanj karakterizacije DLC-plasti ravno razmerje sp²:sp³. V uporabi je več metod za določitev ali vsaj oceno tipa vezi: NMR, meritev odbojnosti rentgenskih žarkov, spektroskopija energijske izgube elektronov (EELS), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS ali ESCA) in IR-spektroskopija. Najprimernejša eksperimentalna metoda za določitev stanja ogljika pa je ramanska spektroskopija. Ramanški spekter diamanta ima vrh pri 1332 cm⁻¹. Monokristalni grafit ima vrh pri 1580 cm⁻¹ (t. i. G-vrh), polikristalni grafit pa še dodatni vrh pri 1350 cm⁻¹ (t. i. D-vrh). Druge oblike ogljika imajo specifične ramanske spekture (slika 2). Karakterizacijo lastnosti DLC-plasti otežuje njihovo amorfno stanje, kar izključuje uporabo nekaterih analitskih tehnik.

Tetraedrični amorfni ogljik (ta-C) se odlikuje po visokem deležu sp³-vezi, ki je povezan z relativno visoko

gostoto (okrog 3 g/cm³), visoko trdoto (>50 GPa) in visokimi notranjimi napetostmi (okrog 10 GPa). Faza nastaja le pri nižjih temperaturah, tj. pod 150–200 °C. Po dodatnem pregrevanju se struktura ohranja, napetosti pa relaksirajo. Če je temperatura pregrevanja previsoka (nad 400 °C), pride do transformacije sp³ → sp², kar je povezano z izgubo značilnih lastnosti DLC-plasti.

V hidrogeniranih plasteh a-C:H je tudi vodik, ki je vezan z sp³-ogljikom. Atomski delež vodika je v obsegu 10–50 % (pri plasteh ta-C:H le do 35 %) in je močno odvisen od pogojev nanosa in vrste plina. Delež vodika vpliva na lastnosti plasti, pri večjih deležih vodika pa imajo plasti že delno polimerni karakter. Vodik stabilizira sp³-vezi, vendar je pri pregrevanju hidrogeniranih plasti še dodatna težava zaradi izgube vodika iz plasti.

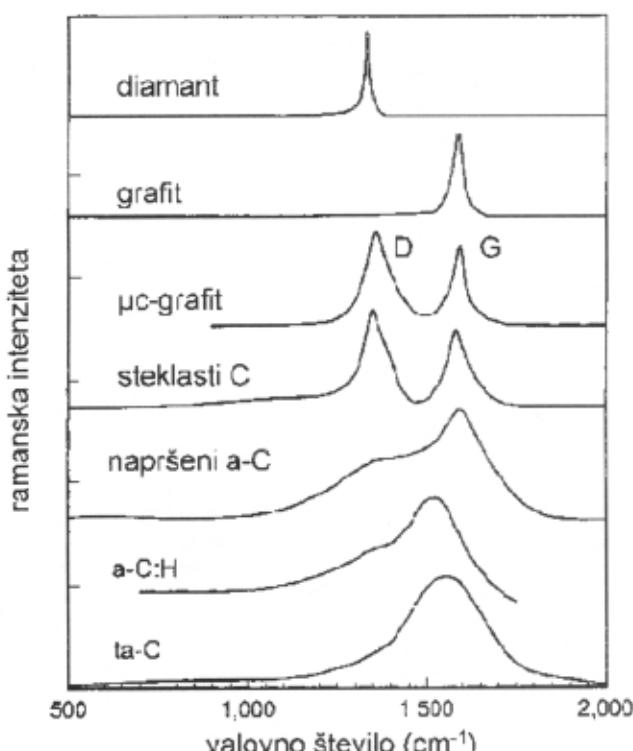
Trdota (večinoma se poroča o nanotrdoti) je močno odvisna od deleža sp³-vezi. Grafit je sploh zelo mehak material in se ga uporablja kot trdo mazivo. Trdota plasti a-C:H ne presegata 15 GPa, medtem ko so plasti ta-C:H mnogo trše (trdota nad 50 GPa). Za trdoto diamanta ponavadi navajajo vrednost 100 GPa.

Z deležem sp³-vezi pa žal naraščajo tudi kompresijske notranje napetosti, ki poslabšajo oprijemljivost plasti na podlage. Zaradi visokih notranjih napetosti je težko pripraviti debele DLC-plasti, ki bi obenem imele zadovoljivo adhezijo. Zadostna debelina (nekaj µm) pa je ključnega pomena za uporabo plasti kot zaščitne prevleke. Za izboljšanje adhezije je v uporabi več načinov. Na podlago lahko najprej nanesemo tanko plast karbidotvorne kovine (npr. W, Cr) ali pa mehke kovine (npr. Al, Cu) in preko nje DLC-plast. Drugi način je nanos večplastne DLC-plasti z različnimi deleži sp³-vezi: sp²-DLC / sp³-DLC / sp²-DLC / sp³-DLC / ... Dejansko gre za menjavanje plasti s pretežno sp²- oz. sp³-vezmi.

Največ pa obeta sočasen nanos DLC in kovine. Ta način se je pokazal kot uspešen pri zmanjšanju notranjih napetosti, ne da bi se s tem zmanjšal delež sp³-vezi [5]. Takšne kompozitne prevleke pogosto označujejo z Me-C:H, kjer je Me izbrana kovina. Objavljenih je bilo že nekaj raziskav prevlek Me-C:H, kjer je atomski delež kovine okrog 10 %, in sicer na osnovi kroma ter titana. Struktura je do neke mere podobna kot v karbidnih trdinah (npr. Co + WC), kjer kovinska matrica zagotavlja živilost, trdi delci pa trdoto, seveda pa je postopek izdelave povsem drugačen. V plasteh Me-C:H pride tudi do nastanka karbidov, ki so v splošnem kemijsko stabilni in imajo odlične mehanske lastnosti tudi pri povišani temperaturi. Prisotnost kovine poveča delež grafitnih vezi, zato so take prevleke v perspektivi uporabne kot samomazivne plasti.

Eden od načinov izdelave kompozitnih prevlek Me-C:H je ta, da pretok nosilnega plina za ogljik (npr. acetilena) tako povečamo, da pride do »zastrupitve« tarče in posledično do razprševanja kovine in ogljika. Tako dobimo kompozitno prevleko, ki jo sestavljajo delci hidrogeniranega ogljika, dispergiranega v kovinski matrici. Lahko pride tudi do plazemske polimerizacije.

Poleg kovin se za zmanjšanje notranjih napetosti dodaja tudi druge elemente, npr. dušik ali kisik. Dušik se dodaja tudi za povečanje poljske emisije in fluora za zmanjšanje koeficienta trenja. Pri dodajanju drugih ele-



Slika 2: Značilni ramanski spektri različnih faz ogljika

mentov je sicer treba biti pazljiv na morebitno poslabšanje drugih lastnosti, pogosto namreč ob zmanjšanju notranjih napetosti pade tudi trdota.

DLC-plasti se odlikujejo po nizkem koeficientu trenja. V posebnih razmerah navajajo vrednosti do 0,007. Precej razlik je med vedenjem ta-C:H in a-C:H, pri zadnjem je tudi izrazita odvisnost koeficienteja trenja od relativne vlažnosti.

4 Uporaba DLC-plasti

DLC-plasti imajo vrsto ugodnih lastnosti, zaradi katerih se uporabljajo (ali se predvideva uporaba) na različnih področjih:

- Ker so amorfni, nimajo kristalnih mej in so zato zelo gladki. Tako lahko pripravimo zelo tanke plasti, debele vsega nekaj atomskih plasti, ki pa so še vedno kompaktne in brez por.
- Nanos DLC-plasti poteka pri nizkih temperaturah, zato lahko prekrivamo široko paleto podlag.
- Imajo visoko trdoto, ne dosti nižjo od diamanta, zato so zelo uporabne kot trde zaščitne prevleke
- Imajo dobro omočljivost, zato jih lahko uporabljamo za protikorozjsko zaščito.

Od slabih strani so pomembne predvsem visoke notranje napetosti in slaba termična stabilnost.

Eno najpomembnejših področij uporabe DLC-plasti je zaščita trdih diskov, tako nosilcev podatkov kot bralno-čitalnih glav. Debeline zaščitne plasti je vsega nekaj nanometrov, zaradi česar se zahteva izredno gladko plast. Poleg mehanske zaščite mora plast zagotavljati tudi zaščito pred korozijo in kot difuzijska pregrada. Zaenkrat takšnim zahtevam zadostijo le DLC-plasti, v zadnjih časih predvsem ta-C in ta-C:H, uvajajo pa tudi a-C:N.

DLC-plasti z večjim deležem grafitnih sp²-vezi imajo mazivne lastnosti, zato se jih uporablja kot trde samomazivne plasti na gibljivih delih motorja. Zaradi nizkega koeficienteja trenja in visoke trdote so DLC-plasti primerne za zaščito rezilnih orodij pri suhi obdelavi /6/.

Od potencialnih področij aplikacije omenimo uporabo DLC-plasti v FET-tranzistorjih in kot poljski emitorji v ravnih zaslonih (FED – *field emission display*). Potencialna uporaba se kaže tudi v biomedicini, saj so DLC-plasti biokompatibilne.

5 Sklep

Plasti diamantu podobnega ogljika (DLC) ponujajo široke možnosti uporabe, zanimive pa so tudi s stališča študija lastnosti materialov. V zadnjih letih je bilo objavljenih več preglednih publikacij o tej tematiki. Najobširnejšo podaja Robertson /3/, po kateri je povzet tudi največji del tega članka. Zgoščen pregled je objavil Grill /4/, bolj specializirani pregledi pa obravnavajo tribološke značilnosti, ki jih v zadnjem času največ raziskujejo /7,8/, ter pripravo in mehanizme rasti DLC-plasti /9/.

6 Literatura

- /1/ S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42** (1971), 295
- /2/ P. Panjan, *Vakuumist* **18**(2) (1998), 12-16
- /3/ J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* **37**(4-6) (2002), 129-281
- /4/ A. Grill, *Diamond and Related Materials* **8** (1999), 428-434
- /5/ H. Dimigen, C. P. Klages, *Surf. Coat. Technol.* **49** (1991), 543-547
- /6/ T. C. S. Vandervelde, K. Vandierendonck, M. Van Stappen, W. Du Mong, P. Perremans, *Surf. Coat. Technol.* **113** (1999), 80-85
- /7/ C. Donnet, *Surf. Coat. Technol.* **100-101** (1998), 180-186
- /8/ A. Grill, *Surf. Coat. Technol.* **94-95** (1997), 507-513
- /9/ W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1999

MEDNARODNI STANDARDI – Veličine in enote (ISO 31- 0 do 31-13)

Peter Glavič, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Smetanova 17, 2000 Maribor

International standards - Quantities and units (ISO 31-0 to 31-13)

ABSTRACT

In this paper the international standards ISO 31 (Quantities and units) are presented with the following parts: ISO 31-0 (General principles), ISO 31-1 (Space and time), ISO 31-2 (Periodic and related phenomena), ISO 31-3 (Mechanics), ISO 31-4 (Heat), ISO 31-5 (Electricity and magnetism), ISO 31-8 (Physical chemistry and molecular physics), ISO 31-12 (Characteristic numbers) and others. The emphasis is given on the basic principles, which is important for writing of reports, presentations, articles, books and for education.

POVZETEK

V prispevku so predstavljeni mednarodni standardi ISO 31 (Veličine in enote) z naslednjimi deli: ISO 31-0 (Splošna načela), ISO 31-1 (Prostor in čas), ISO 31-2 (Periodični in sorodni pojavi), ISO 31-3 (Mehanika), ISO 31-4 (Toplotna), ISO 31-5 (Elektrika in magnetizem), ISO 31-8 (Fizikalna kemija in molekuljska fizika), ISO 31-12 (Karakteristična števila) in drugimi. Poudarek je na splošnih načelih, ki so pomembna za pisanje poročil, referatov, člankov, knjig in za pedagoški proces.

1. Međunarodni sistem enot (SI)

Mednarodni sistem enot (Système International, SI) temelji na konvenciji o metru iz leta 1875 in se posodablja z odločitvami Mednarodnega komiteja (CIPM) in Generalne konference (CGPM) pri Mednarodnem uradu za uteži in mere (BIPM) v Parizu. Osnovna listina¹ tega urada nавaja poleg začetkovskih dejstev:

- definicije osnovnih enot (meter, kilogram, sekunda, amper, kelvin, mol, kandela) in njihove simbole (m, kg, s, A, K, mol, cd),
 - primere izpeljanih enot s posebnimi imeni (newton, pascal, joule, coulomb, watt, volt, farad, ohm, Celzijeva stopinja itd.) in njihove simbole (N, Pa, J, C, W, V, F, Ω , $^{\circ}\text{C}$),
 - primere sestavljenih enot: $\text{Pa} \cdot \text{s}$, $\text{N} \cdot \text{m}$, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, C/kg itd.
 - decimalne večkratnike (kilo, mega, giga, tera) in manjkratnike (mili, mikro, nano, piko),
 - dovoljene enote ob SI: minuta, ura, dan; (kotna) stopinja, minuta, sekunda; liter, toni itd.
 - eksperimentalno dovoljeni enoti ob SI: elektronnolv, poenotena atomska masna enota,
 - enote, ki so dovoljene na posebnih področjih (navtična milja, ar, bar, ångström idr.) in
 - odsvetovane enote sistema CGS s pretvorniki: poise, stokes, gauss, oersted idr.

- druge odsvetovane enote zunaj SI: curie, röntgen, torr kalorija, atmosfera, mikron idr.

Listina vsebuje tudi pravila za pisanje simbolov za zmnožke in količnike enot SI ter predpon SI (večkratnikov in manjkratnikov enot). O tem več kasneje. Evropska komisija je mednarodni sistem uzakonila v svoji smernici², ki jo je z odredbo, katere uveljavlja obvezna, prizela tudi Slovenija.³

3. Međunarodni standardi

Mednarodna organizacija za standardizacijo (ISO) s sedežem v Ženevi je izdala več standardov o veličinah in enotah⁴⁻⁸, od katerih je s 14 deli najpomembnejši in najobsežnejši ISO 31⁴. Ta standard ni samo obsežnejši od listine o SI, temveč vsebuje tudi imena in simbole veličin, ne samo enot. Njegova uporaba ni obvezna, je pa priporočena. V njem so prikazana in uporabljena pravila, dogovorjena za poimenovanje veličin in enot ter za pisanje simbolov. Sistematična pravila so podobna sistemskemu poimenovanju spojin v kemiji in naj bi jih uporabljali tudi nacionalni standardi. Posebna skupina strokovnjakov Tehniške komisije Sekcije za terminološke slovarje Inštituta za slovenski jezik 'Frana Ramovša' pri Znanstveno-raziskovalnem centru Slovenske akademije znanosti in umetnosti končuje prevajanje standarda ISO 31; po javni razpravi prevod odobri Tehnični odbor SIST/TC Tehnično risanje, veličine, enote, simboli in grafični simboli pri Slovenskem inštitutu za standardizacijo.

