

VAKUUMIST

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

40 let DVTS

LJUBLJANA, MAREC 99

LETNIK 19, ŠT. 1, 1999





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

balzers
Instruments

Vacuum measurement for plasma and sputter processes



<http://www.bi.balzers.com>

IMR 260
Compact
Process Ion Gauge

*Reproducibility $\pm 2\%$
from 10^{-5} to 0.1 mbar*

Onboard electronics

Compact stand-alone transducer

Linear output signal

PFEIFFER  VACUUM

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35
A-1150 Wien
Tel 01 894 17 04
Fax 01 894 17 07

VSEBINA

☐ Osnove liofilizacije (II. del) (B. Povh)

☐ Določanje elektrokemijskih lastnosti elektrokromnih tankih plasti (A. Šurca)

☐ Karakterizacija krom-nitridne prevleke, nanosene na nerjavno jeklo s postopkom IBAD (A. Zalar, J. Kovač, B. Praček, M. Kunert)

☐ Zgodovina raziskovanja plazme - Fuzijski reaktorji (III. del) (S. Južnič)

☐ NASVETI (J. Gasperič)

☐ DRUŠTVENE NOVICE

Slika na naslovni strani prikazuje **laboratorijski namizni liofilizator Lio 5P**. Napravo, ki so jo skonstruirali in izdelali v podjetju **Kambič, Laboratorijska oprema** v Semiču, uspešno tržijo doma in v tujini. Liofilizator Lio 5P se uporablja za sušenje z zamrzovanjem v vakuumu (glej članek mag. B. Povha Osnove liofilizacije na str. 3). Najnižja temperatura zamrzovanja je -55°C , maksimalna kapaciteta ledu pa 5 kg. Liofilizator Lio 5P, katerega dimenzije so 470x340x650 mm, je opremljen z digitalnim prikazom temperature in tlaka. V podjetju Kambič, Laboratorijska oprema, proizvajajo tudi druge tipe liofilizatorjev. Poleg liofilizatorjev ponujajo tržišču še inkubatorje, sterilizatorje, sušilnike, destilatorje vode, mikropeskalnike, avtoklave, keramične mline, naprave za vakuumsko destilacijo odpadnih emulzij, vakuumske sušilnike, vodne kopeli, ejektorske vakuumske črpalke, olja za difuzijske in rotacijske vakuumske črpalke, rastne komore in stresalnike.

Dodatne informacije dobite na naslovu:

KAMBIČ, Laboratorijska oprema, Anton Kambič s.p., Semič 40, 8333 Semič, Slovenija,
tel.: (068) 67 006, 67 008, fax.: (068) 67 008.

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 1999.

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

SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

☐ VAKUUMIST

☐ Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

☐ Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

☐ Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Stanislav Južnič, Janez Kovač, dipl. ing., dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar

☐ Lektor: dr. Jože Gasperič

☐ Korektor: Miha Čekada, dipl. ing.

☐ Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061) 177 66 00

☐ Elektronska pošta: DVTS.group@guest.arnes.si

☐ Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240

☐ Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik

☐ Tisk: PLANPRINT, d.o.o. - Littera picta, Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana

☐ Naklada 400 izvodov

OSNOVE LIOFILIZACIJE (II. del)

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

Basics of freeze drying (Part II)

ABSTRACT

In the second part of the article the three of the most important steps of the freeze drying, pre-freezing, primary drying by sublimation under vacuum and secondary drying by desorption are analysed. Various techniques of freezing and drying are also explained.

POVZETEK

V drugem delu prispevka analiziramo tri najpomembnejše korake pri liofilizaciji: zamrzovanje, primarno sušenje s sublimacijo in sekundarno sušenje z desorpcijo. Opisujemo tudi različne tehnike zamrzovanja in sušenja.

1 Zamrzovanje preparatov

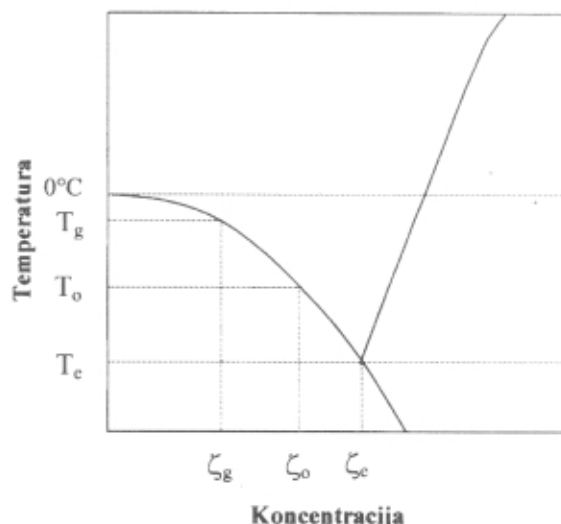
1.1 Osnove in pomen

Pri liofilizaciji ima potek zamrzovanja odločilen pomen; od njega sta predvsem odvisna uspeh sušenja in kvaliteta produkta. Postopek mora biti prilagojen lastnostim snovi in geometriji hlajenja (tipu posode), pri čemer ni splošno veljavnega pravila. Izbiramo ga na podlagi podobnih izkušenj in optimiramo s poskusi. Predvsem gre za dve vprašanji, kako globoko in kako hitro je treba spreminjati temperaturo.

Čista voda začne zmrzovati že malo pod 0°C. Če so na razpolago primerna kristalizacijska jedra (lahko na sami površini posode, ali če je voda izpostavljena tresljajem), pri počasnem zamrzovanju ne pride do bistvene podhladitve. Končno je že pri 0°C mogoče dobiti čisti led. Do večje podhladitve lahko pride zlasti, kadar je gibanje molekul omejeno, npr. v kapilarnih sistemih /1/.

Pri vodni raztopini pa se ledišče zniža, in to tem bolj, čim bolj je koncentrirana. To podaja levi krak krivulje na sliki 1, ki velja za binarno zmes (vode in npr. soli), katere ena komponenta ni topljiva v kristalih druge /2/. Pri ohlajanju se izločajo kristali čistega ledu, preostala raztopina pa postaja vse bolj koncentrirana. To gre do evtektične točke. Pri višjih koncentracijah je treba upoštevati topnost soli v vodi - desni krak krivulje na sliki 1. Kjer se oba sekata, je evtektična točka. Samo tu se lahko hkrati izločajo kristali obeh komponent, tako da dobimo (ob zadostni prisotnosti jeder in nadaljnjem odvajanju toplote) že pri tej temperaturi zelo fino zrnato trdno snov - evtektik. Za kuhinjsko sol je evtektična temperatura -21,3°C, za CaCl₂, ki v bioloških snoveh tudi pogosto nastopa, pa -55°C. Navadno pride do večje ali manjše podhladitve, tako da je del snovi tekoč še pri nižjih temperaturah (pri kuhinjski soli lahko do -40°C). Pri ogrevanju pa nastopi prvo taljenje točno pri evtektični temperaturi. V splošnem je za veliko število bioloških produktov povsem varno, da jih zamrzujemo do -80°C in nato dvignemo temperaturo med sušenjem do -40°C /1/.

Ker je v bioloških snoveh navadno veliko topnih komponent, njihov vpliv na zamrzovanje pa je le delno znan, je le-to bolj komplicirano, a kljub temu govorimo o evtektični točki, bolje con, pod katero naj bi bila vsa voda zmrznjena. So pa problemi s podhladitvijo tekočih ostankov, koloidna mreža povzroča dodatno depresijo zmrzišča, nekateri ogljikovi hidrati ne kristalizirajo (škrob), v proteinih ostaja voda. Zato praviloma ohlajamo produkte znatno pod njihovo evtektično točko.



Slika 1: Talilni diagram binarne vodne raztopine

V splošnem velja, da počasno zamrzovanje povzroča velike kristale ledu, ker se pri majhni podhladitvi formira le malo kristalnih klic in potem naraščajoči kristali ne ovirajo drug drugega. Težava pri ustvarjanju dovolj velikih klic je v tem, da zaradi sproščene talilne toplote pride do lokalnega segretja, tališče majhnih klic pa je že tako zvišano zaradi visokega tlaka, ki ga povzroči površinska napetost. Pri hitrem zamrzovanju je podhladitev večja in zato hitro zraste mnogo klic in je led po zmrznitvi drobnozrnat.

Veliki kristali so zaželeni npr. pri liofilizaciji tekočih neživih raztopin, da dobimo po osušitvi večje luknjice, ki med samim sušenjem dobro prevajajo paro, pri rehidraciji pa snov hitro sprejme vodo. Nasprotno je treba hitro zamrzniti žive celice, da veliki kristali ne raztrgajo celičnih membran in ne poškodujejo strukture. Primesi raztopljenih snovi, zlasti nekaterih organskih, zelo vplivajo na hitrost kristalizacije in na obliko kristalov.

Ostanki koncentrirane raztopine lahko pri hitri in globoki ohladitvi zamrznejo v amorfnost steklasto snov, ki je močna ovira za sušenje. Tudi kristali so lahko pri hitri zamrznitvi preveč neenakomerni. Zato je treba včasih z dodatnim segrevanjem do evtektične temperature (t.i. termična obdelava) doseči prekristalizacijo produkta. Za histološke preiskave je steklasta zamrznitev zaželena, da kristalizacija ne bi spremenila strukture /3/. Zato je treba celice ekstremno hitro zamrzniti, npr. s potopitvijo v izopentan ali propan, ohlajen s tekočim

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

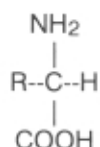
dušikom. Končno strukturo zamrznjenega produkta torej določa ne le dosežena temperatura, temveč zgodovina ohlajanja. Najprimernejši postopek za dani produkt ugotavljajo s poprejšnjimi preiskavami, o teh pa kasneje. Končni dokaz, da je zamrznitev primerna, pa je šele uspešno sušenje.

1.2 Škodljivi vplivi

Občutljivim snovem utegne škoditi povečanje koncentracije raztopljenih snovi (zlasti elektrolitov), do katerega pride v še ne zamrznjeni tekočini. S tega stališča je zaželeno, da je učinek koncentriranih elektrolitov čim krajši, da torej hitro preidemo določen temperaturni interval, v katerem še nastopajo ostanki tekoče faze /1/. Lipoproteidi so npr. stabilni v razredčenih raztopinah soli, kislin idr., v koncentriranih pa se neobrnljivo spreminjajo. To so važni gradniki celic, zlasti membran. Najdemo jih v steni eritrocitov, jajčnem rumenjaku in drugje. Dolgo niso mogli uspešno liofilizirati eritrocitov; da se pa mešanica rumenjaka in beljaka, torej prvi verjetno ščiti drugega. Druge varovalne snovi pri zamrzovanju živih celic so saharoza, glukoza, laktoza, fruktoza, dekstrin, želatina, glicerol, etilenglikol, dimetil-sulfoksid, metilformamid; za bakterije pa posneto mleko, gojiščna juha ipd. Dodatki lahko tudi zmanjšajo hitrost napredovanja kristalinične fronte in zagotavljajo neko vrsto zaščite proti osmotskemu šoku.

