

## ZGODOVINA VAKUUMSKE METALURGIJE

Stanislav Južnič\*

### The development of the vacuum metallurgy

#### ABSTRACT

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

#### POVZETEK

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

### 1 Začetki metalurgije v deželah, poseljenih s Slovenci

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

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

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

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

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

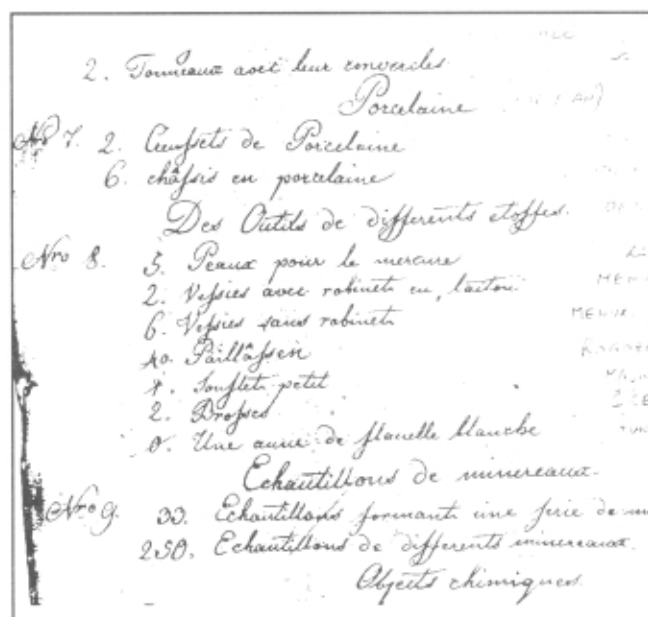
Dne 23.9.1763 je Marija Terezija podpisala odlok o ustanovitvi šole za metalurške in kemijske vede v Idriji. Tirolec Janez Scopoli (1723-1788) je bil nastavljen za profesorja metalurgije in kemije. Z njegovim odhodom je šola leta 1769 prenehala delovati /5/. Scopolijev naslednik Francoz Baltazar Hacquet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

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

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

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

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



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

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

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

Tabela1: Kovine v kemijskem in fizikalnem kabinetu na Centralnih šolah V Ljubljani

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

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

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

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

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

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

## 2 Razvoj vakuumske metalurgije

### 2.1 Uvod

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

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

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

### 2.2 Taljenje kovin v vakuumu

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

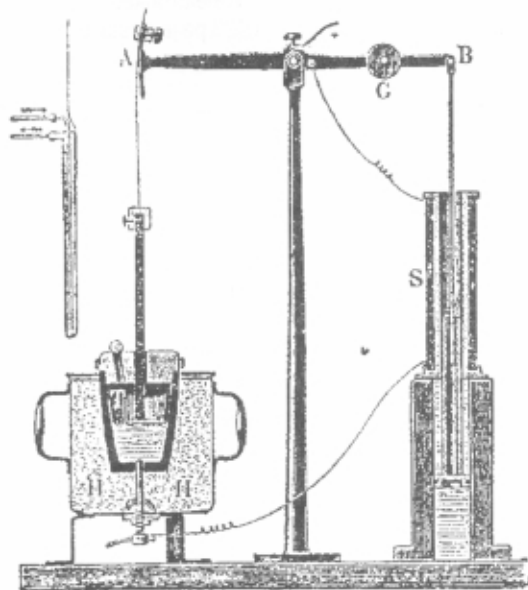
- 1) V uporabnih talilnih pečeh je Rohn uporabljal vakuum že leta 1918, vendar se postopek ni uveljavil v industriji.
- 2) Vakuumsko taljenje v obloku s taljivo ali stalno elektrodo
- 3) Vakuumsko indukcijsko taljenje v vakuumu ali v nevtralni atmosferi
- 4) Taljenje s snopom elektronov
- 5) Rast in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

#### 2.2.1 Obločno taljenje kovin v vakuumu

Vakuumsko metalurgijo so prvič uporabili pri taljenju z oblokom. Ameriški kemik Robert Hare (1781-1858), profesor kemije na univerzi Pensilvanija v Philadelphiji, je leta 1839 po ceveh dovajal O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> na oblok. Talil je Pt ter proizvajal kalcijev karbid, P, grafit in Ca /16/. Njegov izum so uporabljali tudi za osvetljevanje odrov v gledališčih, katerih uspešnice v središču pozornosti še danes v angleškem jeziku pogosto postavljamo pod "limelight".