2.1 Splošna načela

Mednarodni standard ISO 31-0 daje splošne informacije o načelih, ki se nanašajo na pisanje in uporabo fizikalnih veličin, enačb, simbolov veličin in enot koherentnega sistema SI. Najboljša splošna navodila so v ameriškem standardu NIST 811⁹. Razlikovati moramo npr.:

- veličina: masa, simbol veličine: m kurziv (poševne črke),
dolžina,
/ nabor črk Times New Roman!
 - enota kilogram, simbol enote kg pokončne črke, nabor črk Arial
meter m (simbol za meter ni enak simbolu za maso)
 - količina 5,3 kg, 5,3 je številska vrednost (mersko število);
po ISO uporabljamo decimalno vejico, v angleščini tudi piko

| | | |
|---------------------------|--|--|
| • veličinska enačba | $v = l/t,$ | $E = mc^2$ |
| • številska enačba | $\{v\}_{km/h} = 3,6 \{l\}_m / \{t\}_s$ | |
| • enotska enačba | $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ | |
| • količinska enačba | $36 \text{ km/h} = 10 \text{ m/s}$ | |
| • dimenzija | hitrosti | LT^{-1} (v eksponentu pomišljaj, ne vezaj!) |

Op.: loči vezaj (-) od pomišljajev (—, —) in stične pomišljaje (—) od nestičnih (—)!

2.2 Dogovorjena pravila za pisanje in uporabo simbolov veličin

Simbole veličin pišemo s pošeavnimi črkami latinske ali grške abecede (nabor Times New Roman), včasih z dodanimi indeksi (podpisi in nadpisi). Za simbolom veličine ni pike, razen na koncu stavka.

Simbole veličin pri množenju pišemo skupaj ali pa jih ločimo z znakom za množenje ali s poldvignjeno piko ali presledkom: $ab, a \cdot b, a \cdot b$ ali $a \times b$

Simbole veličin pri deljenju pišemo z ulomkovo črto ali z negativnim eksponentom:

$$\frac{ab}{c}, \quad a \cdot b^{-1}; \quad \frac{ab}{c} = ab/c = abc^{-1} \quad (\text{ne } a/b/c!)$$

Če imajo v sobesedilu različne veličine enak simbol, jih lahko razlikujemo z ustreznim indeksom (podpisom). Indeks, ki pomeni simbol fizikalne veličine, je tiskan pošeumno (nabor Times New Roman), npr. C_p za molsko toplotno kapaciteto pri stalnem tlaku, q_m za masni pretok, drugi indeksi pa so tiskani pokončno (nabor arial), npr. m_e za maso elektrona, C_g molsko tolotno kapaciteto plina:

$C_V, \quad q_m, \quad K_c \quad (V = postorninski, m = masni, c = koncentracijski) \quad oz.$

$E_k, \quad V_m, \quad \Delta_{\text{vap}}H, \quad \Delta_{\text{fus}}H, \quad \Delta_{\text{H}_m}, \quad \Delta_{\text{fus}}H, \quad \text{HCl(g)}, \quad n_B \quad (k = kinetični, m = molski, \quad \text{vap} = izparilni, r = reakcijski, fus = talilni, g = plinast, \quad B = komponenta B)$

2.3 Dogovorjena pravila za pisanje imen in simbolov enot

Imena enot, ki so poimenovana po slavnih znanstvenikih, pišemo z malo začetnico, izvimo (newton) ali podomačeno (njuton). Slovenski pravopis dopušča obe pisavi, pri čemer daje prednost podomačeni, medtem ko prevod standarda ISO in odredba dajeta prednost izvirni, ker je ta v strokovnih besedilih bolj v rabi.

Simbole enot pišemo pokončno (ne glede na drugo besedilo) in z malimi črkami, razen pri enotah, ki so poimenovane po osebah, torej m, s, lm, vendar V, Pa, Wb. Pri litru sta dopuščeni obe pisavi, zaradi jasnosti pa ima prednost velika črka L).

Pri simbolih enot ni pregibanja oziroma končnic ali pike (razen na koncu stavka), torej npr. 2 m, 5 bar, 4,7 mol.

Simbole pri množenju ločimo s poldvignjeno piko ali presledkom:

$N \cdot m$ ali $N \text{ m}, \quad m \cdot s^{-1}$ ne ms^{-1} (ker bi to pomenilo recipročno millsekundo!),

$kW \cdot h$ ali $kW \text{ h}$, ne pa kWh

Simbole pri deljenju pišemo z ulomkovo črto ali z negativnim eksponentom:

$\frac{m}{s}, \quad m/s, \quad m \cdot s^{-1}$, oziroma v primeru bolj sestavljenih

$m \cdot kg/(s^3 \cdot A), \quad m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}, \quad (\text{ne } m \cdot kg/s^3/A)$.

Za simbole enot ne smemo uporabljati kratic, kot so npr. sec, ccm, lit, mps, AMU.

2.4 Več- in manjkratniki enot

Imena decimalnih enot pišemo skupaj s predpono (milimeter, mikropascal, meganewton), isto velja za simbole enot (km, mL, μ Pa), ki dajejo z več- ali manjkratniki neločljiv simbol:

$2,3 \text{ cm}^3 = 2,3 \text{ (cm)}^3$. Enota naj ima kar se da malo manjkratnikov oz. večkratnikov, razen v primeru kilograma:

10 MV/m je bolje kot 10 kV/mm;

0,13 mol/kg je bolje od 0,13 mmol/g.

Manjkratnike ali večkratnike lahko uporabljamo tudi pri enoti ${}^\circ\text{C}$: npr. 12 m ${}^\circ\text{C}$.

Ne uporabljamo jih pri časovnih enotah, kot so min, h, d.

Pri litru, L, uporabljamo samo manjkratnike: mL, dL (ne kL, ML ipd.).

Pri elektronvoltu, eV, in toni, t, uporabljamo samo večkratnike, kt (ne pa mt).

2.5 Izgovarjava imen enot

Množene enote pišemo z vezajem (Slovenski pravopis jih piše skupaj, če sta največ dve in če gre za enote, ki so v splošni rabi, npr. wattsekunda), torej pascal-sekunda (pascalsekunda), newton-meter (newtonmeter, izgovarjava je v obeh primerih enaka), razprava o tem še teče. Deljene enote pišemo z besedico »na«, ne s črto, torej amper na meter in ne amper/meter. Potenci dva (na kvadrat) in tri (na (potenco) tri) pišemo za imenom enote, v primeru ploščine (kvadratni meter) in prostornine (kubični meter) pa ju pišemo pred imenom:

| | |
|--|--|
| m/s^2 | meter na sekundo (na) kvadrat |
| $\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ | newton-meter (na) kvadrat na kilogram (na) kvadrat |
| kg/m^2 | kilogram na kvadratni meter |
| $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ | watt na kvadratni meter-kelvin na (potenco) štiri |
| kg/m^3 | kilogram na kubični meter |
| Pa^{-1} | pascal na (potenco) minus ena, recipročni pascal |
| m^{-3}/s | meter na (potenco) minus tri na sekundo |

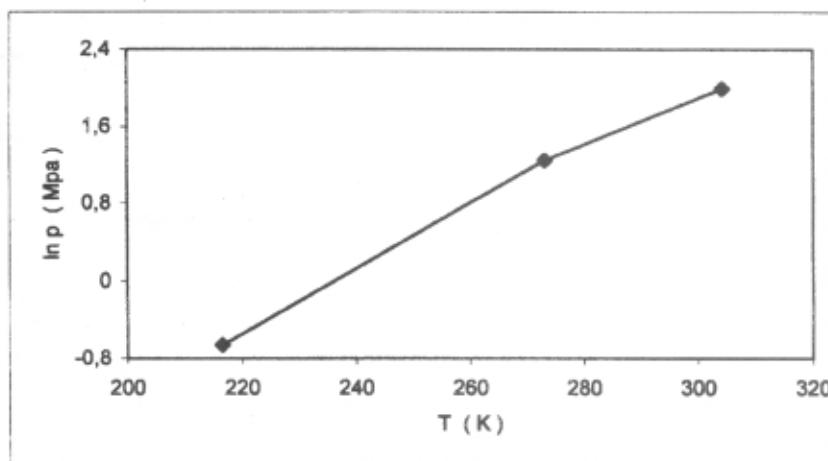
2.6 Dogovorjena pravila izražanja količin

Kolone v tabelah in osi v grafih s številskimi vrednostmi naslavljamo s simboli:

$t/{}^\circ\text{C}$ (ne

t ($^{\circ}\text{C}$) ali Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); E (V/m), ne E (V/m) ali Električna poljska jakost (V/m).

| T/K | p/MPa | ln (p/MPa) |
|--------|--------|------------|
| 216,55 | 0,5180 | -0,6578 |
| 273,15 | 3,4853 | 1,2486 |
| 304,19 | 7,3815 | 1,9990 |



Med številsko vrednostjo in enoto je presledek: $30,2$ $^{\circ}\text{C}$,

izjema so enote za ravninski kot: $\alpha = 30^{\circ}22'8''$.

Tudi pri pridevniški rabi ne uporabljamo vezaja: $10 \text{ k}\Omega$ upornik.

Količine izražamo z eno samo enoto:

$22,20^{\circ}$, ne $22^{\circ}12'$; $I = 10,234 \text{ m}$, ne $I = 10 \text{ m } 23 \text{ cm } 4 \text{ mm}$.

Informacije so pri veličini, ne pri enoti: $\Delta_f S (\text{HgCl}_2, \text{cr}, 25^{\circ}\text{C}) = -154,3 \text{ J/(K \cdot mol)}$;

$V_{\max} = 300 \text{ V}$, ne $V = 300 \text{ V}_{\max}$ (za potencialno razliko, V , v voltih, V);

vsebnost Pb je 5 ng/L , ne 5 ng Pb/L ;

številska gostota atomov O_2 je $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ in ne $3 \times 10^{18} \text{ O}_2 \text{ atomov/cm}^3$.

Pri navajanju količin uporabljamo simbole enot in ne njihovih imen, torej 5 m in ne 5 metrov ali pet m.

V znanstvenem in strokovnem tisku navajamo številsko vrednost veličine s številko, enoto pa s simbolom, torej 5 m in ne pet metrov.

Količine moramo izraziti nedvoumno:

$51 \text{ mm} \times 51 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, ne $51 \times 51 \times 25 \text{ mm}$;

Vrednosti v mejah navedemo bodisi s predlogi od ... do z navedbo enote pri obeh

Številkah, torej

od 0 V do 5 V (ne 0 do 5 V)

ali s stičnim pomisljajem in navedbo enote na koncu za

presledkom (gl. Slovenski pravopis 2002), torej:

$0\text{--}5 \text{ V}$ (ne 0 -- 5 V).

Tudi pri navajanju toleranc enoto prav tako ponovimo ali pa pišemo vrednost in odstopanje v oklepaju, pri čemer mora biti pred znakom \pm in za njim v vsakem primeru presledek, torej:

$63,2 \text{ m} \pm 0,1 \text{ m}$ ali $(63,2 \pm 0,1) \text{ m}$, ne $63,2 \pm 0,1 \text{ m}$;

$(8,2, 9,0, 9,5, 9,8, 10,0) \text{ GHz}$, ne $8,2, 9,0, 9,5, 9,8, 10,0 \text{ GHz}$;

$129 \text{ s} - 3 \text{ s} = (129 - 3) \text{ s} = 126 \text{ s}$, ne $129 - 3 \text{ s} = 126 \text{ s}$.

Simbola enote ne smemo uporabljati brez številske vrednosti:

plin prodajamo na kubične metre, ne ... na m^3 , v glavi preglednice ali ob koordinatni osi v diagramu pa seveda lahko zapišemo V/m^3 , kar pomeni »prostornina v kubičnih metrih«.

Izbira večkratnika oz. manjkratnika je odvisna od natančnosti meritve:

$/ = 1200 \text{ m}$ ali tudi $/ = 1,200 \text{ km}$, ne pa $1,2 \text{ km}$;

številska vrednost naj bo med 0,1 in 1000, večkratnik potence 3:

namesto $3,3 \times 10^7 \text{ Hz}$ pišemo $33 \times 10^6 \text{ Hz} = 33 \text{ MHz}$;

namesto $0,009\,52 \text{ g}$ pišemo $9,52 \times 10^{-3} \text{ g} = 9,52 \text{ mg}$;

namesto 2703 W pišemo $2,703 \text{ kW}$;

namesto $0,185 \text{ nm}$ pišemo 185 pm .

Pomembna je praksa v stroki ali vedi: strojniki izražajo vse v mm, gradbeniki v cm;

v tabelah naj bo uporabljen en sam večkratnik ali manjkratnik: $10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0,02 \text{ mm}$.

Pri veličinah z dimenzijo ena (brezdimenzijske veličine) enote 1 ne pišemo. Tako npr.

pišemo za lomni količnik

$n = 1,51$ (ne pa $n = 1,51 \times 1$).

Ravninski in prostorski kot imata dimenzijo ena, enoto ena, simbol 1, vendar zanju še pogosto uporabljamo enoti radian (rad) oziroma steradian (sr).

Z enoto ena uporabljamo namesto večkratnikov ali manjkratnikov rajši potence 10:

$$\mu = 1,2 \times 10^{-5} \text{ (ne pa } \mu = 1,2 \text{)}.$$

Dovoljena je raba simbola % (odstotek), simbola ‰ (promile) za število 0,001 pa ne!

Med številko in simbolom mora biti presledek:

$$x_B = 0,0025 = 0,25 \% \text{ (ne } x_B = 0,25\% \text{ ali } x_B = 0,25 \text{ odstotka).}$$

Ker je % število, mu ne smemo dodati informacije, torej:

- ne npr. masni odstotek niti utežni % niti % (m/m) in
- ne npr. molski odstotek niti molski % niti % (mol/mol).