Zmrzovanje znotraj celic je največkrat usodno, a do njega pride težje zaradi večje koncentracije makromolekularnih snovi, zakasnelega tvorjenja ali izostanka kristalnih klic (zaradi majhnosti področja). Bakterije najlažje preživijo, če uporabimo zaščitne raztopine, katerih osmotski učinek povzroči delno odstranitev vode iz celic, tako da nastopi njena kristalizacija in posledični porast koncentracije soli le zunaj celic /3/. Ko koncentracija zunaj raste, se osmotski učinek še poveča in z njim odhajanje vode iz celic. Varovalne snovi so pogosto polarne in imajo najbrž lastnost, da se vežejo na proteine na mestih, od koder je bila voda med zamrzovanjem odtegnjena in ki bi se sicer neobrnljivo spremenila.

Pri liofilizaciji želimo ohraniti karakteristične lastnosti, ki so odvisne od strukture in prostorske orientacije (t.i. konformacije) beljakovinske molekule. V osnovi so beljakovine sestavljene iz okrog 20 različnih gradnikov - aminokislin, ki imajo strukturo:



in se razlikujejo po ostanku R. Ti gradniki se povežejo v dolge peptidne verige (CO enega z NH naslednjega, pri čemer nastane molekula vode). Poleg te stabilne kovalentne vezi se posamezne aminokislinske povezujejo še s šibkimi vodikovimi vezmi (s posredovanjem vode, ki se veže na polarne ostanke), kar daje verigi sekundarno strukturo (prostorsko konfiguracijo). Poznamo tri osnovne konfiguracije: α (vijačnica, kot v volni), β (zganjen list, kot v svilu) in trojno vijačnico (kolageni v koži). Nadalje nastopa terciarna struktura, ko najdemo omenjene strukturne elemente le v od-

sekih verige, vmes pa so manj urejene sekvence aminokislin; tako nastanejo klopčičaste tvorbe, fiksirane z žveplovimi mostovi (kovalentna vez med atomoma žvepla na različnih R) ali z drugačnim sodelovanjem med ostanki R (poleg polarnih imamo še hidrofilne, pretežno na površini proteina, in hidrofobne, pretežno v notranjosti; tudi pri slednjih voda ni brez vloge, saj inducira interakcije med hidrofobnimi atomskimi skupinami proteina). Obstaja še kvartarna struktura, ko se veže več proteinskih molekul v kompleks.

Le primarna struktura in žveplovski mostovi so kolikor toliko stabilni, sicer pa je konformacija proteina labilna, zelo odvisna od vode v njem. Nanjo vplivajo lastnosti raztopine-okolja, kot so temperatura, vsebnost soli, pH in drugo. Majhne spremembe povzročajo večinoma reverzibilne spremembe konformacije, velike pa denaturacijo. Obsežnost sprememb je v našem primeru odvisna od načina zamrzovanja, narave in koncentracije sestavin v raztopini (soli, sladkorji), koncentracije samih proteinov, hitrosti hlajenja, najnižje dosežene temperature in njenega trajanja, seveda pa tudi od načina eventualnega odtajanja.

Razen proste vode v raztopini najdemo torej v bioloških snoveh tudi tako, ki je bolj ali manj vezana na makromolekularne komplekse in s katere odvzemom tvegamo, da povzročimo ireverzibilne spremembe. Del vode je tudi nepogrešljiva sestavina same koloidne strukture. Proteine je treba liofilizirati vedno v vodnih raztopinah, prisotnost organskih topil je skrajno nezaželena. Tudi soli niso zaželeni in jih odstranjujemo iz proteinskih raztopin, če jih npr. dializiramo proti vodi. Vendar je pri mnogih proteinskih neka vsebnost soli neizogibna za stabilnost (med 10^{-3} in 10^{-2} M). Glede pH ima večina proteinov optimalno stabilnost pri vrednosti 7 (nevtralnemu okolju). Čim hitreje zamrzujemo, tem manj se utegne pH med postopkom premakniti; če vemo, kako se premakne, lahko začnemo z ustrezno višjim ali nižjim pH (do premika pride, kadar uspejo določene sestavine raztopine prej kristalizirati kot druge).

Literatura navaja primere neobrnljivih modifikacij proteinov zaradi dehidracije: pri asparaginazi se spremeni razmerje med α in β , katalaza pretrpi disociacijo na podenote, ki jo spremlja pomembno zmanjšanje encimatske aktivnosti. Pri dehidrogenazi, katere strukturne spremembe so študirali s paramagnetno spinsko resonanco, pade aktivnost, ne da bi bilo to vedno povezano z občutnimi strukturnimi spremembami. Visoka koncentracija NaCl npr. pospeši razpad encima na podenote in ponovno združevanje v hibride, medtem ko dodatek glicerola to ovira, že z blaženjem koncentracije.

Po drugi strani so močno dehidrirani proteini (po sušenju) bolj občutljivi za druge faktorje denaturacije, npr. za oksidacijo.

1.3 Izračunavanje in postopki

Za računanje ohlajanja potrebujemo specifično toploto produkta. Za vodo (pri 15°C) je $c_v 4185 \text{ J/kgK}$; v primerjavi s to vrednostjo, ki je bila včasih enota, je c_t za ogljikove hidrate 0,34-, proteine 0,37-, maščobe 0,4-, za soli pa 0,2-krat tolikšen. Za zmes vode (z masnim deležem ξ_v) in trdne sestavine velja približno:

$$c = \xi_v c_v + (1 - \xi_v) c_t$$

To velja za ohlajanje do 0°C, nižje pa moramo upoštevati še delež ledu, katerega c_l je približno 0,5-krat tolikšen kot za vodo.

Za toplotno prevodnost λ je težje, zlasti med zmrzovanjem. Za tekočo vodo je λ okrog 0,58 W/mK, približno enako tudi za mleko ali krvno plazmo, za kri (pri 37°C) je 0,51, za organske kemikalije večinoma med 0,1 in 0,2, za mlečno maščobo 0,17 W/mK. Za led pri 0°C je 2,2 W/mK (pri -50°C pa že 2,8).

Največ toplote odda snov pri samem zmrzovanju, in to tudi najdlje traja. Če vzamemo, da je voda že ohlajena na 0°C, lahko trajanje zmrzovanja plasti z debelino d razmeroma preprosto ocenimo /2/. Talilna toplota vode Δ_i je 334 kJ/kg, a vzamemo nekaj več, recimo 420 kJ/kg, da približno zajamemo še ohlajanje pod 0°C. Plast hladimo z ene strani s kontaktnim hlajenjem, α naj bo koeficient prenosa toplote od površine ledu pri temperaturi T' na trdno podlago pri T_1 . Ob nekem času t je fronta zmrzovanja, ki ima temperaturo T_0 (pri vodi 0°C), na razdalji x od hladilne površine. Ko se x večja, se na enoto ploščine in enoto časa sprošča toplota:

$$\dot{Q} = \rho \Delta_i dx/dt \quad (1)$$

Ta odteka skozi plast ledu s prevodnostjo λ :

$$\dot{Q} = (T_0 - T')\lambda/x$$

in jo nato sprejema hladilna podlaga:

$$\dot{Q} = \alpha(T' - T_1)$$

Iz zadnjih dveh enačb eliminiramo T' in izrazimo Q z razliko $(T_0 - T_1)$, nato vstavimo ta Q v (1) in dobimo:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\rho \Delta_i}{T_0 - T_1} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{x}{\lambda} \right) \quad (2)$$

Elementarna integracija (2) od $x=0$ do d da trajanje zmrzovanja:

$$t = \frac{\rho \Delta_i}{T_0 - T_1} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{d}{2\lambda} \right) d \quad (3)$$

Koeficient α je seveda odvisen od kvalitete toplotnega stika med ledom in podlago, značilna vrednost je npr. 1160 W/m²K. Za plast vode $d=3$ cm, $T_1=30^\circ\text{C}$ in $T_0=0^\circ\text{C}$ dobimo čas zmrzovanja 3200 s. Pri zmrzovanju produkta s tokom hladnega zraka, ki je bolj v navadi pri obdelavi živil, je α odvisna od hitrosti zraka in je precej nižja (pri 5m/s je α le 27 W/m²K), zato je čas občutno daljši.

Obravnava dejanskega poteka ohlajanja pred zmrzovanjem in med njim je bolj komplicirana. Baje /2/ je bilo to v šestdesetih letih rešeno za plošče, valje in krogle. V teoretični knjigi s področja prevajanja toplote v trdnih telesih /4/ smo sicer našli precej rešenih nestacionarnih problemov prevajanja toplote v trdnini, tako za plošče kot tudi za krogle in valje. Problem pa je hujši, če gre hkrati za spremembo agregatnega stanja in je treba upoštevati, da se mejna površina med fazama premika. Mimogrede, o tem je prvi pisal J. Stefan (študij debeline polarnega ledu). Najpomembnejša eksaktna

rešitev je Neumannova: za zmrzovanje polneskončnega področja $x>0$, ki je sprva na neki konstantni temperaturi nad tališčem, od $t=0$ naprej pa se ravnina pri $x=0$ vzdržuje na predpisani nižji temperaturi. V omenjeni knjigi pa je izrecno navedeno, da še ni eksaktne rešitve takega problema za ploščo končne debeline; še slabše je pri problemih radialnega toplotnega toka v cilindričnih ali sferičnih koordinatah; toda nalog se lotevajo z numeričnimi metodami.

Navedimo še nekaj praktičnih podatkov iz lit. /5/ za zmrzovanje fiziološke raztopine (NaCl):

1. Posode $\phi=22$ mm, napolnjene do višine 10mm, postavimo na plošče, ohlajene na -50°C: povprečna hitrost ohlajanja (v področju od 0 do -40°C) je 0,03 K/s. Če pa plošče hladimo na -100°C, je ta hitrost nekajkrat večja.
2. Enake posode potopimo v alkoholno kopel pri -50°C: hitrost je zdaj 0,17 K/s.
3. Enake posode potopimo v tekoči dušik: hitrost ohlajanja je že 3 do 4 K/s.
4. Podobne posode hitro vrtimo v alkoholni kopeli pri -100°C, da se raztopina dvigne ob steni v 0,5 mm debelo plast: hitrost je 20 K/s. Tak postopek se uporablja za večje količine krvne plazme, a tam je zaradi večje debeline hitrost manjša.
5. Če zmrzujemo majhne vzorce (1 mm³) za elektronsko mikroskopiranje s potapljanjem v kopel pri -210°C (tekoči dušik z odčrpavanjem plina), dosežemo 150 K/s.

Kar zadeva postopke zmrzovanja, je izbira metode odvisna od produkta in zahtevane hitrosti. Najbolj preprost postopek je kar zmrzovanje s hitrim evakuiranjem, pri čemer se produkt v tanki plasti (npr. omočeni listi zelenjave) ohladi zaradi porabe izparilne toplote. Preden pa ves zamrzne, lahko pride med sušenjem iz tekočega stanja do okvar dela materiala. Zato se to za zahtevnejše produkte ne uporablja. Predvsem v živilski industriji je v navadi zmrzovanje v hladilnikih z ventilacijo, zamrznjene produkte pa lahko pred sušenjem začasno shranijo v drugih hladilnikih. Najbolj razširjene so zamrzovalne omare in tuneli s prisilno konvekcijo hlajenega zraka. Tuneli za hlajenje majhnih kosov so lahko tudi prirejeni za kontinuiran pretok materiala. Posebno preprosta je izvedba naprav za kontinuirano hlajenje tekočin in pastastih produktov: tekočina se oprijema vrtečega se, hlajenega valja, na drugi strani pa se zamrznjena plast strga z valja. Obstajajo tudi naprave s tekočim trakom (iz nerjavnega jekla), ki se od spodaj ohlaja, nanj pa se stalno nanaša gosto tekoč produkt /2/.