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

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



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

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

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

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

Von Bolton je leta 1902 prvi izločil 99,5 % Ta, ki so ga v spojinah poznali že celo stoletje. Sestavil je talilno peč na oblok z vodno hlajenima elektrodama iz Ni. Posodo je izčrpal in preprečil dotok O<sub>2</sub>. Von Boltonovo napravo so pozneje uporabljali za nanašanje staljenih kovin na steklo elektronk /19/.

Poskusi so pokazali, da imajo povsem čiste kovine številne drugačne lastnosti od navadnih. Von Boltonovo zanimanje za pridobivanje čistih kovin je bilo usmerjeno predvsem v iskanje snovi, s katero bi nadomestili C v Edisonovi žarnici: "Tehnični cilj mojega raziskovanja je bil najti kovino, ki bi bila primerna za žarilno telo v električni svetilki, torej kovino s tališčem nad 2000 °C, ki jo elektrika ne bi preveč razprševala in bi se jo dalo zlahka oblikovati v žico..." /22/. Med Nb, V in drugimi je izbral Ta. Čisti Ta je pridobival tako z elektrolitsko redukcijo iz tetraoksida, kot tudi s taljenjem Ta-prahu v plamenu električnega obloka. Pri redukciji je segreval Ta-oksidi v vakuumski posodi in tako izločal plin O<sub>2</sub>. Iz rjavega oksida je nastala siva kovina, podobna Pt, ki jo je bilo mogoče kovati. Leta 1905 in 1906 je uporabil oblok s taljivo elektrodno za taljenje Ta. Talil je v vakuumu s primesmi Ar in dobil približno 1 tona kovnega Ta. Pri določanju gostote in drugih lastnosti Ta mu je pomagal tudi mladi doktor Marcello Pirani (1880-1968), eden poznejših pionirjev vakuumske tehnike /23/. Zaradi nizke specifične upornosti Ta je imel von Bolton nekaj težav pri uporabi žarnice z 0,05 mm debelo in 650 mm dolgo žico. Pri nekaj sto Ta-žarnicah je dobil povprečno trajnostno dobo 1000 do 1500 ur pri porabi 1,3 W/cd. To je bil v tistem času dober dosežek.

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

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

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

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



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

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

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

### 2.2.2 Vakuumsko indukcijsko taljenje kovin

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.3 Taljenje kovin s snopom elektronov v vakuumu

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

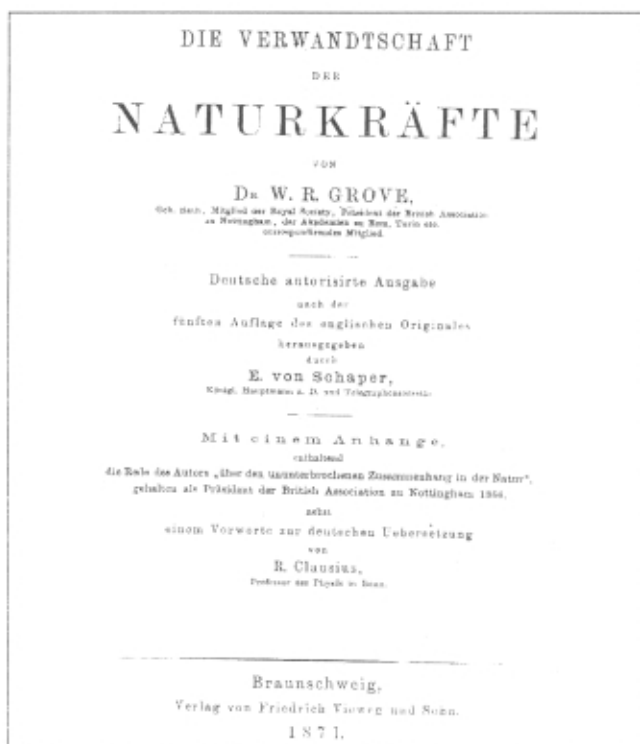
Taljenje s snopom elektronov je opazil že Grove leta 1852 med hitro oksidacijo pozitivno naelektrene kovinske plošče, na katero so padali elektroni s konice Pt-vodnika. Talil je tudi železo, "kar je bilo posebej poučno; železo je izhlapelo v Voltovem obloku tako v posodi z dušikom kot v vakuumu in je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