Pravilno:

masni delež je 10 % ali $w_B = 10\%$ ali $w_B = 3 \text{ g/kg}$;

molski delež je 10 % ali $x_B = 10\%$

$$R_1 = R_2(1 + 0,05\%), \text{ ne upor } R_1 \text{ presega upor } R_2 \text{ za } 0,05\%.$$

Kratice ppm, ppb, ppt ter imena števil 10^9 in višjih niso primerne:

$$1 \text{ bilijon (ZDA)} = 1 \times 10^9, 1 \text{ bilijon (EZ)} = 1 \times 10^{12},$$

pišemo rajši kot število 10 na ustrezeno potenco! Namesto enot ppm, ppb pišemo npr. :

$$0,5 \mu\text{L/L} \text{ (ne } 0,5 \text{ ppm)}, 1 \text{ nm/m} \text{ (ne } 1 \text{ ppb}), 2 \text{ ng/kg} \text{ (ne } 2 \text{ ppt}).$$

Ne smemo uporabljati kratic, ki so odvisne od jezika ali so različne v različnih državah:

npr. vrt/min za vrtljaje na minuto, dovoljen je r/min; bilijon v ppb – glej zgoraj.

Veličinske enačbe imajo prednost pred številskimi, npr.:

$$E_g/(eV) = 1,425 - 1,337x + 0,270x^2, \quad 0 \leq x \leq 0,15, \quad x \text{ je množinski delež.}$$

Pravilno pisanje količnikov veličin je »deljeno z«, ne »na enoto«:

tlak je sila, deljena s ploščino, bolje kot tlak je sila na enoto ploščine.

Izražanje naj bo natančno: ... predmet z maso 1 kg so ... in ne ... maso 1 kg so ... !

2.7 Simboli opisnih izrazov

Poleg simbolov veličin in enot poznamo simbole opisnih izrazov: matematičnih simbolov, kemijskih elementov, indeksov ob simbolih veličin (glej točko 2.2), kratice, akronime.

Matematični znaki in simboli so podani v ISO 31-11. Simbole matematičnih konstant, funkcij in operatorjev pišemo pokončno:

| | |
|------------------|--|
| $\sum x_i$ | vsota x , |
| d/dx | odvod funkcije f po x , enako $\delta/\delta x$ za parcialni odvod |
| e^x , $\exp x$ | eksponentna funkcija (za osnovo e) |
| $\log_a x$ | logaritem osnove a za število x |
| $\ln x$ | $\ln x = \log_2 x$ |
| $\lg x$ | $\ln x = \log_{10} x$ |
| $\tan x$ | tangens x . |

Simbole kemijskih elementov pišemo pokončno: Ar, Na, K.

Števila pišemo v skupinah (s presledkom, ne s piko) po 3 števke, levo in desno od decimalne vejice: 43 279,168 29

2.8 Pravila za poimenovanje veličin

| | |
|---------------------------------|--|
| Koefficient: | količnik dveh veličin z <u>različnima dimenzijama</u> npr. koeficient (toplavnega, snovnega)(prestopa, prehoda) |
| Faktor: | količnik dveh veličin z <u>enakima dimenzijama</u> |
| Razmerje: | količnik dveh <u>enakih veličin</u> , ne »indeks« |
| Delež: | razmerje, manjše od ena |
| Raven (nivo): | logaritem razmerja veličine in njene referenčne vrednosti |
| Konstanta: | veličina, ki ima pri vseh pogojih isto vrednost |
| Masni, specifični: | deljen z maso $X/m = x$ |
| Prostorninski, gostota: | deljen s prostornino X/V |
| Dolžinski, dolžinska gostota: | deljen z dolžino X/l . |
| Ploščinski, ploščinska gostota: | deljen s ploščino, X/A . |
| Molski: | deljen z množino, $X/n = X_m$. |
| Koncentracija: | deljen s celotno prostornino zmesi X/V_z . |

Sistem lahko uredimo v matrično obliko, kot jo ima npr. periodni sistem (Tabele 1 do 5).

Tabela 1. Razmerja, deleži in koncentracije

| Veličina | Masa | Prostornina | Množina | Številnost |
|---------------|---------------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Razmerje | $\zeta(A/B)$ masno razmerje | $\psi(A/B)$ prostorninsko razmerje | $r(A/B)$ množinsko razmerje | $R(A/B)$ številsko razmerje |
| Delež | w_B masni delež | φ_B prostorninski delež | x_B množinski delež | X_B številski delež |
| Koncentracija | ρ_B masna koncentracija | σ_B prostorninska koncentracija | c_B (množinska) koncentracija | C_B številска koncentracija |

Druge možnosti stolpcov: čas (časovni delež, časovno razmerje), cena (censki delež, censko razmerje)

Tabela 2. Prostorninske, masne, molske veličine

| X | $A, (S)$ | V | m | E |
|--------------------------------------|---|--|--|---|
| X/V Prostorninski, »gostota« | $A/V = a$ prostorninska ploščina m^2/m^3 | φ prostorninski delež 1 | $m/V = \rho$ prostorninska masa kg/m^3 | $E/V = w$ prostorninska energija J/m^3 |
| X/m Masni, »specifični« | $A/m = s$ masna ploščina m^2/kg | $V/m = v$ masna prostornina m^3/kg | w masni delež 1 | $E/m = e$ masna energija J/kg |
| X/n Molski | $A/n = A_m$ molska ploščina m^2/mol | $V/n = V_m$ molska prostornina m^3/mol | $m/n = M$ molska masa kg/mol | $E/n = E_m$ molska energija J/mol |

Druge možnosti za X : številnost N , delo W , entalpija H , naboј Q , cena C

Tabela 3. Tok, ploščinski tok, prostorninski tok

| X | V | m | n | Q/J |
|--|---|--|---|---|
| X/t ... tok | $V/t = q_V(Q)$ prostorninski tok m^3/s | $m/t = q_m(q)$ masni tok kg/s | $n/t = F?$ množinski tok mol/s | $Q/t = \phi$ topljeni tok $W = J/s$ |
| $X/(At)$ Ploščinski ... tok, ne fluks | $V/(At) = v$ povprečna hitrost toka $m^3/(m^2 \cdot s) = m/s$ | $m/(At) = G?$ ploščinski masni tok $kg/(m^2 \cdot s)$ | $n/(At) = J?$ ploščinski množinski tok $mol/(m^2 \cdot s)$ | $\phi/A = q$ ploščinski toplotni tok W/m^2 |
| $X/(Vt)$ Prostorninski .. tok Gostota ... toka | $V/(Vt) = \Sigma?$ gostota prostor- ninskega toka $m^3/(m^3/s) = s^{-1}$ | $m/(Vt) = I?$ gostota masnega toka $kg/(m^3 \cdot s)$ | $n/(Vt) = v$ hitrost reakcije $mol/(m^3 \cdot s)$ | $\phi/Vt = \varphi?$ prostorninska moč W/m^3 |

Druge možnosti za X : številnost N , energija E , elektrina Q

Op.: simboli z vprašaji niso mednarodno potrjeni, so samo predlog avtorja tega članka

Tabela 4. Različne hitrosti kemijskih presnov

| X | V | m | A |
|---------------------------------------|--|--|--|
| ω/X ... hitrost presnove | $\omega/V = r$ prostorninska hitrost presnove $mol/(m^3 \cdot s)$ | $\omega/m = r'$ masna hitrost presnove $mol/(kg \cdot s)$ | $\omega/A = r''$ ploščinska hitrost presnove $mol/(m^2 \cdot s)$ |

3. Nekatere veličine in njihove enote

V nadaljevanju navajamo nekatere spremembe za kemiike pomembnega izrazja veličin in enot ter njihovih simbolov

31-1 PROSTOR IN ČAS

| | |
|-------------------|--|
| dolžina | l, L |
| širina | b |
| višina | h |
| debelina | d, δ |
| polmer | r |
| dolžina poti | s |
| razdalja | d, r |
| koordinate | x, y, z |
| polmer loka | ρ |
| ploščina | $A, (S)$ – razlikuj površino od njene ploščine |
| čas | t |
| perioda | T |
| časovna konstanta | τ |

31-2 PERIODIČNA IN SORODNA GIBANJA

| | |
|----------------------------|---|
| vrtilna frekvenca f | Hz, r/s (ne vrt/s, vrt/min, obr/min ipd.) |
| krožna frekvenca | $\omega = 2\pi f$ s^{-1} |
| valovna dolžina | λ m |
| repetenca, valovno število | $\sigma = 1/\lambda$ m^{-1} |

31-3 MEHANIKA

| | | |
|------------------------|--------|--------------|
| tlak | p | Pa, bar |
| viskoznost | η | Pa · s |
| kinematična viskoznost | ν | m^2/s |
| energija | E | J |
| delo | W | J |
| moč | P | J |
| izkoristek | η | 1 |
| masni tok | q_m | kg/s; |
| prostorninski tok | q_v | $m^3/s, L/s$ |

31-4 TOPLOTA

| | | |
|--|----------------|---------------------|
| termodynamična temperatura | $T, (\Theta)$ | K |
| Celzijeva temperatura | t, ϑ | $^{\circ}C$ |
| toplota | Q | J |
| toplotski tok | ϕ | W |
| toplotska kapaciteta | C | J/K |
| masna toplotna kapaciteta | c | J/(kg · K) |
| molska toplotna kapaciteta | C_m | J/(mol · K) |
| koeficient toplotnega prestopa | $h, (a)$ | W/($m^2 \cdot K$) |
| koeficient toplotnega prehoda v gradbeništvu (in kemijski tehniki) | $K, (k),$ | W/($m^2 \cdot K$) |
| (Helmholtzova) prosta energija | A, F | J |
| prosta entalpija | G | J |

ISO 31-5 ELEKTRIKA IN MAGNETIZEM

| | | |
|-------------------------------|--------------|-----|
| električni naboj, elektrina | Q | C |
| električni potencial | V | V |
| razlika potencialov, napetost | U | V |
| lastna napetost | E | V |
| električna konstanta | ϵ_0 | F/m |
| permitivnost | ϵ | F/m |
| magnetna konstanta | μ_0 | H/m |
| permeabilnost | μ | H/m |

Tabela 5., upor - prevod, upornost – prevodnost

| | Upor, rezistanca | Prevod, konduktanca | Upornost, rezistivnost | Prevodnost, konduktivnost |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Električni | R/Ω | G/S | $\rho(\Omega \cdot m)$ | $\sigma(S/m)$ |
| Toplotni | $R/(K/W)$ | $G/(W/K)$ | $R/(m \cdot K/W)$ | $\lambda(W/(m \cdot K))$ |

31-8 FIZIKALNA KEMIJA IN KEMIJSKA FIZIKA

| | | |
|-----------------------------------|--------------|---|
| relativna atomska masa | A_r | 1 |
| relativna molekulska masa | M_r | 1 |
| molska masa | M | kg/mol |
| množinski delež (komponente B) | $x_B, (y_B)$ | 1 |
| koncentracija (topljenca B) | c_B | mol/L, ne normalnost (N) ali molarnost (M)! |
| masna koncentracija (topljenca B) | ρ_B | kg/L |
| molarnost (topljenca B) | | |
| ne molarnost (m) | b_B | mol/kg |
| absolutna aktivnost | λ_B | 1 |
| aktivnost topljenca B | a_B | 1 |
| fugativnost B | p_B | Pa |
| koeficient aktivnosti topljenca B | γ_B | 1 |
| kemijski potencial B | μ_B | J/mol |
| afiniteta (kemijske reakcije) | A | J/mol |
| obseg reakcije | ξ | mol |
| standardna ravnotežna konstanta | K^0 | 1 |

Podrobnejša pravila za kemijo je mogoče najti v IUPACovi »zeleni knjigi«¹⁰, priročniku¹¹ in Priporočilih¹².

5. Literatura

1. Le Système international d'unités, Bureau international des poids et mesures (BIPM), 7th édition, Sèvres, 1998, str. 1-79 (vključuje tudi angleško verzijo, str. 81-152).
2. Council directive 80/181/EEC with amandents 85/1, 89/617 and 99/103/EC.
3. Odredba o merskih enotah (Ur. list RS 26/2001).

4. Mednarodni standardi ISO 31-0 do 31-13, *Quantities and units* (1992 + dopolnilo 1998); SIST ISO 31-0 do 13, *Veličine in enote*, prevod v slovenščino (2002):
- 1 Splošna načela
 - 2 Prostor in čas
 - 3 Periodični in sorodni pojavi
 - 4 Mehhanika
 - 5 Toplota
 - 6 Elektrika in magnetizem
 - 7 Svetloba in sorodna elektromagnetna sevanja
 - 8 Akustika
 - 9 Fizikalna kemija in molekulska fizika
 - 10 Atomika in jedrska fizika
 - 11 Jedrske reakcije in ionizirajoča sevanja
 - 12 Matematični znaki in simboli
 - 13 Karakteristična števila
 - 14 Fizika trdne snovi
5. SIST ISO 1000 Enote, SI in druge, njihovi večkratniki in manjkratniki
6. SIST ISO 2955 Pisanje SI in drugih enot pri omejenih naborih znakov
7. SIST ISO 10628 Procesne sheme – splošna pravila in grafični simboli
1. CODATA (Committee on Data for Science and Technology) *Values of Fundamental Constants 1998*, Revs. Mod. Phys. 72 (2000) 351
 2. *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*, National Institute of Standards and Technology (NIST), NIST Special Publication 811, B. N. Taylor (Ed.), Washington, 1995.
 3. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, I. Mills et al. (Eds), IUPAC, Blackwell Science, Oxford, 1998.
 4. P. Glavič, *Mednarodni sistem merskih enot in znakov*, FKKT, Maribor, 2002.
 5. IUPAC *Recommendations*, Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, A. D. McNaught and A. Wilkinson (Compilers), Blackwell Science, Oxford, 1997.

NOVE KNJIGE

Prof. dr. Franc Vodopivec, Kovine, zlitine, materiali,

založnik: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana 2002, 474 strani

Knjiga ponuja bralcem temeljne informacije o kristalni zgradbi, mikrostrukturi, procesih in lastnostih kovin in zlitin. Kovinska gradiva se obravnavajo v treh velikostnih redih: kristalna mreža v redu velikosti atoma 10^{-10} m, mikrostruktura v redu velikosti 10^{-6} do 10^{-3} m in makroskopski red velikosti pri uporabi. Mikroskopski nivo je pomemben, ker je izhodišče za inženirska rabe, pri kateri so bistvene lastnosti: trdnost, elastičnost, žilavost, duktilnost, obdelovalnost z odrezovanjem, magnetizem itd.; kemijska sestava in mikroskopski nivo določata inženirske lastnosti, nivo kristalne mreže pa razlagata procese, ki kovinam in zlitinam dajejo specifične lastnosti. Knjiga prinaša osnovne informacije tudi o novejših materialih, kot so amorfne in nanokristalinične zlitine.