Pogosto se uporablja ohlajanje s prevajanjem na hlajene plošče, ki je primerno bolj za medicinsko-farmaceutsko področje. Za mehke kosovni material ali tekočine v vrečkah je včasih ugodno, da se dajo plošče stisniti s hidravliko. Tako pride do boljšega toplotnega kontakta in čas ohlajanja se skrajša. V farmacevtski industriji se splošno rabita dve metodi zmrzovanja: statična s kontaktom s hladilno površino in dinamična ali rotacijska z vrtenjem steklenic v kopeli /3/. Skoraj vedno je dovolj, da produkt doseže -50°C, pri mnogih ni potrebno iti tako globoko. Pri statični metodi postavljamo stekleničke, skledice, pladnje na hlajene

plošče ali pa potapljammo stekleničke ali ampule v hladilne kopeli. Te pripravimo s hladilnim termostatom ali pa npr. z mešanjem alkohola in suhega ledu (CO_2) v različnih razmerjih. Hitrost zamrzovanja je treba prilagoditi produktu, navadno pa je v mejah 1–4 K/min.

Dinamična metoda je predvsem primerna za večjo količino tekočine v eni posodi. Produkt hitro zamrzne in tvori tanko plast na steni posode, ki se potem zaradi velike površine tudi hitro osuši. Zelo hitro zamrzovanje, zaželeno npr. pri proteinskih raztopinah, dosežemo s potopitvijo v hladilno kopel iz acetona (ta ima manjšo viskoznost in omogoča hitro izenačevanje temperature). Ampule, le delno napolnjene, držimo v kopeli postrani in jih vrtimo.

Najbolje je, da se zamrzovanje izvaja v sami napravi za sušenje, če je opremljena z globoko hlajenimi ploščami. Tako poenostavimo delo in lažje zagotovimo sterilnost. Celo rotacijsko zamrzovanje je možno izvajati v isti napravi kot sušenje, če je konstrukcija temu prilagojena.

2 Sušenje iz zamrznjenega stanja

2.1 Splošne osnove

Sušenje iz zamrznjenega stanja poteka pri temperaturah, pri katerih ledeni kristali sublimirajo, ne da bi se prej stalili. Ta proces je možen pod trojno točko vode ($0,01^\circ\text{C}$ in 6,1 mbar), vendar pa zaradi primesi v produktu delamo pri znatno nižjih temperaturah. Največja možna hitrost sublimacije je odvisna od ravnovesnega parnega tlaka pri vsakokratni temperaturi, ki ga razberemo s slike 3. Čim nižjo temperaturo izberemo, tem počasnejši (in dražji) bo proces. Za sušenje živil uporabljajo tlačno področje od 0,3 do 1 mbar (temu ustrezajo temperature približno med -30 in -20°C), za farmacevtske in biološke materiale pri medicinskih raziskavah pa tlake med 0,02 in 0,2 mbar (torej med -55 in -35°C). Izjemoma sušijo zelo počasi tudi pri nižjih temperaturah, vendar le majhne količine v laboratoriju.

Navedeni podatki se nanašajo na parcialni tlak vodne pare, ki ga je treba med sušenjem stalno vzdrževati na mestu sublimacije. Ker gre pri tem za ogromne volumne pare (1 kg ledu da že pri 0,1 mbar čez 10.000 m^3 pare), je treba uporabiti primerno zmogljivo črpalko. Navadno uporabimo kondenzatorje, hlajene vsaj za kakih 20°C nižje od sublimacijske temperature. Gonilna

sila za sublimacijo je namreč razlika med parnim tlakom ledu na mestu sublimacije in parcialnim tlakom vode v sušilniku. Dodatno pa potrebujemo še mehansko črpalko, da izčrpamo iz naprave zrak in potem vzdržujemo njegov parcialni tlak vsaj pod 0,1 mbar (kompenziramo eventualne netesnosti in razplinjevanje materiala), da ne ovira transporta pare. Hitrost, s katero lahko difundira vodna para v plinu pri atmosferskem tlaku, je npr. velikostnega reda cm/s, pri tlaku pod 0,1 mbar pa okrog 100 m/s.

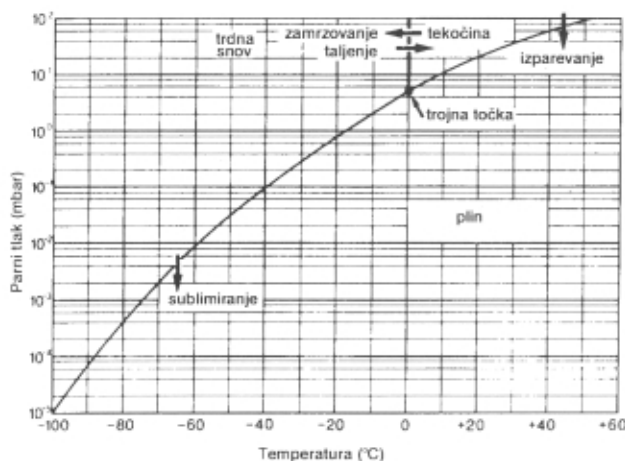
Maksimalna količina, ki lahko sublimira s površine ledu pri absolutni temperaturi T , pri kateri je ravnotežni parni tlak p , je podana z znanim izrazom za molekularno destilacijo:

$$w[\text{g/cm}^2\text{s}] = 4,38 \cdot 10^{-2} p[\text{mbar}] \cdot \sqrt{M/T} \quad (4)$$

Za praktično uporabo smo ga podali v posebnih enotah, za M pa je treba vstaviti 18 (relativna molekularna masa vode). Za čisti led pri -25°C dobimo npr. $5,9 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$, pri -40°C pa $1,22 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$, kar pomeni za 1 m^2 v eni uri že 44 kg ledu. Dejansko to v našem primeru ni dosegljivo, ker molekule pare trkajo med seboj in na toplejše površine ter se deloma vračajo. Še slabše je v kasnejši fazi sušenja, ko mora para prodirati skozi porozno suho snov.

Za proces je potrebna sublimacijska toplota okrog 2900 kJ na kg ledu, ki jo je treba sproti nadomeščati, sicer bi se temperatura produkta znižala in proces skoraj ustavil. Produkt je treba ogrevati, a tako, da z gotovostjo izključimo vsako prekoračitev dovoljene temperature v ledenem jedru. Odtajanje preparata pomeni skoraj vedno njegovo uničenje. Če prekoravimo evtektično področje, pride do delnega taljenja v drobnih področjih in do ustvarjanja koncentriranih raztopin, ki lahko poškodujejo občutljive snovi. Lahko pride celo do vrenja in kipenja materiala; živila npr. izgubijo bistvene sestavine (vitamine, aromatske spojine, barvila). Zato je treba precizno določiti področje temperature, ki zagotavlja vso varnost, hkrati pa zadostno hitrost (ekonomičnost) sušenja. Pri liofilizaciji mleka je to področje med -28°C in -14°C (pri -28°C se že javlja začetno taljenje, vendar nastopijo resne okvare šele nad -14°C); pri grozdnem soku pa je dovolno področje med -45 in -20°C /6/. Pri farmacevtskih produktih so zahteve bolj ostre. V večini primerov je dopustna neka minimalna količina tekoče snovi, kar se določa empirično. Vzorce za histološke preiskave pa je treba držati pri veliko nižjih temperaturah, saj že pri -70°C pride zelo hitro do rekristalizacije in tvorbe večjih kristalov /1/.

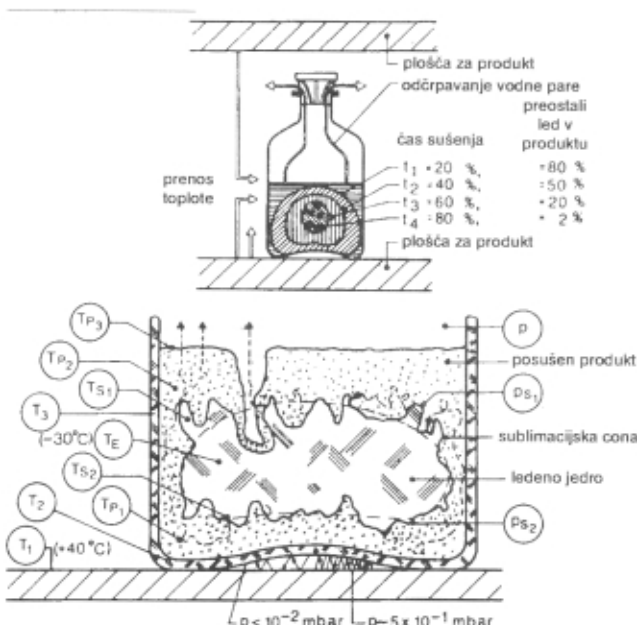
Pri majhnih vzorcih in napravah lahko prihaja toplota od okolice, pri večjih je treba segrevati električno ali bolje s kroženjem tekočine. V zadnjih dveh primerih je treba gretje skrbno regulirati. Najbolje je voditi proces avtomatično na osnovi danih zahtev ob sproti kontroli temperature produkta, o tem pa kasneje. Toplota prihaja v produkt najpogosteje s prevajanjem od podlage skozi zamrznjeno ali posušeno plast, delno tudi s sevanjem. Pri tem pa lahko zelo pomaga prevajanje skozi razredčeno paro. Iz tega razloga navadno ni dobro imeti v napravi čim nižjega tlaka, ampak je treba odčrpavanje optimirati tako, da je tlak dovolj visok, a da vendar ne pride do zastoja pare v produktu. Preva-



Slika 2. Fazni diagram za vodo

janje skozi paro je posebno važno pri ogrevanju skozi suho plast, ki ima slab toplotni stik z ogrevno površino in sama po sebi zelo majhno toplotno prevodnost. Tudi prehod toplote od podlage na dno steklenic je občutno boljši pri višjem tlaku /3,4/.

Sublimacije pa ne omejuje samo prenos toplote. Ko se sublimacijska fronta umakne v globino produkta, je lahko transport pare skozi porozno suho snov tako oviran, da začne omejevati sublimacijo. V nadaljnjem bomo tak primer, ki nastopi pri ogrevanju skozi zamrznjeno plast, podrobno opisali. Tedaj smo prisiljeni omejiti dovod toplote na vrednost, ki je potrebna za dani pretok pare pri predpisanem tlaku na fronti sublimacije, sicer bi prišlo zaradi zmanjšane porabe do dviga temperature in taljenja. Tudi to nalogo lahko opravlja avtomatika.