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

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

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





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

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

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

## 2.3 Odplinjevanje kovin v vakuumu

### 2.3.1 Uvod

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

### 2.3.2 Teorija absorpcije in odplinjevanja kovin

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

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

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

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

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

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

pa ostane prepustna. Prepustnost Pd narašča proti višjim T, ko v kovini zadržane količine H<sub>2</sub> ni mogoče več opazovati. Vseeno pa menim, da je tam in se ji v kovini zgodi neka vrsta hitrega utrjevanja." /37/

Pd pri 267 °C odda ves H<sub>2</sub> in vendar ostane prepusten za isti plin. To je do neke mere nasprotovalo Grahamovemu mnenju, saj je težko verjeti, da kovina pri neki T, kjer že odda ves H<sub>2</sub>, isti plin vendarle tudi absorbira. Po Grahamu je kavčuk, ki že pri navadni T izloči ves absorbirani H<sub>2</sub>, za H<sub>2</sub> vseeno bolj prepusten kot za CO<sub>2</sub>. Po Grahamu rezultati poskusov niso podpirali prostega prehajanja plina skozi pore kovine. Prehajanje H<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> skozi kovino naj bi bilo podobno difuziji kapljavine skozi membrano, pri čemer istočasno pride tudi do privlaka in odboja kapljavine.

Graham ni imel absorpcije plina v kovini za navadno mehansko gibanje od zunanje k notranji površini, temveč za neko vrsto kemijskega spajanja. Absorpcija H<sub>2</sub> spremeni tudi fizikalne lastnosti Pd, kot so gostota, trdnost in električna prevodnost. Absorbirani H<sub>2</sub> se ne vede enako kot navaden plin. Zato je Graham obravnaval v Pd absorbirani H<sub>2</sub> kot zlitino Pd z drugo kovino, kar je bilo med fiziki in kemiki sprva dobro sprejeto. Danes takšne pojave imenujemo kemisorpcija.

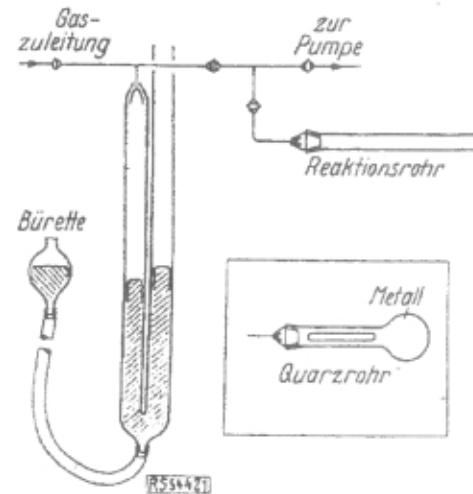
Škot **Thomas Graham** (1805-1869) je študiral v Glasgowu, kjer je bil tudi profesor kemije med letoma 1830 in 1837. Leta 1831 je objavil po njem imenovani zakon, da je difuzija plina obratno sorazmerna s koreninom iz mase njegovih molekul. Leta 1837 je postal profesor kemije na univerzitetnem kolidžu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

Prve kvantitativne meritve topnosti O<sub>2</sub> v Ag pri navadnih tlakih je objavil že Francoz Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) leta 1820 pri T do 1125 °C. Sto let pozneje je Sieverts postavil kovino v valj iz kremenca (pri višjih T iz porcelana) in ga povezal z bireto, podobno Buntejevi. S Töplerjevo črpalko je najprej izpraznil valj, nato pa je skozi bireto spustil odmerjeno količino plina. Temperatura je meril s termoelementom, tlak pa z razliko ravni Hg v U-cevi.

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

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

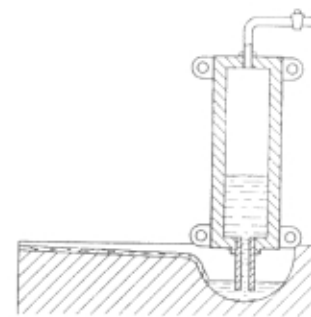
cev po predstavitvi nasprotovalo Sievertsovimi rezultatom, med drugim berlinski profesor M.Pirani, ki je menil, da po njegovih 10 let starejših poskusih s Pd in Fe topnost plina ni povezana s hitrostjo difuzije plina v kovini. Vendar so Rohn in drugi podprli pravilno Sievertsovo teorijo /38/.