Doc. dr. Jelena Vojvodič Tuma, Mehanske lastnosti kovin,

založnik: Fakulteta za gradbeništvo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 2002, 272 strani

Knjiga obravnava vedenje kovin in zlitin, ko so izpostavljene mehanskim obremenitvam. Razumevanje procesov, ki pri tem nastopijo, je mogoče šele, ko poleg njihove kemijske sestave poznamo tudi njihovo zgradbo. V knjigi so zato uvodna poglavja posvečena kristalni zgradbi kovin ter napakam v idealni kristalni mreži. V poglavju o plastični deformaciji kovinskih materialov so podrobnejše obdelani dislokacijski mehanizmi deformacijskega utrjevanja kovin. Velika večina mehanskih lastnosti pa ni odvisna le od kristalne zgradbe, to je od zgradbe na atomarnem nivoju, temveč tudi od njihove mikrostrukturi. Zato je eno od poglavij posvečeno tudi strjevanju zlitin in ravnotežnim faznim diagramom ter mikrostrukturi zlitin. Najobsežnejši poglavji obravnavata mehanske lastnosti kovinskih materialov, kot jih najbolj splošno ugotavljamo z nateznim preizkusom in udarnim merjenjem žilavosti, ter na mehaniko loma. V zadnjem delu knjige so še za prakso nedvoumno pomembna poglavja o utrujanju in lezenju kovin in zlitin ter kombinaciji obeh pojavov. V knjigi je za ponazoritev teorije tudi nekaj rešenih matematičnih nalog.

Prof. dr. Tomislav Nenadović, Oplemenjeni materiali,

BIGZ – Biblioteka Galaksija, Beograd 2001, 193 strani

Tretja knjiga s področja materialov prihaja iz nam še vedno domačega srbskega govornega področja. Napisal jo je naš stari znanec iz časov skupne države in zveze JUVAK, prof. dr. Tomislav Nenadović. Knjiga v uvodnih poglavjih podaja osnove fizike in kemije trdne snovi, ki so pomembne za nauko o materialih. Poudarek je tudi na opisu tistih lastnosti materialov, ki v največji meri določajo uporabno vrednost le-teh. V posebnem poglavju avtor razčleni posamezne vrste trdnih snovi (kovine, keramike, polimeri, kompoziti, polprevodniki) in opisuje njihove najpomembnejše lastnosti. Eno od poglavij je posvečeno inženirstvu površin trdnih snovi. Opisane so najosnovnejše metode karakterizacije materialov in v zadnjem poglavju specifični primeri uporabe materialov v inženirstvu.

**Prof. dr. Tomislav Nenadović in prof. dr. Tomislav M. Pavlović, Fizika i tehnika tankih slojeva,
Institut za nuklearne nauke »Vinča« i Univerzitet u Nišu, Beograd 1997, 244 strani**

Knjiga mi je prišla v roke šele pred kratkim. Ker pa je to ena redkih knjig o tankih plasteh, je vredno, da jo na kratko predstavimo. Knjiga obsega deset poglavij. Uvodna poglavja govorijo o procesih rasti vakuumskih tankih plasti, njihovi pripravi ter izboru in pripravi podlag primernih za nanos plasti. Sledijo štiri poglavja o strukturnih, električnih, mehanskih in optičnih lastnostih tankih plasti. Posebna pozornost je posvečena optičnim tankim plastem. V zadnjem poglavju pa je zbranih nekaj značilnih primerov uporabe tankih plasti in prevlek.

VAKUUMSKI BALONI (Ob dvestoletnici Vegove smrti)

Stanislav Južnič*

Vacuum balloons (At bicentenary of Vega's death)

ABSTRACT

We described the vacuum balloons that were developed in the 17th and 18th centuries parallel with the hot air and hydrogen balloons. We find the technological problems that postponed their effective use in the first place. At the bicentenary of Vega's death we discussed his opinion about the vacuum balloons. We discussed some difficulties of their modern development.

POVZETEK

Opisujemo vakuumski baloni, ki so jih razvijali vzporedno s toplozračnimi in vodikovimi v 17. in 18. stoletju. Izpostavljamo tehnične težave, ki so ovirale njihovo izvedbo. Ob dvestoletnici Vegove smrti nas je posebej zanimalo njegovo mnenje o vakuumskih balonih. Nakazali smo težave sodobnega razvoja takšnih naprav.

1 Uvod

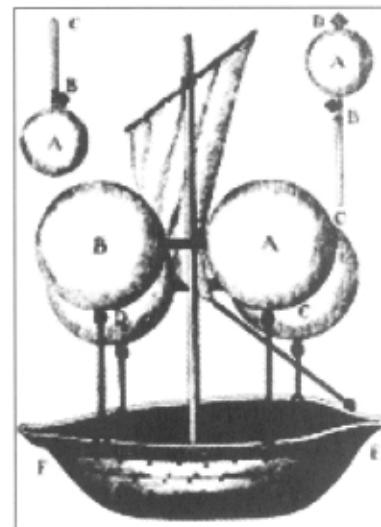
Predmeti plavajo v tekočini zaradi vzgona. Največji vzgon dobimo, če popolnoma izpraznimo ogrodje balona. Vendar mora biti ogrodje dovolj trdno, da zdrži zunanjti tlak in prepreči implozijo.

2 Lanov izum

Francesco de Lana Tertio (Terzi, * 13. 12. 1631 Brescia; † 26. 2. 1687 Rim) je bil tretji otrok družine Lana iz Brescie; zato se je podpisoval »Terzi«.¹ Študiral je na Rimskem kolegiju pri Paolu Casatiju (1617-1707) in si ogledoval poskuse v muzeju Athanasiusa Kircherja (1602-1680). Med letoma 1656-1658 je poučeval filozofijo v Terni in v Rimu, nato v Benetkah in od leta 1675 matematiko v Ferrari. Leto dni pred smrtno se je vrnil na Akademijo Filescotici v domačo Brescio. Bil je dopisni član londonske kraljeve družbe.

Torricellijevi poskus je prvič razkrili naravo vakuma in zračnega tlaka. Četrto stoletje pozneje je Honorato Fabri (1606/7-1688) v Lyonu opisal zračno ladjo. Po Aristotelu je domneval, da ima zrak »lahkost« v nasprotju s težnostjo zemlje ali vode. V kroglo je hotel spraviti čim več zraka pod visokim tlakom, saj je napačno pričakoval, da bo potem še bolj stremela navzgor.² Fabrijevo knjigo so leta 1726 nabavili v ljubljanski jezuitski knjižnici, kjer jo je štirideset let pozneje prebiral njihov študent Jurij Vega.

Tako po Fabriju je Lana v Benetkah objavil prvi uporabni načrt za polet vakuumskega balona s človeško



Slika 1: Skica Lanove zračne ladje

posadko.³ Pozneje je Lanovo idejo zračne ladje povzel J. C. Sturm.⁴ Knjigarnar Mayr je Ljubljjančanom leta 1678 ponujal Sturmovo dve leti staro knjigo. Pozneje izdajo so nabavili ljubljanski jezuiti in jo je Vega s pridom preštudiral.

Johann Christoph Sturm (* 1635; † 1703) je bil docent univerze v Jeni in pridigar. Po smrti Abdiasa M. Treva (1597-1669) je postal profesor matematike na univerzi Altdorf pri Nürnbergu. Sturm je bil eden najbolj priljubljenih piscev učbenikov matematike in fizike svoje dobe, tako da so ljubljanski jezuiti nabavili več njegovih del. Pisanje učbenikov je nadaljeval njegov sin Leonhardt Christoph Sturm.)

Lana ni uporabil Guerickovih ali Boylovih vakuumskih črpalk, čeprav jih je poznal iz knjig jezuita Kasparja Schotta (1608-1666). Zamislil si je štiri krogle iz bakrene pločevine, v katerih bi bil zrak veliko težji od bakrenih lupin. Ko bi zrak izčrpali iz krogel, bi jih z jermenimi pritrtili na leseno ladjo. Ladja bi moralna biti čim lažja, da bi posadka v njej lahko plula podobno kot na vodi.

Vsako izmed štirih krogel bi povezal z dolgo bakreno cevjo, ki bi jo lahko zapiral s pipo:

»Najprej bom predpostavil, da ima zrak težo zaradi par in saj, ki se dvigajo iz zemlje in morja več milj visoko in obkrožajo Zemljo. Tega dejstva filozofi ne morejo zanikitati. Dokažemo ga lahko s črpanjem dela zraka iz steklene posode, če že ne moremo izčrpati vsega zraka. Tako zmanjšamo težo posode. Težo samega

* 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.

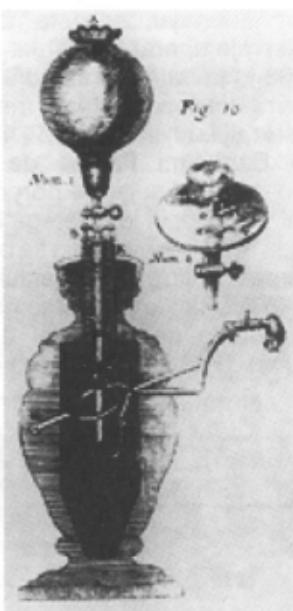
1 Domin, 1987, 174.

2 Fabri, 1669, 153.

3 <http://www.aoi.com.au/ideabank/5813.htm>
http://www.wingswithwires.com/early_aircraft/flying_ship.asp

4 http://www.balloons-ueber-hamburg.de/1esc_hich/bark_eng.htm
http://public.srce.hr/zuh/do1874/nv18/nv18_2.htm (v drugi polovici teksta).

Sturm, 1676, 1. del, 10. poskus.



Slika 2: Sturmova vakuumska črpalka iz leta 1685, ki jo je Vega preučeval med študijem v Ljubljani

zraka sem ugotovil na naslednji način. Nabavil sem veliko steklene posodo, katere vrat je bilo mogoče zapirati ali odpirati s pipo. Odprto posodo sem segreval na ognju in redčil zrak v njej. Ko sem spravil večino zraka iz posode, sem jo hitro zaprl, da se zrak ne bi vrnil. Posodo sem stehtal. Nato sem vrat posode poveznil v vodo in odprl pipo, tako da je voda napolnila večji del posode. Izvlekel sem vrat iz vode, iztočil vodo iz posode ter izmeril količino in gostoto vode. Ugotovil sem, da je količina zraka, ki je zapustila posodo, enaka količini vode, ki je napolnila posodo. Voda je zapolnila del posode, ki jo je zrak zapustil. Znova sem stehtal posodo potem, ko sem jo dobro osušil in odstranil vlago. Ugotovil sem, da posoda skupaj z zrakom tehta za 1 unč⁵ več kot potem, ko sem izločil večino zraka. Razlika ustreza zraku s prostornino vode, ki je zavzela njegov prostor. Voda je imela maso 640 unč. Tako sem ugotovil, da je teža zraka 640-krat manjša od teže vode.«

Izmeril je za 20 % prenizko vrednost razmerja med gostotama vode in zraka. Uporabil je Evklidovo ugotovitev o naraščanju površine krogla z drugo in prostornine s tretjo potenco premera. Računal je z votlimi krogiami premera blizu 8 m z debelino ogrodja okoli 0,1 mm.

»Da bi lahko krogla dvignila večje mase in prevažala ljudi po zraku, uporabimo zanjo 170 m² bakra⁶ z maso 140 kg⁷... Krogla bo vsebovala 326 kg zraka.⁸ Če iz krogla izčrpamo zrak, bo lahko dvignila tri ali vsaj dve

osebi s skupno maso 186 kg.⁹ Čim večja je krogla, tem debelejše in trdnejše so lahko bakrene plošče. Teža krogla sicer narašča, vendar s težo vsebovanega zraka še bolj narašča njena kapaciteta. Tako lahko večje krogle vzdignejo težje tovore. Od tod zlahka vidimo, kako lahko sestavimo napravo v obliki ladje, ki bo plula po zraku.«

Ladro bi poganjal z vesli in jadri na jamborih. Nakazal je delovanje poznejšega propelerja in zatrjeval, da bodo zaradi upora zraka vesla ali lopatice spravile v gibanje katero koli plovilo. Ni določil tlaka zraka, potrebnega za pogon, predvidel pa je vse pogoje in težave pri izdelavi zračne ladje:

»Ne morem predvideti drugih težav, ki bi lahko preprečile takšno iznajdbo, razen največje, saj Bog gotovo ne bo nikoli dovolil delovanja naprave, ki bi povzročila toliko motenj pri civilni in vojaški upravi.«

Domneval je, da bi zračne ladje lahko zažigale plovila na morju ter obstreljevale hiše in utrdbe. Nihče ne bi bil varen pred presenečenji. Domneva o novem načinu vojskovanja se je uresničila, čeprav ni napovedal protizračne obrambe, ki jo je Vega stoletje pozneje že uporabil na bojiščih ob Renu.¹⁰

Leta 1684 je Lana znova opisal svoj zrakoplov.¹¹ Knjigo je profesor matematike in fizike Erberg¹² nabavil za ljubljanske višje študije nekaj let pred Vegovim rojstvom. Lanova domislica je bila Vegi gotovo všeč, ko je o njej bral v šolski knjižnici.

Lana je natančno opisal Torricellijeve, Boyleove¹³ in druge poskuse s plini in vakuumom. Navedel je mnenja pomembnih jezuitov Fabrija, Kircherja in Schotta.¹⁴ Podobno kot drugi italijanski jezuiti je kritiziral Galileija,¹⁵ saj njegovega znanstvenega načina ni znal uskladiti z Aristotelovim. Tedanji jezuiti so skupaj z Aristotelom trdili, da prostor določa v njem vsebovana snov. Zato se je Lana pri opisu zračne ladje izognil razpravi o vakuumu, priznal pa je obstoj zračnega tlaka. Srednja pot je bila nujna, saj so Lana, njegov prijatelj Bartoli¹⁶ in drugi jezuiti morali dobiti privoljenja za tiskanje svojih eksperimentalnih raziskav pri cenzorjih, ki so bili naklonjeni Aristotelu.