Slika 3: Sublimacijske cone; prenos vodne pare in sublimacijska toplota (T_1 - temperatura police, T_E - temperatura ledene sredice, T_P - temperatura posušenega produkta, T_S - sublimacijska temperatura, p - tlak, p_s - tlak v sublimacijski coni)

2.2 Teorije hitrosti sušenja

Literatura večinoma navaja, da je hitrost sušenja ponavadi omejena z možnostjo dovajanja toplote na mesto sublimacije, saj se moramo pri večanju temperaturne razlike ozirati na temperaturo, ki jo še prenese material brez škode. Pri ogrevanju skozi suho snov, ki ima zelo majhno toplotno prevodnost, si lahko dodatno pomagamo z vzdrževanjem višjega tlaka v napravi. V nekaterih primerih pa je hitrost sušenja omejena prvenstveno s pretočno upornostjo, ki jo daje suha plast pri izhajanju pare iz mesta sublimacije v globini. Da se bomo lažje orientirali pri presoji vloge posameznih parametrov, moramo razumeti ustrezno teoretično ozadje.

Poglejmo najprej le vlogo prevajanja toplote (skozi zamrznjeno ali suho plast). S toplotnim tokom je povezan krajevni in časovni potek temperature v snovi in hitrost odparevanja ali hitrost napredovanja fronte

sublimacije. Kot smo že omenili pri zamrzovanju, je nestacionarni problem prevajanja ob upoštevanju spremembe agregatnega stanja splošno rešen /6/ za primer polneskončne plasti $x > 0$ s predpisano (sublimacijsko) temperaturo na meji med fazama in na ravni $x=0$ (grelna plošča). Tu bomo problem le opredelili in podali rezultate /7/.

Naj bo sprva vsa snov zamrznjena in pri primerni temperaturi sublimacije, ki jo bomo vzeli za ničlišče temperaturne skale, torej $\theta=0$; temperature, računane od nje navzgor, bomo označevali s θ . Ob času $t=0$ spravimo grelno ploščo pri temperaturi θ_1 v stik z mejo produkta v ravni $x=0$ in tam potem ves čas vzdržujemo to temperaturo. Začne se sublimacija (para naj uhaja npr. skozi luknjice v plošči), fronta sublimacije se premika na desno in njeno koordinato označimo z X , ki je funkcija časa. Teorija pokaže, da ima obliko:

$$X = \beta \sqrt{t} \quad (5)$$

Sorazmernostni faktor β je treba ugotoviti iz dodatnih pogojev problema. Temperatura θ v suhi plasti je od $t=0$ naprej odvisna od koordinate x in časa t :

$$\theta = \theta_1 \left[1 - \frac{\text{erf}(x / 2\sqrt{\kappa t})}{\text{erf}(\beta / 2\sqrt{\kappa})} \right] \quad (6)$$

Z erf označujemo integralno funkcijo, znano v teoriji verjetnosti in teoriji pogreškov (error function, integral verjetnosti, Fehlerintegral). Konstanta κ , rečejo ji kar »diffusivity«, pomeni razmerje med toplotno prevodnostjo in produktom gostote in specifične toplote suhega materiala, torej $\lambda/\rho c$. Pri problemih transporta toplote ima enako vlogo kot difuzijska konstanta pri matematično enakih problemih difuzije snovi. Tik ob grelni plošči je za vsak končen čas $\theta=\theta_1$ (erf za majhen argument je skoraj nič), tik pri fronti pa sta števec in imenoalec v (6) enaka, torej $\theta=0$.

Še neznani β lahko izračunamo npr. iz naslednjega sklepanja. Da se meja premika s hitrostjo dX/dt , je treba dovajati na ploščinsko enoto toplotno moč:

$$Q = L_p(dX/dt)$$

kar je ob upoštevanju enačbe (5) dalje enako:

$$Q = \frac{L_p \beta^2}{2X}$$

Tu je L specifična sublimacijska toplota. Ta toplotna moč prihaja na fronto s prevajanjem skozi suho plast:

$$Q = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

Odvod ($\partial \theta / \partial x$) na mestu $x=X$ izračunamo s parcialnim odvajanjem izraza v enačbi (6). (Za odvajanje erf uporabimo ustrezno pravilo za določene integrale z odvisno mejo). Iz izenačenja obeh izrazov za Q se potem po krajšem računu (pri katerem smemo $\text{erf}(\beta/2\sqrt{\kappa})$

nadomestiti s prvima členoma potenčne vrste, ker je argument v praktičnih primerih majhen) dobi:

$$\beta^2 = \frac{2\theta_1\lambda}{\frac{\theta_1\lambda}{3\kappa} + Lp} \quad (7)$$

Potem lahko na osnovi enačbe (5) izračunamo tudi čas, potreben za sušenje plasti do debeline d :

$$t_d = d^2/\beta^2 \quad (8)$$

Onstran d smo sicer predpostavili do neskončnosti še zamrznjen material, a ta pri procesu, kot je pač zastavljen (namreč, da je njegov θ identično nič), sploh ni udeležen in ga lahko odmislimo. Toplota, ki se pri tem porabi (na enoto ploskve), je seve $Lp d$, povprečna toplotna moč v vsem času t_d pa $Lp\beta^2/d$.

Popolnoma enak račun avtor /7/ uporablja tudi za ogrevanje skozi zamrznjeno plast. Ta se ogreva s kontaktom z grelno ploščo pri $x=0$, seveda z veliko nižjo temperaturo θ_1 , ki mora biti pod temperaturo evtektičnega taljenja, a še vedno nad temperaturo sublimacijske fronte. Formalno enake rezultate dobimo, če štejemo čas od trenutka, ko fronta sublimacije že doseže grelno ploščo; tedaj so vsi zanimivi časi negativni. Tudi zdaj se vzame, da je temperatura na fronti sublimacije $\theta=0$ in enako tudi za vso suho snov desno od fronte. (Če je problem tako zastavljen, v suhi plasti ni nobenih sprememb več in jo lahko od d naprej mirno odmislimo; s tem tudi odpade vprašanje, kam naj gre para, saj skozi neskončno plast res ne bi mogla.) Seveda je treba v rezultate vstaviti konstante za zamrznjeno snov.

Avtor /7/ je tako izračunal hitrost sušenja (izraženo kot srednja toplotna moč) za realen primer plošč ($d=12,7$ mm) zamrznjene govedine (pri -20°C). Privzet je odličen toplotni stik z grelno ploščo, da ga v računu ni treba upoštevati. Pri gretju skozi zamrznjeno plast pri temperaturni razliki θ_1 komaj 5°C je dobil blizu 2 kW/m^2 , pri 10°C dvakrat več. Pri gretju skozi suho plast pa je celo za sušenje z obeh strani in θ_1 kar 50°C dobil zaradi slabše toplotne prevodnosti tudi samo $2,06 \text{ kW/m}^2$. Po tej teoriji je torej ogrevanje skozi zamrznjeno plast lahko nekajkrat hitrejšo za sublimacijo pri isti temperaturi.

V praksi pa so dosegli pri gretju skozi zamrznjeno plast nekajkrat manjšo hitrost sušenja, torej jo omejuje drug mehanizem. Gre za to, da hladna para le težko prodira skozi porozno snov pri nizki temperaturi (enaki sublimacijski), ker prihaja v ozkih kapilarah do rekondenzacije. Upornost plasti proti toku pare je tako velika, da pri dani tlačni razliki med mestom sublimacije in med zunanjšino produkta ne more biti toliko pare, kot bi je ogrevanje lahko proizvajalo. Ne preostane drugega, kot ogrevanje ustrezno zmanjšati, da ne pride do pretiranega dviga temperature zamrznjene snovi.

Pretok pare pa je veliko manj oviran pri ogrevanju skozi suho snov, ki ima precej višjo temperaturo. V tem primeru se para na poti skozi pregreje in se potem vede kot navaden plin. Gre za pretakanje v vmesnem področju med molekularnim in laminarnim. Tak pretok opišemo s kombinirano, napol empirično formulo, v

kateri nastopata (poleg skupnega faktorja - tlačne razlike) dva sumanda, ki zajemata molekularni (neodvisen od tlaka) in viskozni delež (sorazmeren srednjemu tlaku). Tu ne bomo sledili avtorju, ker v članku /7/ ni dovolj podatkov. Povzamemo le rezultat za enako sušenje, kot je opisano zgoraj (torej sublimacija pri -20°C , kjer je parni tlak $0,8 \text{ mbar}$, medtem ko je za tlak v komori vzeta 10-krat nižja vrednost, grelna površina pa je pri $+30^\circ\text{C}$): masni pretok pare je $6,8 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2\text{s}$. Temu ustreza ogrevna moč $1,89 \text{ kW/m}^2$. V primerjavi z zgoraj dobljeno močjo ($2,06 \text{ kW/m}^2$) pomeni to samo 10% padec. V tem primeru torej pretočna upornost suhega sloja ne omejuje bistveno sušenja. Tako je v praksi dejansko mogoče doseči skoraj 4-krat večjo hitrost sušenja, kot je maksimalno možna z ogrevanjem skozi zamrznjeno plast.

Poglejmo še drugačen, bolj enostaven način za izračunavanje hitrosti sušenja, pri katerem ne upoštevamo toplotne kapacitete produkta. Dejansko je vpliv ogrevanja ali hlajenja mase dokaj zanemarljiv v primerjavi z veliko sublimacijsko toploto. Za prakso ta aproksimacija navadno zadošča, saj tako nimamo prav natančnih podatkov. Tako se izognemo težkemu nestacionarnemu problemu in ga nadomestimo s kvazi stacionarnim, pri katerem pa lahko upoštevamo še druge realne okoliščine /8/.

Vzemimo sušenje ravne plošče debeline d z ogrevanjem skozi suh produkt v kontaktu z grelno ploščo na dnu (na mestu $x=0$) s stalno temperaturo T_D . Para naj uhaja skozi zmrznjeno plast, ki mora biti sipka (granulat). Tokrat upoštevamo koeficient prenosa toplote α z grelne plošče na produkt, tako da je temperatura mejne plasti produkta T_H podana z zvezo $Q=\alpha(T_D-T_H)$, kjer je Q spet ogrevna moč na plosčinsko enoto (=gostota toplotnega toka). Sublimacijska fronta ima T_S , njena koordinata x raste in končno doseže d . Tok pare w (masa na enoto plosčine in časa) mora skozi zamrznjen granulato, žene pa ga razlika tlakov (p_S-p_K); p_S je nasičen parni tlak, ki ustreza T_S , p_K pa je tlak v komori in naj mu ustreza temperatura površine produkta T_K . Naj velja $w=\Delta p b/(d-x)$, torej ima b vlogo nekakšne specifične pretočne prevodnosti granulata. Kot primer podaja avtor vrednost $b=0,013 \text{ kg/m h mbar}$. (To je najbrž le neko povprečje, ker menimo, da b ne more biti vseskozi konstanten, temveč je odvisen tudi od p . Razen tega pogrešamo utemeljitev, da v zamrznjeni plasti ne pride do kondenzacije pare, ki bi efektivni b dodatno modificirala.)