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

### 2.3.3 Odplinjevanje (tekočega) jekla v vakuumu

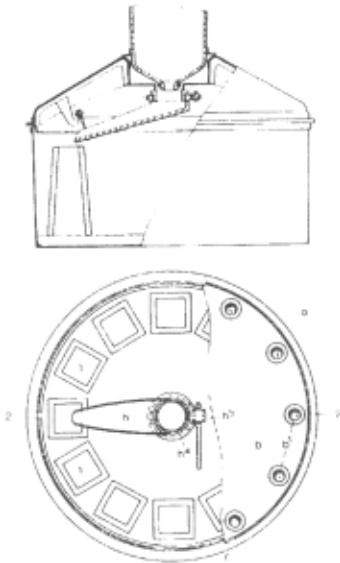
Bessemer je 27.7.1865 v patentu za "pridobivanje železa in jekla brez gorečih materialov" predložil uporabo modelov v izpraznjenem prostoru, v katere so ulivali tekoče jeklo ali železo z uporabo atmosferskega tlaka /39/.



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

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

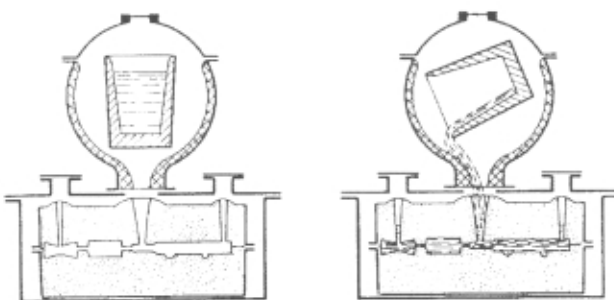
Američan Roman H. Gordon je leta 1883 patentiral modeliranje ingotov v vakuumu. E. May je leta 1897 v Nemčiji patentiral napravo za sočasno ulivanje več modelov v vakuumski posodi.



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

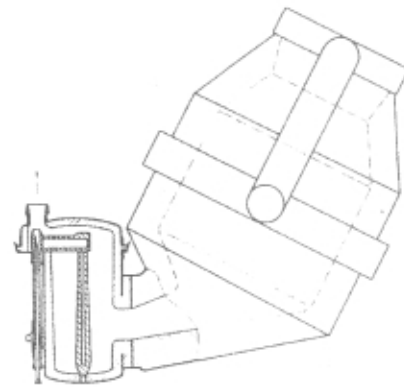
Leta 1885 je "Compressed Steel Comp." dobila nemški patent za drugačen sistem ulivanja, ki je izključeval atmosfero in ga je bilo mogoče uporabiti za proizvodnjo jekla.

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



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

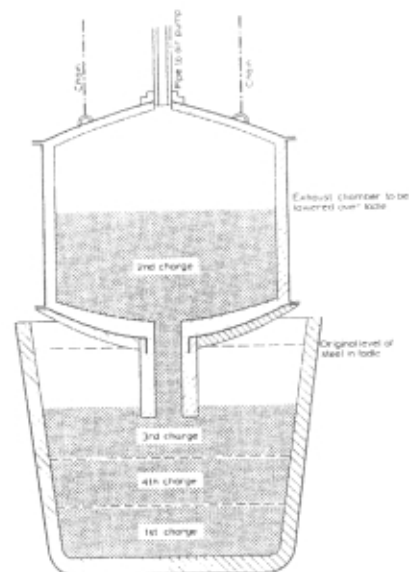
Več patentov je bilo izdanih tudi za odplinjevanje med pretakanjem taline v livno ponev. H.Tholander je leta 1881 v Nemčiji patentiral proizvodnjo Bessemerjevih jeklenih ingotov. Predložil je povezavo poneve v izčrpani posodi s kalupom konverterja preko vakuumskih tesnil. Jeklo v talični ponvi bi odplinjevali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