Profesor matematike v Pisi Giovanni Alfonso Borelli (1608-1679) je bil eden vodilnih raziskovalcev letenja. Skupaj z Gottfriedom Wilhelmom Leibnizom (1646-1716) sta nasprotovala Lanovim domnevam. Trdila sta, da se bo vakuumska krogla sesula sama vase, kot se je Ottu Guericku (1602-1686) zgodilo že leta 1640 med črpanjem zraka iz lesenih in bronastih sodov.

Klub kritikam so jezuiti še dolgo občudovali Lanove zračne ladje. Ladjedelnštvo, seveda namenjeno plovbi na vodi, je bilo ena prestižnih jezuitskih tehnologij. Izdelovanje ladij in modelov zanje je postalo stoletje po Lanovi knjigi najimenitnejša dejavnost ljubljanskega

5 28,35 g.

6 1,232 kvadratnih čevljev, dolgih po 372 mm.

7 308 lbs. (funtov) po 453,59 g. Toliko bakra z gostoto 8500 kg/m³ zadostuje za 0,1 mm debelo ogrodje krogla s polmerom 3,68 m.

8 718 lbs. 4 2/3 unč. Tolikšno maso bi imela krogla zraka s polmerom 3,68 m če bi bil zrak le 640-krat lažji od vode.

9 410 lbs. 4 2/3 unč.

10 Domin, 1987, 175-177.

11 Lana, 1784, 1: knjiga VI, traktat II; Domin, 1987, 175.

12 Bernard Ferdinand Erberg (* 20. 5. 1718 Ljubljana; † 1773 Krems).

13 Lana, 1692, 3: 238, 239, 262, 551.

14 Lana, 1684, 1: 3; Lana, 1686, 2: 176; Lana, 1692, 3: 214, 215, 297.

15 Lana, 1684, 1: 175, 177-178.

16 Daniello Bartoli (Daniel Bartolis, *1608 Ferrara; †1685 Rim) rektor rimskega kolegija med letoma 1670 in 1674.

profesorja Gruberja.¹⁷ V Gruberjevem »brodarskem« oddelku je študiral tudi Vega.

Zamagna je leta 1768 objavil 1473 latinskih heksametrov v dveh knjigah o Lanovi ladji.¹⁸ V pesnitvih je vpletel tudi druga znanstvena vprašanja: strah pred praznim, naravo sile teže, prirodoslovne pesnitve svojega censorja Dubrovčana Benedikta Staya, pogovor o množici svetov, ki ga je leta 1686 napisal poznejši dosmrtni tajnik pariške akademije Bernard Le Bovier de Fontenelle (1657-1757), Kopernikova in Kolumbova odkritja, spremjanje magnetne deklinacije, težave pri merjenju poldnevnika, Borellijevo aerodinamiko, Newtonove in Boškovičeve raziskave ozračja okrog Zemlje in Lune ter za leto 1769 predvideno Boškovičeve pot v Kalifornijo na opazovanje prehoda Venere čez ploskev Sonca. Zamagnovo pesem so leta 1782 in 1784 ponatisnili na Dunaju s predgovorom in opombami nekdajnega jezuita Madžara Michaela Paintnerja (1753-1826). Paintner je bil prijatelj in sošolec Hrvata Franje Josipa Domina (1754-1819) v Leobnu leta 1772. Postal je duhovnik v Sopronu, pozneje pa je napredoval do naslovnega škofa in svetovalca dunajskega dvora za verska vprašanja. V predgovoru je opisal zgodovino zračne ladje. Arhit iz Tarenta je v prvi polovici 4. stoletja p. n. š. opisal polet obešenega lesenega goloba, ki ga je premikal skriti tok stisnjene pare. V 14. stoletju je halberstadtski škof avguštinec Albert iz Saške primerjal plovnost zraka v bližini ognja s plovnostjo na površini vode v bližini zraka.

Dubrovniški meščan **Brne Zamagna** (Bernard Zamanja, Džamanjić, * 9. 11. 1735 Dubrovnik; † 20. 4. 1820 Dubrovnik) je bil Boškovičev učenec na jezuitskem kolegiju v Rimu. Leta 1768 je tam študiral teologijo. Kot eden najpomembnejših hrvaških latinskih pesnikov je rime zlagal predvsem o znanstvenih vprašanjih.

Lana je pravilno izračunal vzgon, ni pa se menil za trdnost krogel. Stroške izdelave zračne ladje je ocenil na borih 100 zlatnikov, vendar zaradi prisege o uboštву ni mogel priskrbeti niti te, razmeroma majhne vsote.¹⁹ Tako si je prihranil razočaranje ob opazovanju zunanjega tlaka, ki bi gotovo strl njegove krogle. Predvidel je uporabo balonov na podoben način, kot je četrтisočletja pozneje Slovenec Herman Potočnik (1892-1929) začrtal razvoj raketne in vesoljske tehnike.

3 Vega in prvi poleti z baloni

Prvi polet z balonom se je v začetku 18. stoletja posrečil portugalsko-brazilskemu jezuitu Gusmāu²⁰ v Lizboni. Z uporabo toplega zraka se je dvignil do višine strehe kraljevske palače. 17. 3. 1709 ga je zato portugalski kralj bogato nagradil. Pozneje Gusmāo ni izpolnil vseh pričakovanih oblasti. Inkvizicija ga je vrgla v zapor, iz katerega so mu prijatelji pomagali zbežati v Španijo.

Lanovo ladjo sta skoraj stoletje po njegovi smrti priredila brata Joseph Michel (1740-1810) in Jacques Etienne de Montgolfier (1745-1799). Bila sta lastnika

tovarne papirja v Annonayu, zato sta namesto trdih izpraznjenih krogel raje uporabila mehka in raztegljiva ogrodja. 5. 6. 1783 ju je balon z razredčenim zrakom ponesel nad Pariz. Polet so si med množico radovednežev ogledali kralj Ludvik XVI (1754-1793), Benjamin Franklin in Barthélemy Faujas de Saint-Fond (Barthélémy, 1741-1819). Faujas je poročilo o poletu nemudoma dodal v knjigo, ki jo je istega leta objavil v Parizu. Ocenil je, da bi se Lanova ladja še bolje obnesla od Montgolfierjeve.²¹ Knjige o aerostatiki so šle za med. Za ljubljansko licejsko knjižnico so nabavili ducat francoskih, angleških in nemških del o aerostatiki, tiskanih med letoma 1783 in 1786, med njimi največ Faujasovih.



Slika 3: Montgolfierjev balon v Versaillesu 19. 9. 1783.

Vega je kmalu slišal za uspeh bratov Montgolfier, saj je Faujasovo delo že leto po pariški izdaji prevedel nekdanji benediktinec Franz Übelacker na Dunaju. Seveda se Nemci niso dali prehiteti Francozom, zato je Übelacker opisal še štiristo let starejša raziskovanja poletov v Nemčiji. 6. 6. 1784 je Vega opazoval prvi dunajski polet toplozračnega balona. Istega leta je napredoval v nadporočnika in na Dunaju izdal drugi del matematičnih predavanj.

Za balone sta se navdušila tudi profesor fizike Abbé Jean François Pilâtre de Rozier (1754-1785)²² in François Laurent markiz d'Arlandes (1742-1809), ki je leta 1781 postal major. 21. 11. 1783 sta se šest minut pred drugo uro popoldne pustila nositi balonu z razredčenim zrakom nad La Muette pri Parizu. Pozneje je Rozier postal prva žrtev obetajočega zračnega prometa, saj mu je med preletom Rokavskoga preliva gorilnik zažgal vodik v majhnem balonu.

Gradiščanski Hrvat Ivan Baptist Horvat (1732-1799) je leta 1783 v Budimu objavil prvi opis poleta aerostatske krogle, balona, polnega vodika.²³ S takšnim balonom

17 Gabrijel Gruber (* 6. 5. 1740 Dunaj; † 25. 3. 1805 Sankt Peterburg).

18 Domin, 1987, 177.

19 Lana, 1670, poglavje VI; Domin, 1987, 175.

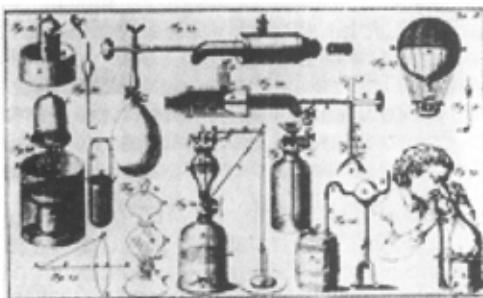
20 Bartholomei Laurenço de Gusmāo (1685-1724).

21 Domin, 1987, 177-178; Faujas, 1784, 3 (predgovor), 248-249.

22 Cantor, 1908, 4: 5.

sta 1. 12. 1783 prva poletela sorbonnski profesor Jacques Alexandre César Charles (1746-1823) in Nicolas Marie-Noel Robert (1761-1828) po nalogu pariške akademije. Charles je novoodkriti vodik izbral pomotoma, saj je misil, da sta ga uporabila tudi Montgolfierja.

1. 3. 1784 je Domin prvi na Ogrskem spustil balon, poln vodika nad dvorišče hiše Francisca Andrea de Stainerja v Györu. Podobne naprave je preizkušal še sedem let. Sestavljal je tudi zračne črpalki, getrane z lesnim ogljem. Po zgledu Fontane in Ingenhousza je oglje uporabljal za izboljšanje vakuma v živosrebrnem barometru.²⁴ Postopek je leta 1772 odkril Felice Fontana (1730-1805), duhovnik, profesor logike in fizike v Pisi in nato v Firencah, kjer je bil tudi fiziolog na dvoru toskanskega velikega vojvode Leopolda I. Domin je dobro poznal Nizozemca Jana Ingenhousza (1730-1799), ki je bil med letoma 1768-1779 zdravnik cesarske družine na bližnjem cesarskem Dunaju.



Slika 4: Dominov aerostat in vakuumska črpalka

Vega je vakuumske poskuse spoznal med študijem v Ljubljani, pozneje pa jih je opisoval v svojih knjigah. V njegovem času izbira med vakuumskim in polnjenim balonom ni bila več vprašljiva. Kot izkušen praktičen fizik je zavrnil Lanov model podobno kot Borelli in Leibniz. Menil je, da »zaradi pritiska zunanje atmosfere na površino votlih in praznih krogel ne bo mogoče kovinskih lupin krogel nikoli dovolj stanjšati, da bi bile lažje od teže zraka, ki bi ga krogle vsebovale«. S tem je zadel bistvo problema in podprt polnjenje balona z vodikom.²⁵

4 Sklep: Sodobni vakuumski baloni

Minilo je skoraj dvesto let preden se je leta 1843 Franço M. Marey Monge odločil, da bo preizkusil Lanovo ladjo. Iz ljubezni do znanosti je za poskuse zapravil nad 25.000 frankov. Po Lanovih navodilih je uporabil 0,1 mm debelo pločevino iz medenine. Krogle je nepredušno zaprl z dvema tankima plastema lakiranega papirja in izčrpal zrak. Naprava se ni dvignila, saj je zunanji zračni tlak stisnil krogle med črpanjem. Lana ni le neupravičeno zanemaril vpliv zunanjega tlaka na vakuumski balon; tudi njegov predračun v znesku 100 zlatnikov je bil občutno prenizek. Poleg denarja so mu manjkali tudi sodobni trši in lažji materiali.

Majhni Lanovi vakuumski baloni niso uporabni. Masa jeklene lupine daleč presega vzgon, če je lupina hkrati tudi edino ogrodje. Vgradnja podpor sprosti zahtevo za

debelino stene, žal pa notranje ogrodje prinese maso k celotnemu sistemu. Celo petkrat specifično lažji polimeri z jeklu podobnimi mehanskimi lastnostmi so pretežko ogrodje za majhne vakuumske balone.

Vzgon okroglega balona narašča s tretjo potenco polmera balona; masa ogrodja in sila nanj pa naraščata le z drugo potenco polmera. Vakuumski balon bi se dvignil pri dovolj velikem polmeru in dovolj debelem ogrodju, ko debeliną ogrodja lahko narašča sorazmerno s polmerom. Žal velikost takšnih naprav presega zmogljivosti sodobne industrije. Pri okroglem vakuumskem balonu polmera 24 m z 1 mm debelim ogrodjem iz valjanega jekla gostote 8 kg/dm^3 je sila vzgona enaka teži. Za ravnovesje pri 1 cm širokem ogrodju potrebujemo okrogli balon s polmerom 240 m, kar je malo manj od prostornine največjega do sedaj zgrajenega in upravljanega Zeppelina. Anton baron Codelli (1875-1945) si je v Ljubljani leta 1910 zamislil zračno ladjo dolgo 1 km s premerom 100 m. Njena prostornina $1,25 \text{ milijonov m}^3$ bi bila enajstkrat manjša od balona s polmerom 240 m. Vzgon bi presegel težo pri jeklenem ogrodju debelem komaj 0,9 mm, če bi bil v Codellijevi ladji vakuum.

Vakuumski balon s polimerskim ogrodjem gostote $1,6 \text{ kg/dm}^3$ bi lahko poletel brez uteži pri polmeru 4,8 m, prostornini blizu pol milijona litrov in masi manj kot pol tone; vendar bi zunanji tlak strl 1 mm debelo ogrodje. Drago črpanje balona s polmerom 50 m in 1 cm debelem polimerskim ogrodjem bi potnikom žal krepko zasili ceno potovalnih kart.

Uporabni čas navadnih balonov je odvisen od puščanja helija ali od izgube toplove v toplozračnih balonih. Pri večjih vakuumskih balonih je možnost netesnosti večja in črpanje dražje. Helijevi in vodikovi baloni ne potrebujejo trdnega ogrodja, saj je notranji tlak lahko enak zunanjemu. Vzgon vakuumskega balona le za petnajstino presega vzgon enako prostornega vodikovega balona, kar ne opravičuje uporabe dragega in težkega ogrodja. Vakuumski balon bi bil gospodaren le, če bi močno ogrodje balona obenem potrebovali zaradi varnosti ali če bi uporabljali vakuum v balonu.

Problemi z zunanjim tlakom se manjšajo v višjih predelih ozračja, kjer bi bil vakuumski balon trajnejši od konkurenčnih, polnih plina. Lažje od zraka so pred stoletjem odrinili težji tekmaci. Jim napredek vakuumske tehnike, novi materiali in tanke plasti obetajo širšo uporabo?