Če je masa zaledenele plasti na plosčinsko enoto G , v njej pa je delež ξ čistega ledu, je $w=-\xi dG/dt$ in $Q=wL$ (L =specifična sublimacijska toplota). Ker je $G=p(d-x)$, kjer je p gostota granulata s porami vred, je torej:

$$Q=p\xi Ldx/dt \quad (9)$$

Ta toplotni tok napravi na svoji poti padca temperature:

$$T_D - T_H = \frac{Q}{\alpha} \quad \text{ter} \quad T_H - T_S = \frac{Qx}{\lambda} \quad (10)$$

λ je toplotna prevodnost suhe snovi. Nadaljnji padec do T_K bomo morali izraziti s tokom pare. Problem je tako zastavljen, da sta vnaprej predpisana T_D in p ,

vmesne temperature in tudi Q pa se v teku časa spreminjajo. Zaradi povezave med w in Q lahko padec tlaka Δp izrazimo s Q :

$$p_s - p_k = (d - x) \frac{Q}{L_b} \quad (11)$$

Pripadajoči padec temperature moramo poiskati iz odvisnosti parnega tlaka od temperature. Za manjše intervale velja eksponentna odvisnost ali $\ln p = A - (B/T)$, odkoder $dp = p(B/T^2) \cdot dT = \exp(A - B/T) B dT/T^2$. Od tod lahko izrazimo iskani dT z diferenco tlaka dp , ki jo vzamemo iz (11), in dobimo

$$T_s - T_k = \frac{d - x}{L_b} Q \quad (12)$$

kjer smo s črko f označili $(B/T^2) \exp(A - B/T)$.

Posamezni padci iz (10) in (12) se seštevajo v skupni padec $T_D - T_k$, ki ostane ves čas konstanten. Z njim lahko izrazimo Q in potem iz (9) še:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{\rho \xi L}{T_D - T_k} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{x}{\lambda} + \frac{d - x}{L_b} \right)$$

z integracijo te enačbe pa čas sušenja do nivoja x :

$$t_x = \frac{\rho \xi L}{T_D - T_k} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{x}{2\lambda} + \frac{d - x/2}{L_b} \right) \cdot x \quad (13)$$

V nekem praktičnem primeru, ki ga avtor navaja ($\lambda = 0,023$ W/mK) je najmočnejši linearni člen v (13); torej velja kvadratna odvisnost, ki jo zahteva enačba (8), le v poenostavljenih posebnih primerih.

Popolnoma podoben račun lahko naredimo za ploščo, ki se ogreva skozi zamrznjeni sloj iz za paro neprepustnega materiala, suši pa se z vakuumske strani. Para uhaja skozi suho porozno plast, sublimacijska meja pa se seli od vrha ($x=0$) do grelne plošče ($x=d$). Zdaj je λ zamrznjene plasti od 20- do 100-krat večja in tudi α je večja. Pri enaki celotni razliki T bi bilo torej sušenje precej hitrejše. Toda to bi lahko v prejšnjem primeru kompenzirali z višanjem T_D , ko se sublimacijska fronta odmika. Poleg snovnih konstant (α, λ, b) je zdaj razlika samo še v pomenu koordinate x , sicer pa je rezultat analogen (13):

$$t_x = \frac{\rho \xi L}{T_D - T_k} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{d - x/2}{\lambda} + \frac{x/2}{L_b} \right) x \quad (14)$$

3 Sekundarno sušenje in zaščita

Konec sublimacije spremlja bolj ali manj očiten padec tlaka. Najlaže to ugotovimo s kratko ločitvijo komore od črpalk. Nekatere naprave imajo v ta namen nameščene majhne vetrnice, ki jih parni tok obrača; ko usahne, se ustavijo. Konec je možno ugotoviti tudi z natančnim spremljanjem temperature v produktu, kar pa je težko, saj ima suh produkt zelo majhno toplotno kapaciteto.

Lahko spremljamo tudi porast električne upornosti v reprezentativnem vzorcu.

Ko led izgine, lahko produkt brez škode postopno segrejemo do sobne temperature ali celo malo bolj (od 30 do 40, včasih tudi do 60°C, odvisno od produkta), močno gretje, ki je bilo potrebno za sublimacijo, pa je treba pravočasno prekiniti. Zdaj je treba odstraniti preostalo vlago, ki je vezana s fizikalno in šibko kemijsko adsorpcijo. Ta perioda je precej dolgotrajna in nima določenega konca. Doseči je treba določeno residualno vlažnost, optimalno za tisti produkt glede na dobo konzervacije in na ekonomiko. Od te vlažnosti je odvisna trajnost produkta, a tudi potrebna kvaliteta pakiranja; za hranjenje nekaj mesecev je manjša kot za več let. Navadno se giblje med 2 in 0,5% suhe mase. Preveč pa tudi ni dobro dehidrirati, saj mora v makromolekulah ostati sestavna voda.

Zelo važno je, da za higroskopične produkte poznamo sorpcijske izoterme, ki so ena od njihovih karakteristik. V ravnovesju je vsebnost vode v produktu (masni procent vlage) povezana s parcialnim tlakom vodne pare ali z relativno vlažnostjo atmosfere nad njim (t.j. razmerje dejanskega in nasičenega parnega tlaka). To zvezo podajajo sorpcijske izoterme za posamezne temperature (pri višjih temperaturah potekajo nižje, t.j. pripada jim nižja vsebnost vode). V splošnem imajo obliko ležečega S /3,9/: pri višanju tlaka vsebnost vode sprva hitro narašča (do enomolekularnega pokritja površin), nato bolj počasi, končno pa spet hitro, ko proces preide v navadno kondenzacijo. Potek dobro podaja znana Brunauer-Emmet-Tellerjeva enačba za ravnovesno adsorpcijo, njene konstante pa so za mnoge produkte objavljene. Večkrat je zaželeno, da ostane na produktu enomolekularna plast vode, ki ga ščiti pred možno oksidacijo (živila, ki vsebujejo maščobe).

Da pride do desorpcije preostale vlage, je treba tlak vodne pare znižati pod ravnovesnega, in to čim globlje, da proces hitreje napreduje. Kondenzatorju bi morali znižati temperaturo pod -70°C, kar (pri večjih napravah) ni ekonomično. Rotacijska črpalka ne seže dovolj globoko, ker ji blizu njenega končnega tlaka upade črpalna hitrost proti nič. V poštev pride difuzijska črpalka, vendar je treba prej kondenzator ločiti od sušilne komore, saj bi se sicer prečrpaval led. Navadno zadošča, da vzdržujemo nad produktom vakuum od 1 do 7×10^{-3} mbar nekaj ur (do 12). Sekundarno sušenje pa je možno izvajati tudi v drugi posodi za adsorbentom (P_2O_5), iz katere izčrpamo zrak /1/.

Vsebnost residualne vlage je možno spremljati med samim sušenjem. Z nekajminutnim ločenjem komore od črpalke ugotovimo ravnotežni tlak pare in nato odčitamo vsebnost na izotermi. Mogoče je tudi ugotavljati rosišče z opazovanjem zameglitve testne površine v komori, ki jo stopnjevano ohlajamo /6/.

Spremembe, do katerih pride v produktu med hranjenjem in ki so odvisne od vsebnosti vode v njem, so fizikalne, kemične (oksidacijsko in hidrolitično razkranje maščob, včasih ob sodelovanju encimov, neencimatska porjavitev) in biološke (razvoj plesni, gliv, bakterij). Ti vplivi pa so lahko odvisni tudi od parcialnega tlaka kisika in od osvetlitve /9/. Vlage mora biti vsaj tako malo, da bo relativna vlažnost v paketu ali posodi, v kateri je produkt shranjen, gotovo pod 60%

tudi pri najnižji možni temperaturi, ki lahko nastopa. Merilo za to je sorpcijska izoterma. Sicer bi prišlo pri lokalnih podhladitvah do koncentracije vlage in z njo povezanih sprememb /10/.

Po končanem sušenju ne smemo vpustiti v komoro atmosferskega zraka. Le včasih (pri nekaterih živilih) je dovoljen suh zrak, ki ga uvedemo skozi sušilno patrono ali ga sušimo s tekočim dušikom /3/, ali pa je dovoljeno pakiranje v klimatiziranem prostoru z nizko relativno vlago. Bolj suhi produkti so tudi bolj občutljivi za oksidacijo in tedaj je treba uporabiti zaščitni plin (N_2 ali Ar). Vzorce za preiskavo je treba dajati v steklenice z brušenim zamaškom, osušene pri $105^\circ C$ in hranjene v eksikatorju.

Framacevtske produkte v steklenicah lahko zamašimo kar v sušilni komori pod vakuumom ali inertnim plinom. Komore s ploščami za steklenice so lahko opremljene s hidravličnimi zapiralnimi napravami, ki stisnejo plošče skupaj in s tem potisnejo posebne gumijaste zamaške v steklenice. Zamaški imajo na spodnjem delu, s katerim jih že pred liofilizacijo nastavijo na odprtine steklenic, zareze za črpanje. Pri majhnih napravah lahko zapremo posodo pod vakuumom tudi s prevodnico za linearno gibanje. Stekleničke ali ampule s prašnatim produktom je bolje delno napolniti s plinom, da pri odpiranju vdor zraka ne razprši prahu. Če pa ima vrat ampule dvojno zožitev z eventualnim vmesnim bakterijskim filtrom, je dopusten tudi vakuum. Ampule preprosto odtalimo s plinskim gorilnikom.

Uporabljajo se tudi drugi načini pakiranja. Prepustnost embalaže za vodo in kisik mora biti v skladu z zahtevami produkta in načrtovano dobo hranjenja. Zlasti za živila pride v poštev hermetično zapiranje v kovinske doze ali plastične vrečke. Pokrov trdnih posod se privari ob pritisku ali pa ima tesnilo. Vrečke so lahko iz Al-folije, ki jo je mogoče variti z ultrazvokom, sicer pa zahtevajo notranjo plast iz umetne snovi, ki se zvari pri nižji temperaturi. Zunaj je lahko tudi papir ali plastična folija. Namesto Al se uporablja tudi poliestar, polietilen, poliviniliden. Šiv mora biti primerno širok, da je dovolj

tesen. Patentiran je princip, da produkt sušijo v odprtih vrečah (t.i. sekundarnih posodah), ki jih potem zaprejo (mehansko ali termično) pred odvzemom iz komore.

Embalaža mora izpolnjevati več zahtev; poleg tesnosti in zvarljivosti še mehansko odpornost, indiferentnost do produkta in večinoma tudi neprepustnost za svetlobo. V splošnem lahko vse to dosežemo le s kombinacijo folij. Poleg aluminija z umetno snovjo obstajajo tudi prozorne kombinacije. Navadno so vsaj trije sloji: notranji zvarljivi, zunanji nosilni in dodatni tesnilni (pogosto med prvima). Zadnji je npr. iz polivinilidenklorida ali iz aluminija, ki je najbolj neprepusten. Zvarljivi sloj je največkrat iz polietilena.