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

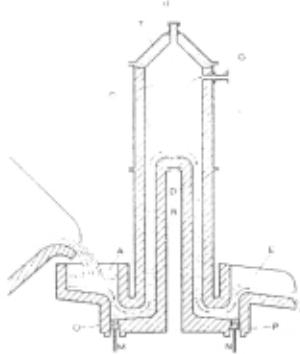
Tehnične težave so preprečevale izvedbo naštetih idej in so konec 19. stoletja pripeljale k predlogom za posebno vakuumsko odplinjevalno enoto z ulivno jamo. Najenostavnejši način za prestavitev ulivne jame v vakuumsko posodo po pretakanju in nato odplinjevanju se je uveljavil že leta 1882. Drugačna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

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



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

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

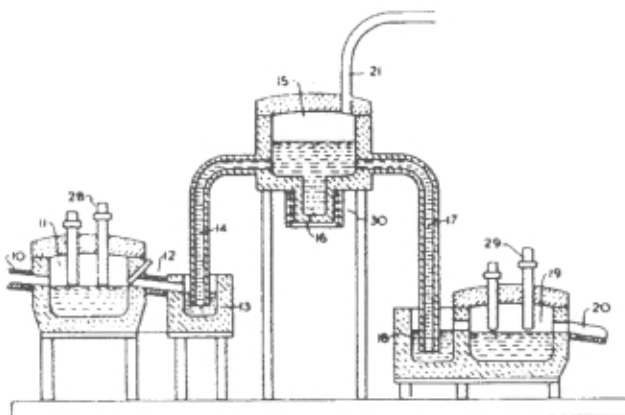


Slika 12: Wainrightov predlog iz leta 1898 (Winkler, n.d., 1971, str.344, slika 9)

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

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

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



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

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

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

## 2.4 Metalurgija redukcije (izločevanja)

Leta 1882 je Demarcay opisal izjemno hlapljivost številnih kovin v vakuumu. Guntz je leta 1905 razkrojil barijev hidrid v jekleni vakuumski posodi pri 900 °C, ga segrel še za 30 °C in destiliral Ba do 99,6% čistote. Matignon je leta 1913 reduciral barijev oksid s silicijem ali ferosilicijem, MgO pa z Al pri 1200 °C. Reducirani Mg je sublimiral in ga je bilo mogoče nabirati. Osem let pozneje je Matignon uporabil CaC<sub>2</sub> za redukcijo MgCl<sub>2</sub> pri 1200 °C /42/.