LITERATURA

- Domin, Josip Franjo. 1987. *Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka*. Zagreb: JAZU. 1: 1784. Györ: Streibig.
- Fabri, Honorato. 1669. *Physica id est scientia rerum corporearum*. I. Lyon.
- Faujas de Saint-Fond, Barthélemy. 1784. *Beschreibung der Versuche mit der Luftkugel*. Dunaj: Künzbeck. 1: 1783. Pariz: Cuchet.
- de Lana, Francesco Tertio. 1670. *Prodromo ovvero saggio di alcune invenzioni nuove premesso dell'Arte Maestra*. Brescia.
- de Lana, Francesco Tertio. 1684. *Magisterium Naturae et Artis*. I. Brescia: Ricciardi.
- Sturm, Johann Christoph. 1676. *Collegium experimentale*. Nürnberg: Endter. 2: 1685. Nürnberg: Endter.
- Vega, Jurij. 1800. *Vorlesungen über die Mathematik*, IV. Dunaj.
- Wolff, Christian. 1744. *Compendium elementarum matheseos universae*. Verona. 2: 1758. Lausanne, Ženeva: Bousquet.

23 Domin, 1987, 165, 171-172, 175-177.

24 Domin, 1987, 181-183.

25 Vega, 1800, 147-148, 150.

NASVETI

Vzrok za podaljšan čas črpanja vakuumskih sistemov in kako se temu izognemo

Ko začnemo črpati (evakuirati) vakuumski sistem, niti ne pomislimo, kaj vse se dogaja v njegovi notranjosti. Za uporabnika je pomembno le to, da bo v določenem času dosegel določen tlak, ki je pogoj, da se bo lahko začela tehnološka faza (npr. naparevanje, naprševanje, impregniranje...). Če vse lepo poteka, se ne vznemirjam. Čisto drugače pa je, če v predvidenem času, ki smo ga vajeni, ne dosežemo določenega tlaka. Tako pomislimo na vse mogoče: črpalka je pokvarjena, merilnik kaže narobe in še sto drugih vzrokov lahko »najdemo«. V največ primerih pa je vzrok povečana relativna vlažnost atmosferskega zraka iz okolice v kombinaciji z nekaj naše malomarnosti. O tem bo beseda v tem poglavju.

Vakuumskega sistema nikoli ne moremo izčrpati do popolnega vakuma. V njem ostane *residualna atmosfera* plinov in par. *Celotni (totalni) tlak* pri tem je vsota *delnih (parcialnih) tlakov* posameznih plinov in par in ga imenujemo *končni tlak*. Ko plinske in parne molekule zaradi svojega termičnega gibanja zadevajo ob trdno površino (trdnino), nastajajo različni pojavi:

- *adsorpcija* (ujetje molekul na trdni površini v notranjosti vakuumskih posode)
- *desorpcija* (odhajanje molekul s te površine, torej nasprotni pojav od adsorpcije)
- *odboj* (molekule priletijo na površino in se od nje odbijejo nazaj v prostor)
- *difuzija* (prodiranje adsorbiranih molekul oz. atomov s površine v notranjost trdnega materiala (*absorpcija*) ali iz njega in nato sproščanje v notranjost vakuumskih posode. (To, zadnje, imenujemo tudi *razplinjevanje*.)
- *odstranjevanje adsorbiranih molekul* zaradi trkov drugih molekul
- *površinske reakcije* (pojav nastanka novih molekul na površini iz adsorbiranih in drugih molekul).

Nekaj naštetih pojavov ima težnjo, da odvzemajo molekule iz plinske faze, drugi pojavi pa jih silijo v plinsko stanje.

Na končni tlak pa vplivajo tudi (*realne*) *netesnosti*, ki se pojavijo v stenah vakuumskih posode (npr. na zvarih, priključkih itd.). *Navidezna netesnost* pa je v bistvu desorpcija, tj. sproščanje plinskih (parnih) molekul iz trdnih materialov (razplinjevanje) ali z njihove površine (odplinjevanje). K navidezni netesnosti dodajmo še *permeacijo*, ki je kombinacija več fizikalnih pojavov, tj. neke vrste »puščanje« skozi strukturo materiala, poseb-

no skozi polimerne materiale (npr. tesnila). Ko pa se v evakuiranem sistemu odvija tehnološki postopek pri povišani temperaturi, pa se navadno pojavi še dodatna desorpcija oz. odplinjevanje iz materialov, ki jih segregavamo.

Navadno pojava adsorpcije in desorpcije prevladuja v vakuumskih sistemih, pri čemer gre predvsem za vodno paro. Pri črpanju se ta začne sproščati (desorbirati) z notranjih površin, za kar je potrebna energija (tj. toploota), ki jo molekule vode lahko odvzemajo le iz materiala, na katerem so se adsorbirale oz. kondenzirale. Ta material se začne ohlajati, in prav rado se zgodi, da kondenzat vodne pare (voda) zmrzne, led pa le počasi odhlapava ali *sublimira*. (Sublimacija je prehod iz trdnega stanja neposredno v plinasto.)

Nasičeni parni tlak vode pri 100-odstotni *relativni vlažnosti* je pri 0 °C 6,1 mbar, kar je 4,8 g/m³, pri 20 °C pa 23,37 mbar oz. 17,3 g/m³. Če nekoliko poenostavimo, bi lahko rekli, da je pri 20 °C in 100-odstotni vlažnosti količinsko 3,6-krat več vodne pare v vakuumskih posodi kot pri 0 °C. In če je toliko več pare v vakuumskih posodi, jo lahko tudi več izčrpamo ter tako dosežemo želeni *delovni tlak* v krajšem času, pod pogojem, da vzdržujemo vseskozi temperaturo 20 °C. To pa lahko dosežemo le s segrevanjem, vendar tega navadno ne počnemo (razen pri ultravisokovakuumskih sistemih), ampak dopustimo, da se izhlapevanje samodejno uravnava. To pa pomeni, da bodo časi črpanja do (predpisane) delovnega tlaka (velja tudi za končni tlak) tem daljši, čim več bo vlage v vakuumskem sistemu. Ko odpiramo vakuumsko komoro (npr. pri zamenjavi vložka) navadno izpostavimo njene notranje površine okoliški atmosferi, ki pa je navadno vlažna*. Čim več je vlage v okoliškem zraku in čim dalj časa je komora odprta, tem več se je bo adsorbiralo na notranjih trdnih površinah in tem daljši bodo časi črpanja do delovnega tlaka. Občutno povečanje črpalnega časa pa nastane, če notranje stene niso čiste, kar je najbolj pogost pojav pri naparevalnikih in naprševalnikih, pa tudi pri drugih vakuumskih sistemih, kjer se na stenah nabira nečistoča, navadno kovinska naparina, ki je močno porozna in slastno vpija vlago, ki iz poroznostnih kapilar** le počasi odhlapava. Končnega tlaka, ki smo ga bili vajeni doseči, ko je bil sistem še čist, brez pregrevanja sploh ne moremo doseči v nekem »doglednem« času. Časi črpanja do delovnega tlaka se zato podvojijo, potrojijo, ..., vzrok pa je cloveška malomarnost. Zato je pomembno, da notranje površine v vakuumskih napravah skrbno in

* Kolikšna je vlažnost zraka, nam pove razmerje med *nenasičenim* in *nasičenim parnim tlakom vodne pare*, izraženo v odstotkih. To razmerje imenujemo *relativna vlažnost, RH(%)*. RH = 100 % pri določeni temperaturi pomeni, da je v zraku toliko vodne pare, kot jo le-ta sploh lahko sprejme. Kar je več, se v hipu kondenzira. Relativno vlažnost merimo s *higrometri*, ki so preprosti in poceni merilniki.

** Pri kapilarni poroznosti se lahko dogodi, da se v kapilarah (premera okoli 10 nm in temperaturi 300 K) nabere kondenzat vode že pri relativni vlažnosti zraka nad 32 %.

pogosto očistimo. Navadno imajo naparevalniki ob stenah kovinske plošče, ki se jih da izvleči in enostavno, mehanično očistiti naparino (na suhol!). Čiščenje z uporabo tekočin, kot so topila, lužine, kisline itd., je nedopustno z več ozirov (visok parni tlak, kapilarni efekt, toksičnost itd.). Druge dele v notranjosti naparevalnika lahko zaščitimo z ovijanjem z aluminijasto folijo, ki jo pri čiščenju enostavno zavrzemo ter nadomestimo z novo.

Kadar se vam zgodi, da »nenadoma« ne dosežete želenega vakuma v času, ki ste ga bili vajeni, najprej poglejte na stenski higrometer (Če ga nimate, pa poglejte skozi okno, kakšno je vreme. Če dežuje, je gotovo relativna vlažnost tudi v prostoru zelo visoka.) pa še v svoj »spomin«, kdaj ste zadnjič očistili notranjost vakuumskih komor. Če imate »čisto« vest, potem bo pa res napaka kje drugje.

Vplivu relativne vlažnosti in njenega spreminjanja, s tem pa tudi spreminjanja časa črpanja do delovnega tlaka, se izogibamo tako, da vakuumski sistem pred vpustom atmosfere ogrejemo. Zato imajo nekateri veliki proizvodni sistemi (naparevalniki) zunanje stene prepredene s kovinskimi (bakrenimi) cevmi, skozi katere lahko spustimo toplo vodo. Na ogrete notranje površine se pri vpustu okoliškega (vedno vlažnega) zraka adsorbira manj vodnih molekul, pri kasnejšem črpanju pa le-te hitreje odhlapijo.

Drugi način je vpust suhega dušika namesto vlažnega zraka iz okolice. Adsorbirane prve plasti dušika na trdni površini preprečujejo adsorpcijo vodnih molekul neposredno na njej. Na trdnih površinah so namreč vezavne sile najmočnejše in bi bilo treba za desorpcijo vodnih molekul veliko toplotne energije (85 kJ/mol). Če pa se molekule vodne pare adsorbirajo na plasteh, ki jih tvorijo molekule dušika (ali drugih permanentnih plinov), pa so vezavne sile mnogokrat manjše in je zato toplotna energija za njihovo desorpcijo manjša. Manjša pa je v splošnem tudi energija za desorpcijo molekul permanentnih plinov s trdne površine.

Odsvetujemo pa uporabo »suhega zraka« namesto suhega dušika, ker je priprava takega zraka povezana s sušilnimi filterji, ki se hitro ovlažijo in postanejo neučinkoviti. Na sprotročno zamenjavo pa navadno pozabimo ali pa se zadovoljimo z lažnim prepričanjem, da je sušilni material še dober.

Odstranjevanje adsorbiranih vodnih molekul z notranjih površin vakuumskih posode gre v splošnem najhitreje z uporabo plazme. Pri nekaterih vakuumskih sistemih je tudi to omogočeno.

V tehniki grobega in srednjega vakuma (npr. industrija žarnic) uporabljajo za hitrejše odstranjevanje vlage tudi izplakovanje s suhimi plini.

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

POVABILO K VČLANJENJU ZA LETO 2003

Dragi DVTS član

Naše društvo z več kot 300 člani je živa organizacija, ki želi razširjati znanje s področij površin, stičnih površin, tankih plasti, plazme, mikroelektronike, vakuumskih metalurgije, nanostruktur ter vakuumskih znanosti in tehnologij. Pri tem skušamo razvijati medsebojne odnose in nova poznanstva, vse z namenom, da na omenjenih toričnih pomagamo razviti in odkrivati ekonomsko čim uspešnejše postopke.

Zastavljene cilje skušamo dosegati z naslednjimi dejavnostmi:

- prirejamo izobraževalne tečaje (osnove, netesnost, vzdrževanje, vakuumski sistemi in črpalki) za industrijo in raziskovalne inštitucije
- organiziramo strokovna srečanja
- redno izdajamo revijo Vakuumist (4-krat letno)
- občasno izdamo strokovno knjigo
- vzdržujemo stike s tovrstnimi organizacijami in strokovnjaki v tujini

Vključeni smo v Elektrotehnično zvezo Slovenije (EZS) in v Zvezo inženirjev in tehnikov Slovenije (ZITS) ter v Mednarodno zvezo za vakuumsko znanost, tehnologije in aplikacije (IUVSTA) in povsod veljamo za sposobno in dejavno asociacijo.

Članstvo v DVTS omogoča predvsem lažjo navezavo stikov s sorodnimi strokovnjaki in možnost aktivnega vklopa v organe društva. Poleg tega pa kot društvo nudimo svojim članom prejemanje revije Vakuumist, nekatere popuste pri naših prireditvah in nakupih knjig in nasvete za stik s strokovnjaki za posamezna področja omenjenih dejavnosti. Vabimo vas, da obiščete našo domačo stran, kjer je vse še podrobneje predstavljeno.

Članarina za leto 2003 bo ostala enaka lanski tj. 3000 SIT in želimo, da jo člani poravnate že v začetku leta, novi interesenti pa, da tudi korajno pristopite.