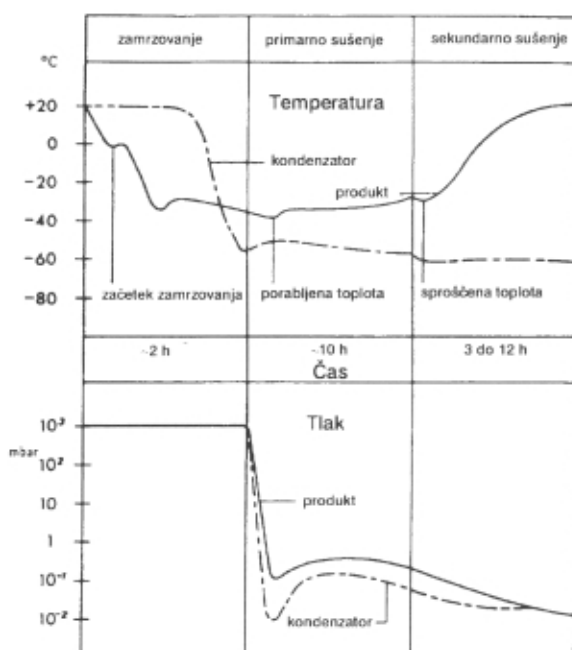
Tesnost, ki jo imajo papirji s polietilensko prevleko, že za živila redko zadošča (koncentracija O_2 v vrečki že po dveh dneh doseže 2%). Prepustnost ne sme biti večja kot 5 mg kisika na dan na m^2 . Za vlago ni tako strogo, morda 50 mg. Embalaža iz vezanih folij aluminij-umetna snov je veliko boljša: po enem letu so v polilitrski vrečki ugotovili komaj merljiv porast vode in 0,2 do 0,3% porast kisika /10/.

6 Sklep

V prispevku smo obdelali fizikalne in kemijske mehanizme pri zamrzovanju, ki so komplicirani že pri sestavljenih vodnih raztopinah, še bolj pa ob prisotnosti velmolekul in koloidnih snovi. Posebej smo se zadržali pri škodljivih vplivih dehidracije in koncentracije elektrolitov na komplicirane organske snovi in na žive celice. Ker je za konstrukcijo naprav in razvoj tehnologije važen kvantitativni opis procesa zamrzovanja, smo prikazali poenostavljen način računanja ter navedli orientacijske podatke za različne praktične primere. Nakazali smo tudi različne metode zamrzovanja, njih prednosti in pomanjkljivosti. V samostojnem poglavju smo opisali proces sušenja s sublimacijo in matematično obravnavo procesa sušenja. Predstavili smo vlogo snovnih parametrov in jo ponazorili s številskimi primeri. Opisali smo tudi postopek sekundarnega sušenja, zapiranja in pakiranja.

7 Literatura

- /1/ L. Rey, Le Vide, 98, 1962, 134
- /6/ L. Rey, Le Vide, 101, 1962, 428
- /3/ P. Haseley, Freeze-drying in the fields of pharmacy and biology, Int. symp. on freeze drying, Manila, 1977
- /4/ H. Willemer, Sonstige Anwendungen und die künftige Entwicklung der Gefriertrocknung, Lehrgangshandbuch Gefriertrocknung, DAG Vakuum, Düsseldorf, 1972
- /2/ G. Steinbach, Die Bedeutung des Einfriervorgangs, Lehrgangshandbuch Gefriertrocknung, DAG Vakuum, Düsseldorf, 1972
- /4/ H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids, 2nd Ed., Oxford Univ. Press, 1959
- /7/ J.D. Mellor, Vapour phase conditions in freeze-drying, Trans. of Vac. Symp. 1961 (Commonwealth Sci. and Res. Organization, Australia), 1064
- /5/ H. Willemer, 1979, brošura podjetja Leybold
- /8/ G. Steinbach, Wärmeübertragung und Stofftransport bei der GT, Lehrgangshandbuch Gefriertrocknung, DAG Vakuum, Düsseldorf, 1972
- /9/ G. Kluge, Haltbarkeit und Sorptionsverhalten gefriergetrockneter Produkte, Messung von Sorptionsisothermen, Lehrgangshandbuch Gefriertrocknung, DAG Vakuum, Düsseldorf, 1972
- /10/ K. Domke, Verpackung und Lagerung gefriergetrockneter Produkte, Lehrgangshandbuch Gefriertrocknung, DAG Vakuum, Düsseldorf, 1972



Slika 4: Potek temperature in tlaka med liofilizacijo

DOLOČANJE ELEKTROKEMIJSKIH LASTNOSTI ELEKTROKROMNIH TANKIH PLASTI

Angela Šurca, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

Determination of electrochemical properties of electrochromic thin films

ABSTRACT

The basic theory behind the transient electrochemical techniques, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), chronocoulometry (CC) and chronopotentiometry (CE) is reported. These techniques are also appropriate for investigating the electrochromic (EC) thin films, which change their optical properties under the influence of an electric field. The electrochemical measurements of EC films (V_2O_5 , V/Ti-oxide, Ni-hydroxide,...) are presented.

POVZETEK

V prispevku opisujemo osnovne značilnosti nekaterih tranzientnih elektrokemijskih tehnik (ciklična voltametrika (CV), kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)). Omenjene tehnike so primerne tudi za preučevanje elektrokromnih (EC) tankih plasti, ki spremenijo optične lastnosti pod vplivom električnega polja. Uporabo teh tehnik pri raziskovanju EC-plasti (V_2O_5 , V/Ti-oksidi, Ni-hidroksidi,...) ponazarjamo v drugem delu prispevka.

1 Uvod

Pri oksidacijsko-redukcijskih procesih pride do izmenjave elektronov med reaktanti in produkti. V homogenih sistemih poteka izmenjava elektronov med reaktanti v isti fazi v vseh smereh. Elektrodsna reakcija pa je heterogen proces, pri katerem je prenos elektronov usmerjen pravokotno na fazno mejo, procesa oksidacije (anodni tok) in redukcije (katodni tok) pa sta praviloma prostorsko ločena /1/. Prenos elektronov poteče med elektrodo, ki je navadno kovina ali polprevodnik, in molekulami reaktanta, ki se največkrat nahajajo v raztopini. Elektroaktivne zvrsti v raztopini so lahko organske ali anorganske, nevtralne ali z nabojem, raztopljene ali kar samo topilo; nahajajo se lahko tudi v tanki plasti na površini elektrode ali pa je kar sama elektroda elektrokemijsko aktivna. Študij mehanizmov in kinetike reakcij prenosa elektronov označujemo s pojmom dinamična elektrokemija /2/. Področje obsega veliko število tehnik, s katerimi spremljamo dogajanja v elektrokemijski celici. V nadaljevanju se bomo osredotočili predvsem na nekaj tranzientnih tehnik (ciklična voltametrika, kronoamperometrija, kronokulometrija in kronopotenciometrija), ki so primerne tudi za preučevanje elektrokromnih (EC) tankih plasti. V drugem delu prispevka bomo zato najprej predstavili poglobljene značilnosti EC-plasti, nato pa bomo uporabo omenjenih tehnik ponazorili z meritvami.

2 Teoretične osnove

2.1 Elektrokemijska celica

V elektrokemijski celici poteče elektroliza (kemična reakcija pod vplivom enosmerne toka), kadar sta anoda in katoda potopljene v raztopino elektrolita, ki je ionsko prevoden, in hkrati preko zunanjskega elektronskega prevodnega vodnika vezani na vir enosmerne napetosti /1,2/. Tok I , ki ga izmerimo v zunanjem tokokrogu, je mera za hitrost kemijske reakcije v elek-

trokemijski celici. Reakcija v celici je termodinamsko ugodna in poteče spontano, kadar je sprememba proste energije (ΔG) za celotno reakcijo negativna. V primeru pozitivne ΔG bo reakcija potekla le, če med elektrodi pritisnemo večjo napetost, kot je razlika reverzibilnih potencialov katode (E_e^C) in anode (E_e^A) v celici /1,2/:

$$\Delta G = -nF(E_e^C - E_e^A)$$

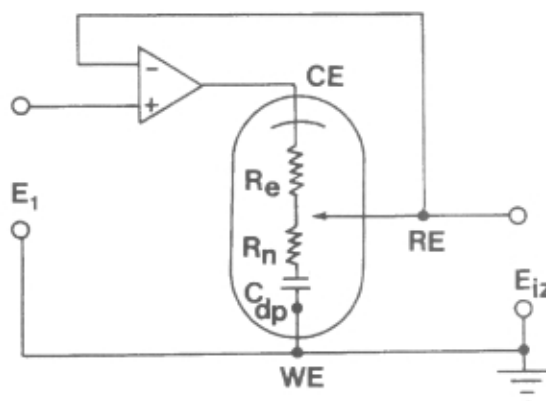
V enačbi je F Faradayeva konstanta, n pa število izmenjanih elektronov. Hitrost elektrolize je odvisna še od kinetike elektrodskih reakcij. Prenos elektronov pospešimo z večanjem prenapetosti η , ki je definirana kot odmik potenciala E od ravnotežne vrednosti E_e /1,2/:

$$\eta = E - E_e$$

Celotno napetost V na celici, ki je potrebna za kemično spremembo, zapišemo kot /1,2/:

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - IR$$

R je upornost elektrolita med elektrodama, I tok, člena η_A in η_C pa sta prenapetosti na anodi in katodi. Zadnji trije členi v enačbi se spreminjajo s tokom na različne načine, kar pomeni, da bi s spremljanjem toka v odvisnosti od potenciala dobili le malo informacij o reakciji v celici. Zato se v elektrokemiji navadno uporabljajo trielektrodni sistemi. Na delovni elektrodi (WE) poteka proces, ki ga opazujemo. Referenčna elektroda (RE)



Slika 1 Poenostavljena skica vezave trielektrodne celice na potenciostat. WE predstavlja delovno elektrodo, RE referenčno elektrodo, CE nasprotno elektrodo, E_1 nastavljena napetost med RE in WE, E_{iz} izhodno napetost med RE in WE, R_e upornost elektrolita med RE in CE, R_n nekompenzirano upornost med RE in WE in C_{dp} kapacitivnost dvojne plasti WE.

ima konstanten potencial, ki se med eksperimentom ne spreminja. Nasprotna elektroda (CE) zagotavlja tok, ki je potreben za reakcijo na WE in ne sme omejevati odziva celice. Bistveno je, da na CE poteka razgradnja elektrolita ali oksidacija-redukcija sestavine elektrolita, tako da teče tok že pri majhnih prenapetostih. Polarizaciji CE se izognemo tako, da je površina CE veliko večja od površine WE.

Poenostavljena skica vezave trielektrodne celice na potenciostat, s katerim uravnavamo potencial med WE in RE, je prikazana na sliki 1 /1/. Ključna komponenta potenciostata je operacijski ojačevalnik. Princip negativne povratne zanke, ko del izhodne napetosti vodimo nazaj na inverzni vhod ojačevalnika, omogoči, da ga uporabimo kot kontrolno napravo. S slike 1 je razviden le osnovni princip delovanja. Dejansko vsebuje potenciostat še vezje za merjenje toka med WE in CE in dodatni ojačevalnik v povratni zanki kontrolnega ojačevalnika. Ta mora imeti zelo visoko vhodno impedanco, da prepreči polarizacijo RE.