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

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

## 3 SKLEP

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

## 4 Uporabljene okrajšave:

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



## ZAHVALA

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

## Viri

- 1 Joannis Baptistae Mayr, *Catalogus librorum qui nundinis labacensibus autumnalibus in officina libraria*, 1678
- 2 Der königl. Akademie der Wissenschaften in Paris *Physische Abhandlungen erster Theil*, Breslau 1748, IV str. 13, 50, 442 in 689; V str. 321 in 336
- 3 Lojze Kovačič, rokopis 1994
- 4 Gottlieb Leopold Biwald (1731-1805), *Experimenta cum novo Mineralico corpore Platina, Ex Memoriis Academia Berol.*, t.13., Ex Gallico, Graecii 1773 (v osmerki); Wilhelm Lewis, FRS, *Geschichte des Goldes und verschiedener damit sich beschäftigender Künste und Arbeiten*, Gradec, avgust 1771; Cronstedts *Versuch einer Mineralogie, Vermehret durch Brünlich*, Gradec 1775. Priredba švedskega avtorja iz leta 1758. Obe deli sta bili vezani skupaj z Biwaldovimi izpitnimi tezami na univerzi v Gradcu.
- 5 Vlado Schmidt, *Zgodovina šolstva in pedagogike na Slovenskem*, 1. del, Ljubljana, 1963, str. 163
- 6 Gregor Schöttl (1732-1777), *Tentamen philosophicum ex ..., et physica tam generali, quam particulari*, Ljubljana 1775, tezi XV in XVI; Jurij Vega (1754-1802), *Vorlesungen über die Mathematik*, III Bd., welcher die Mechanik der festen Körper enthält, Wien 1788 1788, str. 81, 491, 493
- 7 Antonii Ambschel, *Dedicat Assertiones ex Universa Philosophia quas in Aula Academica Archiducalis Gymnasii Labacensis*, Labaci 1778, teza LVIII; *Assertiones ex Universa Physica et Mathesi Elementari quas in Aula Academica Archiducalis Gymnasii Labacensis*, Labaci 1779, teza LI
- 8 Baron pl. Hoffmann, *Des Abhandlung über die Eisen-Hütten*, Hof. Vierling 1783 (sign. 1438); Widenmann, *Handbuch des oritognostischen Theils der Mineralogie mit einer Farbentabelle und Kupfern*, Leipzig 1779 (sign. 1573)
- 9 René Just Haüy (1743-1832), *Grundlehre der Physik*, prevod iz francoščine, Dunaj 1804 (sign. 8504) in *Traité élémentaire de Physique*, 2. izdaja, Pariz 1806 (sign. 22077). V oddelku »C) Metalle, metallartige Körper Sauern und Satze« licejske knjižnice sta Matija Čop in Matija Kalister na str. 52 popisala naslednje knjige: A.G. Monnet, *Traité de dissolution des métaux*, Amsterdam in Pariz 1775 (sign. 8747); A.G.L. Lentin, *Abris der Wehalten der Metalle*, Gottingen 1795 (sign. 8421); Mme Fulhame, *Versuche über die Wiederherstellung der Metalle...*, 1798 (sign. 8702); Richard Kirwan (1733-1812), *Versuche und beobachtungen über die specifische Schwere...* Berlin 1783 (sign. 8428); Ant. Obermayr, *Chemische Untersuchung...* Wien 1787 (sign. 8711); I. Westrumb, *Geschichte der neuentdeckten Metallisirung der einfachen erde, nebst Versuchen und Beobachtungen*, Hannover 1791 (sign. 11209)
- 10 Janez Krsnik Kersnik (1783-1850), *Inventaire der objects existantes dans le Cabinet de Chimie et de Physique der écoles centrales à Laibach*, 1811, str. 4-6 (Nepaginirano, Zgodovinski muzej Ljubljana, Akcisijski fond 1, Arhivska enota 53); Leto 1847, str. 15, št. 290 in 295 (Arhivska enota 76)
- 11 Ernest Faninger, *Izvor rodovine Zois in njeni najpomembnejši predstavniki na Slovenskem*, Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike, 9 (1987) str. 94
- 12 Karel Dežman (1821-1889), *Zweites Jahresheft des Vereins des krainischen Landes-Museums*, Ljubljana 1858
- 13 Jože Šorn, *Začetki industrije na Slovenskem*, Obzorja, Maribor 1984, str. 149-162; Polde Leskovar, *Gradiva*, I del, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1986, str. 12; Robert F. Mehl, *The historical development of physical metallurgy*. V zborniku: R. W. Cahn in H. Haasen (ur.), *Physical Metallurgy*, North-Holland, Amsterdam 1983, third edition (revised and enlarged), str. 11; Irena Lačen Benedičič, *Pridobivanje železa v jeseniških plavžih*, Kronika 47 (1999) str. 76