V prihajajočem novem letu 2003 vam vsem želimo veliko strokovnih uspehov in osebne srečel!

december 2002

Izvršni odbor DVTS

NOVICE

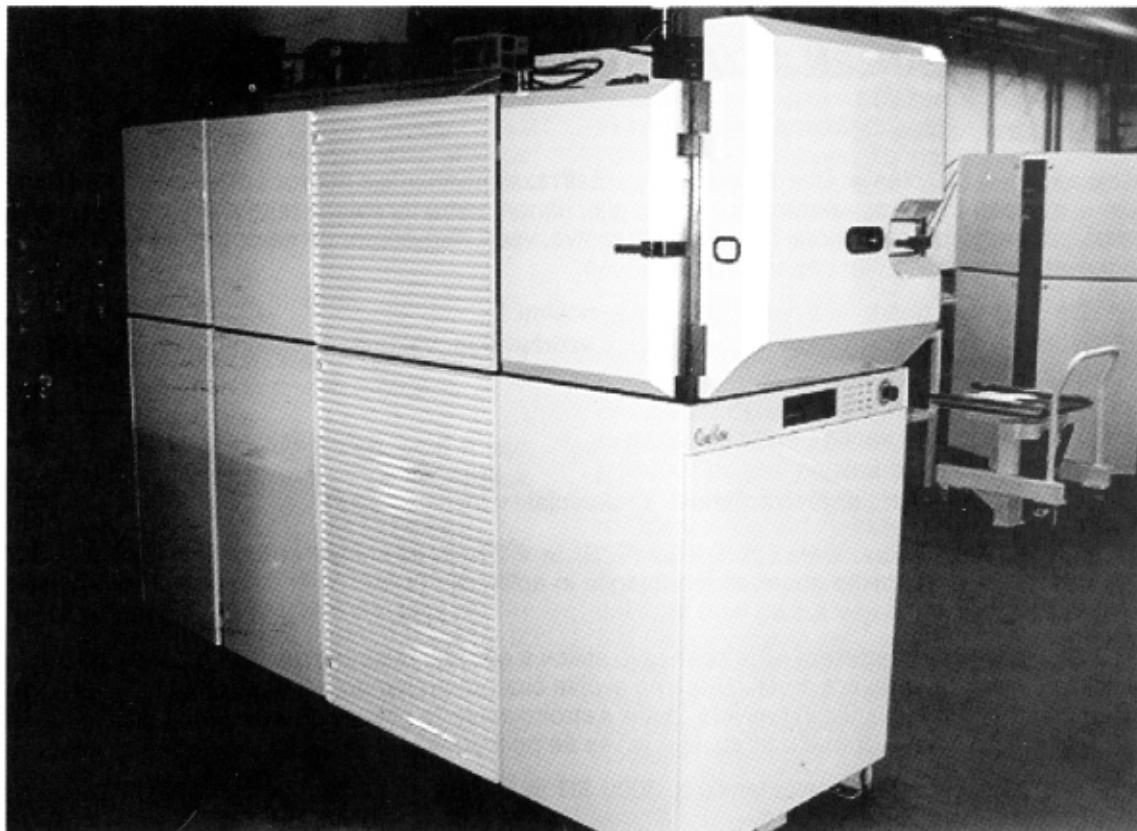
Nova naprava za nanos keramičnih trdih prevlek

V začetku decembra smo v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu »Jožef Stefan« po velikih naporih dobili novo napravo za nanos trdih keramičnih prevlek. Naprava je velika pridobitev iz več razlogov. Omogočila nam bo razvoj nove generacije trdih prevlek, ki jih bomo lahko pripravili na podlagah oz. orodijih poljubne geometrije. Nanos prevlek bo možen tudi pri nizki temperaturi podlag in na podlage večjih dimenzij (največji premer 400 mm, največja višina 400 mm). Napravo bomo lahko uporabili tudi za nanos zaščitnih prevlek za potrebe industrijskih partnerjev. V njej bomo lahko pripravili različne večkomponentne prevleke (npr. TiAlN), večplastne strukture (npr. TiN/TiAlN), prevleke TiB₂ in prevleke na osnovi ogljika.

V Odseku za tanke plasti in površine na Institutu »Jožef Stefan« smo se začeli že leta 1982 ukvarjati s keramičnimi trdimi prevlekami, ki se uporablajo za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo. Zaščita orodij pred obrabo je predmet intenzivnih raziskav že od samega začetka njihove uporabe. Prva orodja so bila narejena

iz ogljikovih jekel na začetku devetnajstega stoletja. Konec devetnajstega stoletja so bila narejena prva orodja iz hitroreznega jekla. To so visokolegirana molibdenova ali volframova jekla, ki se odlikujejo po zelo veliki trdoti (okrog 68 HRC ali 860 HV).

Za utrditev površine teh jekel se že več kot sto let uporablja po-stopek plinskega nitriranja in cementiranja oz. nitriranja v soleh. Bistvo teh difuzijskih postopkov je modifikacija sestave površine jekla. Nitridi oz. karbidi, ki nastanejo v površinski coni, le-to utrdijo do trdote okrog 1100 HV. Za utrditev površine strojnih delov pa tudi nekaterih orodij se že več kot sto let uporablja elektrokemijski postopek nanašanja trdega kroma. Trdo kromanje in nitriranje v soleh sta ekološko zelo problematična postopka, zato je njihova uporaba omejena. Na začetku tridesetih let prejšnjega stoletja so se pojavila prva orodja na osnovi karbidne trdline (WC s kobaltovim vezivom). Nekako v istem času je bil razvit postopek plazemskega nitriranja, ki je tudi difuzijski postopek, podoben plinskemu nitriranju. Difuzijski



Slika 1: Nova naprava za nanos keramičnih trdih prevlek CC 800

postopki modifikacije površine orodnih in drugih jekel ter postopki elektrokemijskega nanašanja funkcionalnih prevlek so osnovni postopki inženirstva površin. Površina orodja in strojnih delov je najpomembnejši del tribološkega sistema, saj je v neposrednem stiku z obdelovancem. Plazemski difuzijski postopki so nasprotno od plinskih in solnih hitrejši in omogočajo bolj natančno kontrolo rasti difuzijske in spojinske plasti.

Na začetku sedemdesetih let prejšnjega stoletja so v švedskem podjetju Sandvik s kemijskim postopkom nanašanja iz parne faze (CVD) naredili prve keramične prevleke. Ker je temperatura nanašanja pri konvencionalnih CVD-postopkih visoka (okrog 1000 °C), se uporabljajo samo za nanos trdih prevlek na orodja iz karbidne trdine. Kasneje so bili razviti plazemski spodbujeni CVD-postopki, ki so omogočili nanos keramičnih plasti pri precej nižjih temperaturah podlag. CVD-keramične prevleke je tako možno nanesti tudi na hitrezna in druga orodna jekla.

Na začetku osemdesetih let prejšnjega stoletja so v podjetju Balzers naredili prve keramične prevleke s PVD-postopkom, bolj natančno povedano, z reaktivnim naparevanjem z nizkoenergijskim elektronskim curkom. Osnova tega postopka je nizkotlačna plazma, ki so jo naredili s termoionskim izvirom. Nizkonapetostni plazemski lok je izvir elektronov za segrevanje podlag, izvir argonovih ionov za ionsko čiščenje podlag in izvir elektronov, s katerimi segrevamo material v lončku za izparevanje. Nizkoenergijski elektroni zelo učinkovito ionizirajo atome inertnega in reaktivnega plina in izparejene kovinske atome, zato je stopnja ionizacije v takšnem sistemu v primerjavi z nekaterimi drugimi PVD-postopki relativno visoka. Po tem principu deluja tudi dve naši napravi, ki smo ju doslej uporabljali za nanos trdih keramičnih prevlek.

Kasneje je bil razvit postopek naparevanja trdih prevlek s katodnim lokom. Zanimivo je, da so ta postopek najprej patentirali v bivši Sovjetski zvezi. Patent je nato odkupilo ameriško podjetje Multi-Arc, ki je na njegovi osnovi razvilo vrhunske profesionalne naprave, ki se v industrijski proizvodnji zelo pogosto uporabljajo. Nekoliko kasneje so bile razvite naprave za nanašanje keramičnih prevlek z naprševanjem. V ta namen se uporabljajo t. i. »unbalanced« magnetroni. Vsak od teh postopkov ima svoje prednosti in slabosti.

Postopek naparevanja z nizkoenergijskim elektronskim curkom se uporablja samo za nanos binarnih nitridov, karbidov in karbonitridov prehodnih kovin. Pri tem pa smo zelo omejeni z velikostjo orodij, na katera lahko nanesemo prevleke, saj je z enim bolj ali manj točkastim izvirom nemogoče doseči nanos enakomerno debele in po sestavi homogene prevleke. Ker je material v lončku staljen, mora biti le-ta v horizontalnem položaju, da talina ne steče iz njega. Sodobnih prevlek na osnovi večkomponentnih in večplastnih struktur s takšnim postopkom ni mogoče pripraviti. Pač pa se ta postopek odlikuje po učinkovitem in enostavnim čiščenju površine orodij z nizkotlačno plazmo, ki je izvir argonovih ionov za jedkanje.

Pri naparevanju s katodnim lokom se material v izviru stali samo na mikropodročju površine tarče, kjer se prizge lok. Lok se vsakič prizge v drugi točki površine in naključno potuje po njej. Stopnja ionizacije izparjenih atomov in skupkov atomov je zelo visoka, tudi 100 odstotkov. Izviri, ki jih je lahko tudi več kot dvajset, so

nameščeni na steni vakuumske posode. Izviri so v splošnem krožne oblike z značilnim premerom okrog 60 mm. Izjemoma imajo lahko tudi obliko pravokotnika z značilno površino 100 mm x 400 mm.

Pri naparevanju večkomponentnih prevlek in prevlek v obliki večplastnih struktur uporabljamo manjše izvire različnih materialov čistih kovin in zlitin. Če jih izmenično vklapljam in izklapljam, lahko pripravimo večplastne strukture. Če so izviri na nasprotnih stenah vakuumske posode in stalno delujejo, lahko z regulacijo hitrosti vrtenja določimo modulacijsko periodo t. i. superrešetke, tj. večplastne strukture z nekaj sto plastmi različnih materialov. Če je debelina posameznih plasti manj kot 10 nm, sta trdota in elastični modul takšnih struktur popolnoma drugačni od plasti, iz katerih je sestavljena. Takšne prevleke so bistveno bolj žilave, trdota pa je lahko tudi za faktor dva večja od trdote posameznih plasti. Trdota plasti je odpornost materiala proti plastični deformaciji. Če hočemo trdoto povečati, moramo zmanjšati gibljivost in gostoto dislokacij. V t. i. superrešetkah so meje med plastmi ovira za gibanje dislokacij in mikrorazpok, zato se trdota in žilavost le-teh poveča. Velika trdota prevlek, ki jih nanesemo na mehkejše in žilave podlage iz jekla ali karbidne trdine, zmanjšuje obrabo orodij. Vendar pa s tribološkega vidika trdota ni edina lastnost, ki jo morajo imeti prevleke, da zmanjšajo obrabo orodja. V nekaterih primerih (npr. ko prevleke nanesemo na podlage iz jekla za delo v vročem, kis so nekoliko manj trda) morajo biti prevleke tudi žilave. Velika trdota in velika žilavost se izključujejo. Hkratno povečanje obeh je mogoče doseči samo v prej omenjenih superrešetkah.

Večplastne strukture in večkomponentne prevleke lahko pripravimo tudi z naprševanjem s t. i. »unbalanced« magnetronskim izvirom. Prednost takšnih izvirov je v tem, da lahko njihovo geometrijo in velikost bolj ali manj poljubno prilagodimo svojim potrebam. V večini primerov imajo pravokotno obliko z značilno površino 100 mm x 600 mm. Pri magnetronskih izvirih z močnimi samarij-kobaltovimi magneti zgostimo plazmo pred tarčo. Plazma je izvir argonovih in kriptonovih ionov, s katerimi razpršujemo tarčo. Z vidika komercialne uporabe naprav z magnetronskimi izviri je pomembna do-



Slika 2: Transport naprave z avtovigalom v prvo nadstropje poslovno-stanovanjskega centra v Domžalah, kjer je Center za trde prevleke



Slika 3: Center za trde prevleke Instituta »Jožef Stefan«

volj velika hitrost nanašanja prevleke, ki mora biti več kot 1 mikrometer na uro. Značilna debelina trdih prevlek je namreč 3 do 4 mikrometre. Hitrost naprševanja je odvisna od atomske mase ionov, gostote toka ionov na tarčo in v manjši meri od njihove energije.

Praviloma se uporablja argonova plazma, ker je argon relativno poceni. Pogosto uporabljamo tudi mešanico argona in kriptona. Ksenona zaradi visoke cene ne uporabljamo, čeprav je koeficient razprševanja za te ione zaradi njihove velike atomske mase največji med žlatnimi plini. Da bi dosegli kompaktno prevleko z ustrezno mikrostrukturo, moramo plast keramične prevleke, ki raste na podlagi, obstreljevati z ioni žlahtnega in reaktivnega plina ter kovinskimi ioni. Zato mora biti plazma prisotna ne samo pred tarčami, ampak tudi pred podlagami. To lahko dosežemo s posebno konstrukcijo magnetronskih izvirov, ki jo poznamo pod imenom »unbalanced«.

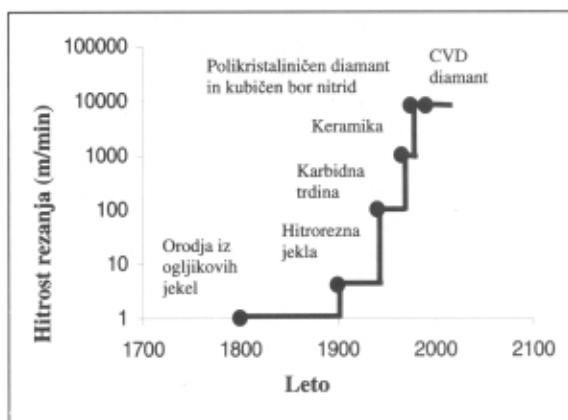
Za nanos vakuumskih (PVD) trdih keramičnih prevlek imamo na Institutu »Jožef Stefan« več naprav. Prve prevleke smo naredili v doma narejeni manjši napravi, ki deluje po principu reaktivnega naprševanja, in v eksperimentalni napravi Sputron. To napravo kljub častitljivi starosti 23 let še danes uporabljamo v raziskovalne namene.

Leta 1985 smo ustanovili Center za trde prevleke, kjer že sedemnajsto leto nanašamo TiN- in CrN-prevleke za potrebe slovenske industrije. Center je bil sprva opremljen z eno profesionalno napravo za nanos keramičnih trdih prevlek BAI 730 (Balzers). Nakup naprave je omogočilo podjetje SMELT, medtem ko je Institut »Jožef Stefan« poskrbel za prostore in drugo infrastrukturo. Leta 1991 smo v okviru bilateralnega projekta dobili od podjetja Balzers še eno napravo BAI 730, ki pa jo uporabljamo izključno v raziskovalne namene. Napravo smo opremili z energij-skim in masnim spektrometrom za analizo nizkotlačne plazme. Začetki delovanja centra so bili zelo obetavni. V prostoru bivše Jugoslavije smo imeli več kot 600 industrijskih partnerjev. Zato je po razpadu bivše države imel naš center veliko težav, tudi zato, ker je bila po letu 1990 slovenska strojna in druga industrija v hudi krizi. Razmere so se po letu 1995 bolj ali manj normalizirale.

Danes posluje center zelo uspešno. Ves čas obstoja centra daje Odsek za tanke plasti in površine tehnološko podporo. Že pred leti je postalo jasno, da potrebujemo za razvoj nove generacije prevlek sodobnejšo napravo. Prve aktivnosti v tej smeri so se začele pred dobrima dvema letoma. Žal finančne razmere na Institutu »Jožef Stefan« niso omogočale takojšnje nabave nove naprave. »Zeleno luč« za nakup le-te smo

dobili sredi letosnjega leta, ko nam je Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport v okviru 11. paketa raziskovalne opreme odobrilo sofinanciranje v višini 25 %. Na razpisu smo se odločili za nekoliko dopolnjeno napravo CC 800/7 nemškega podjetja CemeCon iz Würselena pri Aachnu. Podjetje CemeCon je leta 1985 ustanovil dr. Leyendecker, ki je pred tem delal na aachenski tehniški univerzi. Danes v podjetju dela več kot 150 ljudi. CemeCon je vodilno podjetje v svetu na področju diamantnih prevlek, ki jih pripravijo s kemijskim postopkom iz parne faze. Prvi na svetu so razvili postopek priprave gladkih diamantnih prevlek, ki se uporabljajo za zaščito rezalnih orodij za obdelavo kompozitnih materialov in aluminijevih zlitin.