2.2 Elektrokemijski proces

V primeru, ko skozi elektrokemijsko celico ne teče tok, je sistem v dinamičnem ravnotežju, ki ga opišemo z Nernstovo enačbo /1,2/:

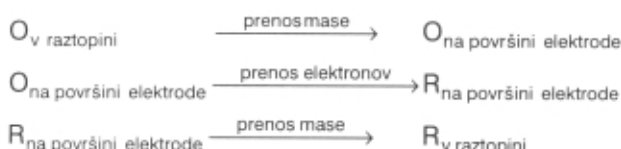
$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O^0}{c_R^0} \right)$$

E_e je reverzibilni potencial, E_e^0 standardni potencial redoks para O/R, R plinska konstanta, T temperatura, n število izmenjanih elektronov, F Faradayeva konstanta, c_O^0 in c_R^0 pa sta koncentraciji oksidanta O in reducenta R na površini elektrode. Pomemben kinetični parameter za prenos elektronov je gostota izmenjalnega toka i_0 , ki doseže red velikosti μAcm^{-2} do mAcm^{-2} , in je definirana kot /1,2/:

$$i_0 = -\bar{i} = \bar{i} \quad \eta = 0$$

i in $\bar{i}$ sta delni gostoti toka za reakciji oksidacije in redukcije, ki potekata v ravnotežju z enako hitrostjo.

Prenapetost, ki jo pritismo na delovno elektrodo, povzroči odmik sistema iz ravnotežja in skozi celico začne teči tok. Reakcija, v kateri se stabilen in v vodi topen oksidant (O) pretvori v stabilen reducent (R), je sestavljena iz več stopenj /1,2/:



Najpočasnejši proces določa hitrost celotne reakcije /1,2/. Prenos mase lahko poteka z difuzijo, migracijo ali konvekcijo. Pri difuziji se elektrokemijsko aktivne zvrsti gibljejo vzdolž koncentracijskega gradienta, ki se razvije ob elektrodi. Migracija označuje gibanje ionov

zaradi gradienta potenciala in se ji izognemo z dodajanjem inertnega elektrolita. Konvekcija pa nastane zaradi mehanskih sil, na primer z uporabo rotirajočih elektrod.

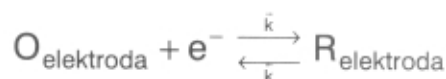
Gostota toka i v celici je vsota delnih gostot toka za reakciji oksidacije in redukcije /1,2/:

$$i = \bar{i} + \bar{i}$$

in jo izračunamo z Butler-Volmerjevo enačbo /1,2/:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right) \right]$$

α_A in α_C sta koeficienta prenosa za anodno in katodno reakcijo in lahko zavzameta vrednosti med 0 in 1. Za preprost prenos elektrona velja, da je $\alpha_A + \alpha_C = 1$. Butler-Volmerjeva enačba je osnovna enačba elektrodne kinetike, ki omogoča izračun kinetičnih parametrov i_0 , α_A , α_C ter standardne reakcijske hitrosti prenosa elektronov k^0 , s katerimi popolnoma opišemo i-E-odziv sistema /1,2/. Razlikujemo dva osnovna tipa i-E-odziva. Prvi je reverzibilni, pri katerem sta konstanti reakcijske hitrosti k in k prenosa elektrona



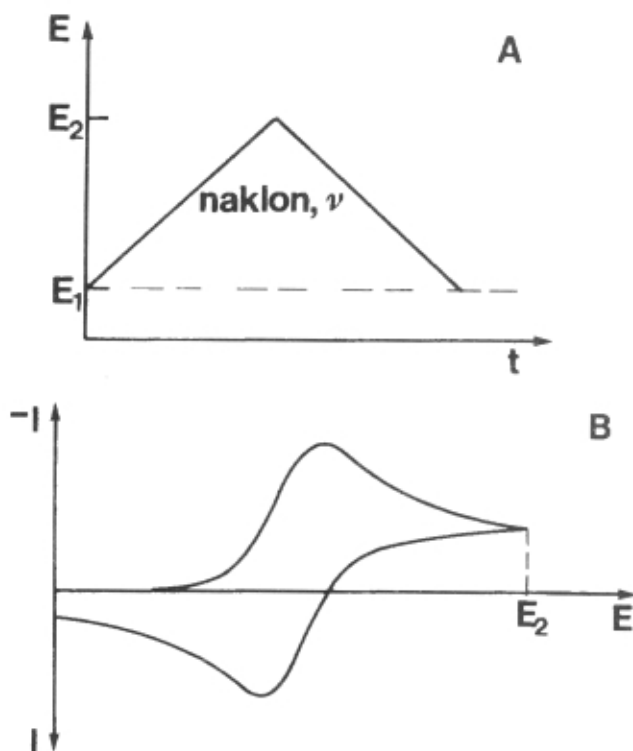
primerljivi in veliki ter je zato prenos mase najpočasnejša stopnja procesa ne glede na prenapetost. Druga vrsta i-E-odziva je ireverzibilni, pri katerem se konstanti reakcijske hitrosti k in k prenosa elektronov znatno razlikujeta. Pri manjših prenapetostih η okoli reverzibilnega potenciala E_e redoks reakcije določa hitrost celotnega procesa hitrost prenosa elektrona. Pri zelo velikih prenapetostih je najpočasnejša stopnja prenos mase do površine elektrode.

2.3 Ciklična voltametrika

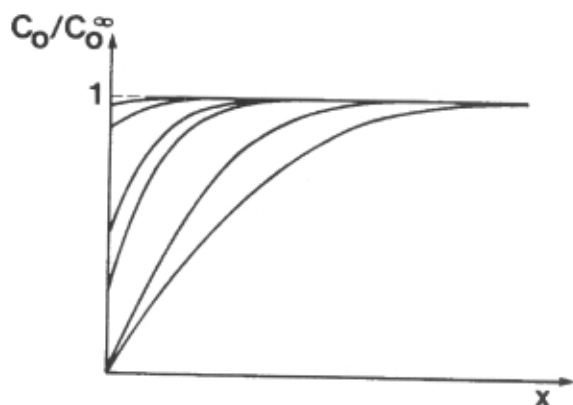
S ciklično voltametrijo (CV) določimo i-E-odziv sistema /1,2/. Tehnika je posebno primerna, ko se s sistemom prvič srečamo. S spreminjanjem potencialnih mej lahko hitro ugotovimo, pri katerih potencialih potekajo procesi v celici in kako so med seboj povezani, oziroma, ali v sistemu potekajo dodatno še kemijske reakcije, adsorpcija na elektrodo, ali nastaja nova faza. Potencial delovne elektrode spreminjamo linearno, od potenciala E_1 do potenciala E_2 in nazaj (slika 2A), s hitrostmi preleta potenciala (v) od nekaj mVs^{-1} do nekaj Vs^{-1} . Tipičen ciklovoltamogram, ki ga dobimo za reverzibilno reakcijo $O + ne^- \leftrightarrow R$, je narisano na sliki 2B /1,2/.

Ko doseže delovna elektroda dovolj velik potencial, začne na njej potekati redukcija. Koncentracija O na površini elektrode se zmanjša in vzpostavi se koncentracijski gradient (slika 3) /1/. Zaradi difuzije oksidanta k površini elektrode se koncentracijski gradient relaksira. Obseg relaksacije je odvisen od hitrosti preleta potenciala. Manjša ko je, bolj se difuzijska plast razteza v globino raztopine, bolj se koncentracijski gradient približa linearnemu ravnotežnemu stanju in manjši tok teče skozi celico. Potencial WE ves čas spreminjamo, zato se koncentracija oksidanta ob elektrodi nepre-

stano zmanjšuje. Ko doseže vrednost nič, se zaradi relaksacije zmanjša tudi koncentracijski gradient, zato tok v zunanjem krogu pade in v ciklovoltamogramu nastane vrh. Hitrejši prelet potenciala pomeni hitrejšo padanje koncentracije oksidanta na površini elektrode, večje koncentracijske gradiente in zato večje tokove. Ko potencial obrnemo, se reducent tvori, dokler se ne približamo standardnemu potencialu redoks para. Nato se začne reoksidacija reducenta R v oksidant O in v zunanjem tokokrogu teče tok v obratni smeri. Naboj, ki je povezan z redoks procesom, je enak integralu površine ustreznega vrha.



Slika 2 A) Časovna odvisnost potenciala med ciklično voltametrijo
B) Ciklični voltamogram za reverzibilni proces $O + ne^- \leftrightarrow R$, ko je v začetni raztopini le stabilen oksidant O



Slika 3 Koncentracija elektroaktivne zvrsti O v odvisnosti od oddaljenosti od elektrode za reakcijo $O + ne^- \leftrightarrow R$ med linearnim preletom potenciala

Matematičen opis ciklovoltamograma reverzibilne reakcije podaja Randles-Sevcikova enačba /1,2/:

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} c_O^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

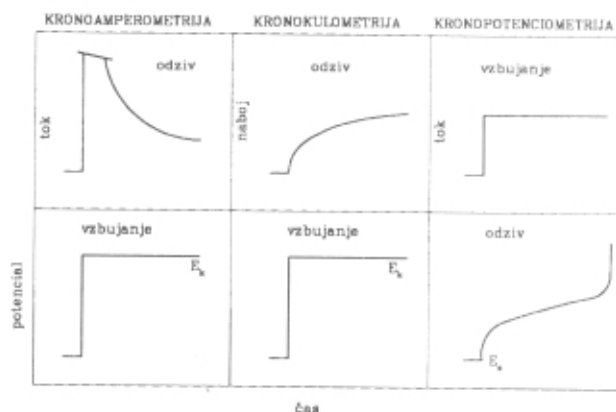
V enačbi, ki velja pri temperaturi 25 °C, je i_p gostota toka vrha ciklovoltamograma v Acm^{-2} , n število izme-njanih elektronov, D difuzijski koeficient v cm^2s^{-1} , v hitrost preleta potenciala v Vs^{-1} in c_O^∞ koncentracija oksidanta v raztopini v $mol\ cm^{-3}$.

Za ireverzibilne sisteme je značilno, da je pri majhnih hitrostih preleta potenciala prenos elektronov hitrejši kot prenos mase, torej enako kot pri reverzibilnih sistemih. Pri velikih hitrostih preleta potenciala se hitrost prenosa mase poveča in postane primerljiva hitrosti prenosa elektronov. Posledica so nekoliko manjši tokovi glede na reverzibilne sisteme, razmik vrhov z večanjem hitrosti preleta potenciala in vključitev koeficientov prenosa α_A in α_C v matematičen opis i-E-krivulje. V popolnoma ireverzibilnem sistemu dobimo le en vrh.

2.4 Kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)

Pri CA-, CC- in CE-tehnikah /1,2/ vzbudimo sistem v elektrokemijski celici s potencialnim oz. tokovnim preskokom na novo vrednost. Načini vzbujanja in odzivi sistemov so prikazani na sliki 4. Pri CA in CC nenadoma spremenimo potencial delovne elektrode (slika 4) s potenciala, pri katerem reakcija še ne poteka, na potencial E_k , pri katerem določa hitrost celotne reakcije difuzija reaktantov k elektrodi. Koncentracija oksidanta O na površini elektrode takoj po spremembi potenciala pade na vrednost nič. Tokovni odziv pri CA-tehnikah opisuje Cottrellova enačba /1,2/, ki je izpeljana za linearno difuzijo k planarni elektrodi neskončnih dimenzij:

$$i = \frac{nFD^{1/2}c_O^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$



Slika 4 Vzbujanja in odzivi elektrokemijskih sistemov pri kronoamperometriji (CA), kronokulometriji (CC) in kronopotenciometriji (CE). E_z in E_k sta začetni in končni potencial.