- 14 O. Winkler in R. Bakish (ur.), *Vacuum metallurgy*, Elsevier, Amsterdam 1971, str. 145; Rointan F. Bunshah, *History and current status of vacuum metallurgy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (4) jul/avg 1994, str. 939-940
- 15 *Vakuumist* 14/3 (1994) str. 21-28 in 15/4 (1995) str. 18-23
- 16 Robert Hare (1781-1858), *Extrication of barium, strontium and calcium by exposure of their chlorides to a powerfull voltaic circuit*, *Silliman Journ* 37 (1839)
- 17 Bunshah, n.d., 1994, str. 938
- 18 Ivan Šubic (1856-1924), *Elektrika, nje proizvodjanje in uporaba*, SM, Ljubljana 1897, str. 203; Werner von Bolton (1868-1912), *Auscheidl. von C in Form u. Diamanten*, *Z. Elektrochem.* 9 (1903) 1 stran
- 19 Von Bolton, *Über elektrode. Leuchten und eine neue spektroskop. Methode*, *Z. Elektrochem.* 9 (1903) 9 strani; Georg Siemens, *History of the house of Siemens*, Karl Alber, Freiburg/Munich 1957, I, str. 209-210 in 288, II, str. 255; G.G. Diogenov, *Istorija odkritja himičeskikh elementov*, Moskva 1960, str. 147; Šubic, n.d., 1897, str. 201
- 20 Von Bolton, *Kupfer-Vokommen in Heilgoland*, *Dingler polit. Journal*, 1891, 2 strani; *Neuerung an elektr. Glühlampen*, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, 1894, 1 stran
- 21 Siemens, n.d., I del, str. 287-289 in II del, str. 255; Robert Fox in Anna Guagnini, *Laboratories, workshops, and sites. Concepts and practices of research in industrial Europe, 1800-1914*, HSPS 29 (1999), str. 270
- 22 Von Bolton, *Das Tantal, seine Darstellung und seine Eigenschaften*, *Z. Elektrochem.* 11 (1905) str. 45; D. Härte d. gescheideten Tantals, *Z. Elektrochem.* 11 (1905) 1 stran
- 23 Von Bolton, n.d., 1905, str. 48 in 51
- 24 *Das Niob, seine Darstellung und seine Eigenschaften*, preliminarno poročilo v *Z. Elektrochem.* 13 (1907) str. 146 in 149
- 25 Bunshah (ur.), *Vacuum metallurgy*, Reinhold, New York, 1958, str. 79, 138 in 153; Winkler, n.d., 1971, str. 171, 681-682 in 685
- 26 Von Bolton, n.d., 1905, str. 48
- 27 Bunshah, n.d., 1994, str. 938
- 28 Bunshah, n.d., 1958, str. 435; Bunshah, n.d., 1994, str. 938
- 29 Rohn, *Darstellung der reinen Chrom durch unmittelbare Reduktion der Oxyd mit Wasserstoff*, *Z. Metallk.* 16 (1924) 3 strani
- 30 Bunshah, n.d., 1958, str. 239; Winkler, n.d., 1971, str. 171
- 31 Bunshah, n.d., 1994, str. 938; Bunshah, n.d., 1958, str. 189 in 435; Winkler, n.d., 1971, str. VI in 517
- 32 William Robert Grove (1811-1896), *Die Verwandtschaft der Naturkräfte*, nemški prevod po 5. angleški izdaji, Braunschweig 1871, str. 84
- 33 Bunshah, n.d., 1958, str. 221; Ferdinand Rosenberger, *Die Geschichte der Physik*, III, Braunschweig 1890, str. 780
- 34 G.F. Zabornok, T.I. Zelenov, A.C. Ronjin in B.G. Sokolov, *Electron beam melting*, *Matallurgia*, Moscow 1965 (Winkler, n.d., 1971, str. 593-594 in 613-614)
- 35 P.L. Ch.E. Louyet (1818-1850), profesor kemije v Bruslju, *Ann. Phys.* 78 (1849) str. 287
- 36 Bunshah, n.d., 1994, str. 936 in 938; Grove (1811-1896), n.d., 1871, str. 132
- 37 Thomas Graham (1805-1869), *Einsaugung des Wasserstoffs durch Metalle*, *Ann. Phys.* 134 (1868) str. 321-328; *Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium*, *Ann. Phys.* 136 (1869) str. 317; *Neue Beobachtungen über das Hydrogenium*, *Ann. Phys.* 138 (1867) str. 49; Rosenberger, n.d., 1890, str. 622-625
- 38 Rosenberger, n.d., 1890, str. 626; Sieverts, *Die Aufnahme von Gasen durch Metalle*, *Z. Metallk.* 21 (1929) str. 38, in 44-46; Bunshah, n.d., 1958, str. 240
- 39 Henry Bessemer (1813-1898), *Manufacture of cast steel, its progress*, *British Ass. Rep.* 1865; Winkler, n.d., 1971, str. 337
- 40 Bunshah, n.d., 1994, str. 938; Winkler, n.d., 1971, str. 339
- 41 Winkler, n.d., 1971, str. 343; Bunshah, n.d., 1994, str. 940
- 42 Bunshah, n.d., 1994, str. 938
- 43 Bunshah, n.d., 1958, str. 342, 393 in 404. DeBoer je sredi tridesetih let uspešno raziskoval tudi polprevodnike (Joop Schopman, *Industrious science*, HSPS 19/1 (1988) str. 155 in 167)
- 44 Bunshah, n.d., 1958, str. 435; Bunshah, n.d., 1994, str. 938
- 45 Bunshah, n.d., 1994, str. 937 in 939