Delovanje CemeConovih naprav za nanos PVD-prevlek temelji na reaktivnem naprševanju z že omenjenimi »unbalanced« magnetronskimi izviri. Naša naprava ima štiri takšne izvire z velikostjo 88 mm x 200 mm. Delovni volumen je 400 mm v premeru in 400 mm v višino. To je tudi največji dovoljen volumen podlage oz. orodja, na katerega lahko nanesemo keramično trdo prevleko. V profesionalni napravi BAI 730 je navečja dopustna dimenzija orodja 150 mm v premeru in 300 mm v višino. Nova naprava je v tem pogledu velika pridobitev. Z električno močjo na tarčah je možno regulirati tudi temperaturo podlag, ki je lahko med 200 in 450 °C. To pomeni, da lahko nanesemo keramične prevleke tudi na podlage iz tistih orodnih jekel, ki so bila popuščana



Slika 4: Hitrosti rezanja v odvisnosti od orodnega materiala

pri temperaturi pod 200 °C. V napravi BAI 730 je delovna temperatura okrog 450 °C, zato lahko v njej nanašamo prevleke samo na orodna jekla, ki so bila popuščana pri temperaturi nad 500 °C in na orodja iz karbidne trdine. Kot je bilo že opisano, je v novi napravi možno pripraviti trde prevleke nove generacije (več-komponetne in nanokompozitne prevleke ter prevleke na osnovi večplastnih struktur in t. i. superrešetk).

Konvencionalne prevleke na osnovi TiN se še vedno uporabljajo za zaščito rezalnih orodij, ki delajo pri majhnih hitrostih rezanja. Takšna orodja so narejena iz hitoreznegra jekla. Rezalna orodja za visokohitrostno obdelavo so narejena iz karbidne trdine, zaščitimo pa jih z TiAlN-prevleko ali z različnimi večplastnimi in nanokompozitnimi prevlekami. Z istimi prevlekami se zaščitijo tudi rezalna orodja za obdelavo titanovih in nikljevih zlitin. Za obdelavo bakrovih in aluminijevih zlitin pa so najbolj primerne CrN-prevleke. Diamantne

in diamantu podobne prevleke se uporabljajo za obdelavo neferitnih materialov, predvsem pa za obdelavo kompozitnih materialov. Diamantu podobne prevleke (DLC) so tiste na osnovi ogljika, pri čemer je del ogljika vezan z grafitnimi (sp^2), del pa z diamantnimi kemijskimi vezmi (sp^3). Ker je razmerje med deležem obeh vez je lahko poljubno, je tudi spekter različnih DLC-prevlek zelo širok. Trdota DLC-prevlek je nad 1000 HV. Njihova trdota z raščim deležem diamantnih kemijskih vez je narašča. Če za pripravo takšnih prevlek uporabimo acetilen kot izvir ogljikovih atomov, se v prevleko vgradi tudi nekaj vodika. Takšne prevleke označujemo z a-C:H. Slabo oprijemljivost DLC prevlek na podlage iz orodnega jekla ali karbidne trdine izboljšamo, če najprej nanesemo vmesno kovinsko plast, nato pa delež kovinske komponente po-stopno zmanjšamo. Takšne prevleke poznamo pod oznako Me-C:H. V splošnem se DLC-prevleke odlikujejo po zelo majhnem koeficientu trenja (0,01), zato se jih uporablja kot trdo mazivo. Lansko leto so raziskovalci ameriškega Argonne National Instituta poročali o prevlekah na osnovi ogljika, ki so imele koeficient trenja 0,001 (NFC – nearly frictionless coatings), torej precej manj od teflona. Zanimivo je, da so jih pripravili v CemeConovi napravi CC 800. Prevleke na osnovi ogljika se pogosto uporabljajo tudi v kombinaciji s trdo keramično prevleko (npr. TiAlN). Orodja, zaščitena s takšno kombinacijo prevlek, lahko uporabimo za obdelavo na suho, tj. brez hladilno-mazalnih tekočin, ki so zdravju in okolju škodljive. Rezalna orodja se v tem primeru hlađa le s komprimiranim zrakom. Napredek na področju razvoja orodnih materialov in postopkov njihove zaščite se lepo vidi v hitrostih rezanja, ki jih omogočajo. S prvimi rezalnimi orodji na osnovi ogljikovih jekel so bile največje hitrosti rezanja okrog 1 m/min. S hitroreznimi jekeli se je hitrost rezanja povečala na skoraj 10 m/min. Rezalna orodja iz karbidne trdine omogočajo hitrosti rezanja do 100 m/min. Če orodja iz karbidne trdine in hitroreznega jekla prekrijemo s PVD-prevleko, se rezalna hitrost v primerjavi z neprekritimi poveča za nekajkrat. Z rezalnimi orodji iz keramike se da doseči rezalne hitrosti okrog 1000 m/min. Največje hitrosti rezanja (okrog 10.000 m/min) omogočajo orodja iz polikristaliničnega diamanta in kubičnega borovega nitrida. Podobne hitrosti rezanja dosežemo z rezalnimi orodji iz karbidne trdine, če jih prekrijemo z diamantnimi ali kubičnimi bornitridnimi CVD-prevlekami.

V zvezi z novo napravo je vredno omeniti tudi podvig, ki je uspel našim prizadavnim sodelavcem iz delavnice IJS. Napravo, veliko 2900 mm x 1000 mm x 2200 mm in težko 2000 kg, je bilo treba spraviti v prvo nadstropje poslovno-stanovanjske zgradbe v središču Domžal. Problem smo rešili tako, da smo odprli steno zgradbe, postavili 5,5 m visok oder in nato z avtodvigalom napravo dvignili na oder. V prostore Centra smo jo nato potegnili z dvema ročnima viličarjem. Ves transport je potekal varno in hitro, za kar se moram posebej zahvaliti sodelavcem iz delavnice IJS. To seveda ni njihov prvi podvig te vrste. Žal njihovo delo te vrste, ki je zelo nevarno in odgovorno, pogosto ostane neopaženo, nenagrajeno in necenjeno. Zato se jim na tem mestu lepo zahvaljujem za res profesionalno opravljeno delo.

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

Izobraževalni program Društva za vakuumsko tehniko Slovenije - 2003

Vse uporabnike vakuumskih tehnika in druge interesente obveščamo, da so v letu 2003 predvideni naslednji štirje strokovnoizobraževalni tečaji (predvidoma vsak enkrat v pomladanskem in drugič v jesenskem obdobju):

1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE (tridnevni, predvidoma 21.-23. maja in 22.-24. oktobra)

Na tem tečaju je predstavljena celotna vakuumskih tehnika ter vsa njena področja (merjenje in ustvarjanje vakuma, tanke plasti, pomen površin, plazma, vakuumsko metalurgija, elektronski materiali in nanotehnologije). Kot prvo slušatelji spoznajo fizikalne osnove vakuumskih tehnika, potem povezavne elemente (spojke, ventili, tesnila) ter črpalki in merilnike za grobi, srednji, visoki in ultravisoki vakuum. Podane so osnove konstruiranja, pomembnost materialov in čistoče. Poleg pomena in razvoja vakuumskih tehnika so predstavljene še tankoplastne in druge vakuumskih tehnologije, iskanje netesnih mest (»leak detekcija«), analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov. Skupno z vajami ter z ogledom vakuumskih laboratorijev okoliških inštitutov (IJS, ITPO in IMT) znese to 28 šolskih ur programa.

Cena tečaja je **45.000 SIT**. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj o vakuumski tehniki in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med glavnim odmorom.

2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV (dvodnevni; predvidoma 8.-9. maja in 9.-10. oktobra)

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

Cena tečaja je **38.000 SIT**. Vsak tečajnik prejme brošuro »Osnove vakuumskih tehnika za vzdrževalce naprav« in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

Vsi tečaji (razen varianta 4) se pričnejo ob 8.00 uri in potekajo v prostorih inštitutov IMT, ITPO, IJS in Tehnološkega parka, ki se vsi nahajajo v bližini Teslove 30, kjer je sedež društva. Podrobnosti o tečajih so objavljene tudi na internetu <http://www2.arnes.si/~ljdvt/slo/dvts3a.htm>.

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. TRR: 02083-0014712647). Prijave sprejema organizacijski odbor (Vesel, Pregelj), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. 01 / 477 66 00, GSM: 031 562 007, 031 882 478). Tečaj se organizira takoj, ko je zanj zbrano minimalno število (cca. 10) prijav. V primeru prevelikega števila (30) kandidatov sledi v najkrajšem času ponovitev.

Glede na poseben interes določenih inštitucij lahko društvo pripravi poseben tečaj z njim primerno vsebino in primeri.

PRIJAVNICA

Podpisani: zaposlen v:
 na del. mestu:
 naslov: tel.: fax: e-mail:
 se zanimam za izobraževalni tečaj: 1 2 3 4 (najraje v terminu)
 Opombe:

..... Datum: Podpis:

scan

in

PFEIFFER VACUUM

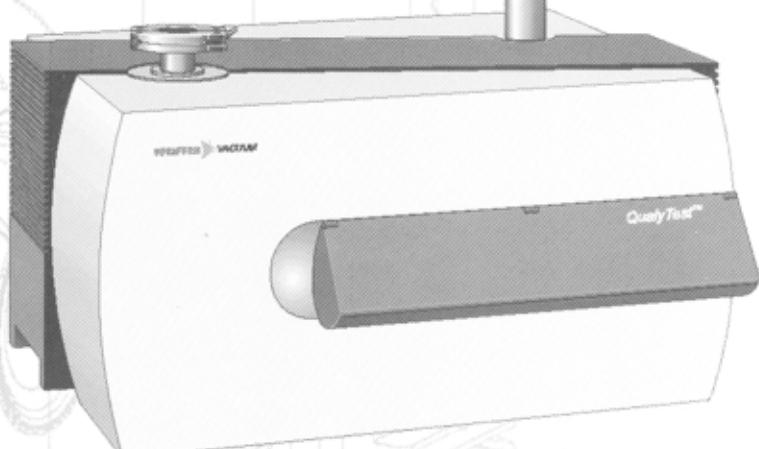
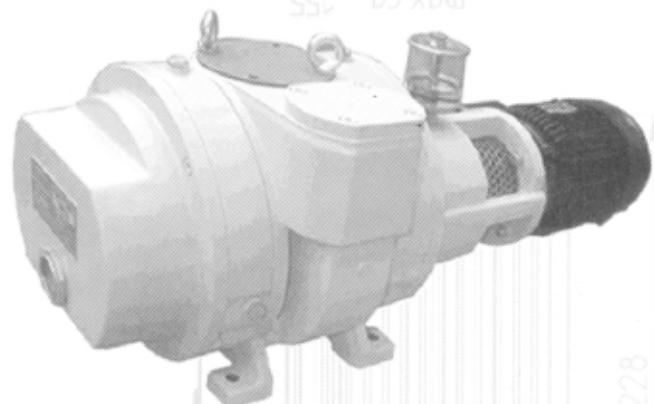
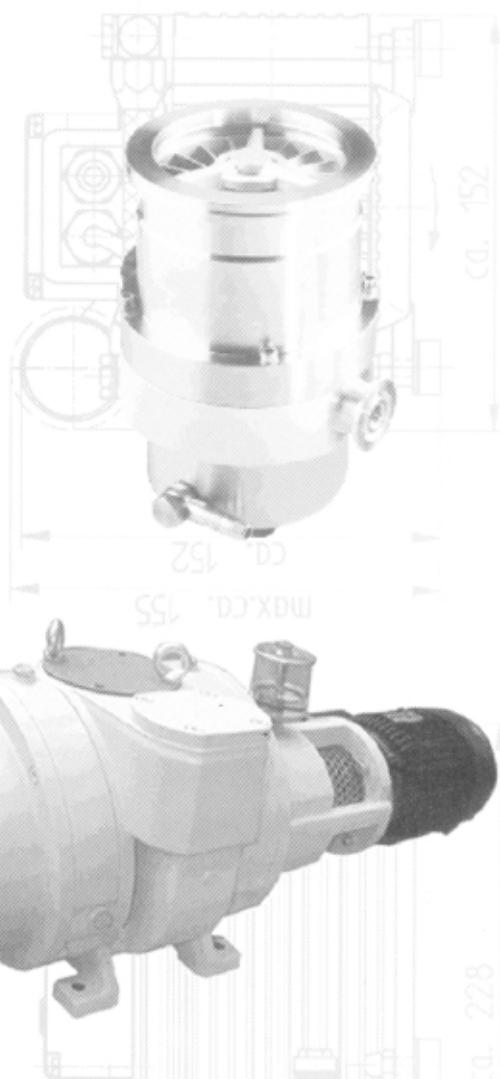
VSE ZA VAKUUM

tel.: 04-27 50 200 fax.: 04-27 50 240

www.scan.si

scan@siol.net

www.pfeiffer-vacuum.de



Podtlačni zgoščevalnik



Prvi ročni detektor
nevarnih kemijskih snovi
CHEMPRO 100

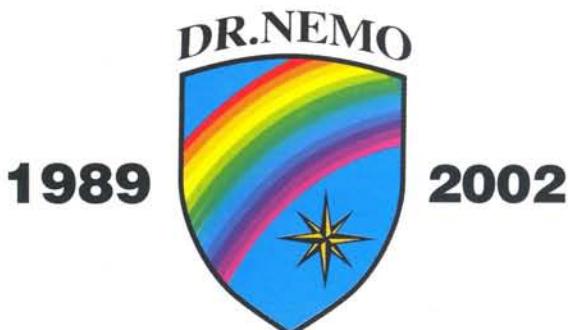


MILESTONE



MICROWAVE
LABORATORY SYSTEMS

Analizator živega srebra (DMA-80) omogoča kvantitativno analizo vseh vrst vzorcev v 5 minutah brez predhodne kemijske priprave (meritev je v skladu z normami US EPA 7470A, 7471A in 7472)



Podrobnejše informacije dobite v podjetju

DR. NEMO, d.o.o.

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje
Štrekљeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 01/241 03 00

fax: 01/241 03 10

elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si