V enačbi je i gostota toka, n število izmenjanih elektronov v reakciji $O + ne^- \leftrightarrow R$, F Faradayeva konstanta, D difuzijski koeficient, c_0^∞ koncentracija oksidanta v raztopini in t čas. Enačba se pogosto uporablja za ocenjevanje difuzijskih koeficientov D , če pa so le-ti poznani, lahko izračunamo aktivno površino elektrode.

Kronokulometrična tehnika (CC) se od kronoamperometrične razlikuje le po načinu spremljanja relaksacije sistema, saj pri CC merimo naboj. Difuzija določa hitrost celotne reakcije, kadar je zveza med gostoto toka I in kvadratnim korenom časa $t^{1/2}$ linearna, kar je razvidno iz integrirane oblike Cottrellove enačbe, ki velja pri CC (simboli kot v Cottrellovi enačbi) /1,2/:

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}c_0^\infty t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Prednost CC pred CA je v merjenju naboja, ki je časovni integral toka in zato ohrani informacije o velikostih toka pri kratkih časih. Vpliv nabijanja dvojne plasti postane s časom hitro zanemarljiv. Omenjeni tehniki sta primerni predvsem za določanje kinetičnih parametrov sistema.

Pri kronopotenciometrični (CE) tehniki (slika 4) /1,3/ povzroči za reakcijo redukcije tokovni pulz najprej večji padec potenciala zaradi nabijanja dvojne plasti ob elektrodi. Ko delovna elektroda doseže potencial, pri katerem začne potekati redukcija, pa se potencial le počasi zmanjšuje, dokler površinska koncentracija oksidanta O ne doseže praktično vrednosti nič. Ko masni transport oksidanta O k površini ni več dovolj velik, da bi vzdrževal tok, se potencial delovne elektrode hitro zmanjša do vrednosti potenciala, pri kateri začne potekati naslednji elektrodni proces.

3 Eksperimentalni del

Elektrokemijske meritve smo izvedli na potenciostatu-galvanostatu EG&G PAR Model 273 z računalniškim nadzorom (Model 270 Electrochemical Analysis Software). Uporabili smo trielektrodni sistem, in sicer: tanko plast, naneseo na prevodni podlagi (SnO_2/F), kot delovno elektrodo, Pt kot nasprotno elektrodo in $Ag/AgCl$ kot referenčno. V vodnem elektrolitu 0,1 M $LiOH$ smo uporabili nasičeno $Ag/AgCl/KCl_{nas}$ elektrodo s potencialom 0,197 V proti SHE (standardna vodikova elektroda). V 1 M $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC), ki je brezvodni elektrolit, pa smo uporabili modificirano referenčno $Ag/AgCl$ elektrodo s potencialom 0,145 V proti SHE. Pri slednji smo v elektrolitski ključ nalili mešanico 90 vol.% 1 M $LiClO_4$ v PC in 10 vol.% 1 M $LiCl$ v metanolu. Med merjenjem je bil 1 cm^2 površine delovne elektrode v stiku s 30 ml elektrolita. Pri ciklični voltametriji smo uporabili hitrosti preleta potenciala 50 mVs^{-1} . Vse elektrokromne plasti smo pripravili po postopkih sol-gel /4/.

4 Rezultati

4.1 Elektrokromne (EC) tanke plasti

Elektrokromne plasti spremenijo svoje optične lastnosti pod vplivom električnega polja /5/. Sprememba je reverzibilna in plastem se površne prvotne optične lastnosti v nasprotnem polju. Pojav je značilen za anorganske okside nekaterih kovin prehoda in za več or-

ganskih spojin (polianilin, viologeni), izrablja pa se v različnih optičnih napravah /6/: informacijskih zaslonih, za sončna očala in v avtomobilih (okna, zrcala, sončne strehe). Veliko pozornosti se posveča izdelavi inteligentnih oken (EC-sklopi), pri katerih lahko avtomatsko ali individualno reguliramo stopnjo obarvanosti in tako vplivamo na energijski pretok skozi steklo. EC-sklopi so pravzaprav elektrokemijski členi, sestavljeni iz petih aktivnih tankih plasti /5/: med dvema optično prepustnima elektronsko prevodnima tankima plastema (npr. SnO_2/F) se nahajajo EC-plast, trdni ionski prevodnik in ionski hranilnik (slika 5). Pod vplivom napetosti se v katodno EC-plast (npr. WO_3) sočasno interkalirajo elektroni in ioni. Elektroni se vrinejo iz prepustnega elektronskega prevodnika na steklu in povzročijo spremembe optičnih lastnosti EC-plasti. Ioni pridejo z nasprotni strani iz ionskega hranilnika preko trdnega ionskega prevodnika in v EC plasti uravnotežijo naboj. Proces lahko opišemo z enačbo /5/:



v kateri je A^+ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ali drugi ioni, M so anorganske kovine prehoda, p in r pa sta odvisna od posameznega oksida. Dober EC-material mora imeti dovolj veliko elektronsko in ionsko prevodnost, sama struktura oksida pa mora vsebovati dovolj praznega prostora (kanali), v katerega se namestijo vrinjeni kationi /5/. Pregled nekaterih lastnosti anorganskih oksidnih plasti je podan v tabeli 1. Glede na polarizacijo, pri kateri se obarvajo, delimo EC-materiale na katodne in anodne. Nekatere snovi (npr. V_2O_5) izražajo katoden in anoden elektrokromizem, vendar v različnih območjih valovnih dolžin /5/.

Pred pripravo EC-sklopov določamo lastnosti plasti v vodnih in nevodnih elektrolitih (tabela 1). V zadnjih letih se je težišče raziskav preneslo na nevodne medije, predvsem zaradi uporabe trdnih polimernih litijevih elektrolitov v EC-sklopih. Tekoči nevodni elektrolit, ki se najpogosteje uporablja za preučevanje lastnosti in stabilnosti tankih plasti, je 1 M raztopina $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC) /5/. Za kobalt, nikelj in iridij pa velja, da so elektrokromni v obliki hidroksidov v alkalnih oz. kislih vodnih elektrolitih. Zanje v literaturi najdemo dva predložena mehanizma obarvanja, in sicer: interkalacijo hidroksidnih ionov oz. deinterkalacijo protonov /5,8/.



Slika 5 Shema elektrokromnega (EC) sklopa iz petih aktivnih plasti

Tabela 1 Pregled nekaterih lastnosti najpomembnejših anorganskih elektrokromnih oksidov

Oksid	Pol	Barva	η [cm ² C ⁻¹]	Elektroliti	Strukturni tip
"CoO ₂ "	an	rjava, črna	-25 do -11	KOH(aq), LiClO ₄ v PC	pl
Cr ₂ O ₃	an	rjava	-4	LiClO ₄ v PC	mr
Fe ₂ O ₃	an	zelena, rjava	-	NaOH(aq), KOH(aq)	mr
IrO ₂	an	modra, črna	-11 do -33	H ₂ SO ₄ (aq), HClO ₄ (aq)	mr
MnO ₂	an		-7	NaOH(aq), LiClO ₄ v PC	mr
MnO ₃	kat	modra	>30	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr/pl
Nb ₂ O ₃	kat	modra, rjava	6 do 34	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr
"NiO ₂ "	an	rjava, črna	-36	KOH(aq), LiClO ₄ v PC	pl
RhO ₂	an	zelena, črna	podobna IrO ₂	NaOH(aq), KOH(aq)	mr
Ta ₂ O ₅	kat		<5	H ₂ SO ₄ (aq)	mr
TiO ₂	kat	siva	<14	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr
V ₂ O ₅	kat-an	zelena, modra, črna	10 do 35	LiClO ₄ v PC	pl
WO ₃	kat	modra	30 do 60 ^a	H ₂ SO ₄ (aq), LiClO ₄ v PC	mr

a - Poročajo tudi o barvni učinkovitosti do nekaj sto cm²C⁻¹ pri interkalaciji H⁺ /5/.

Podatki so zbrani iz literature /5-7/.

Pol - polarizacija: an - anodna, kat - katodna; PC - propilen karbonat

Barvna učinkovitost $\eta(\lambda)$ pove, kakšno spremembo optične gostote povzroči interkalirana gostota naboja ($\Delta OD(\lambda)/\Delta Q$). Optična gostota ΔOD je definirana kot $\log(T_r/T_o)$, kjer T_r in T_o pomenita prepustnost plasti v razbarvanem in obarvanem stanju.

Strukturni tip označuje sestavo snovi: mr - mreža, pl - plasti MO₆ oktaedrov.

Elektrokemijsko določamo lastnosti tankih plasti predvsem z že opisanimi tranzientnimi tehnikami (CV, CC, CA, CE). V zadnjem času se je močno razvila tudi spektroelektrokemija /1,2,9-12/, pri kateri dogajanje v elektrokemijski celici dodatno spremljamo z različnimi spektroskopskimi tehnikami, kot so: UV-VIS-absorpcijska in refleksijska spektroskopija, FT-IR-refleksijsko-absorpcijska in ATR-spektroskopija, resonančno ramanско sipanje (RRS) in površinsko povečano ramanско sipanje (SERS), fototermična in fotoakustična spektroskopija in druge.

4.2 Ciklična voltametrika

S ciklično voltametrio (CV) izmerimo tokovno-napetostne odzive tankih plasti, na osnovi katerih lahko /5/:

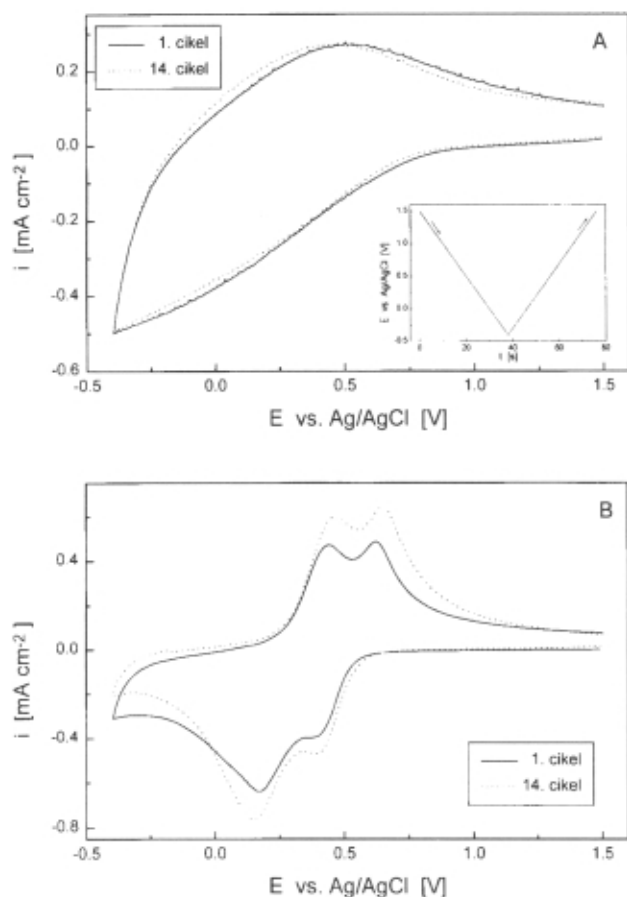
- pridobimo osnovne kvalitativne informacije o procesih v trdni elektrodi (interkalacijskih spojinah)
- razpoznamo reverzibilne oz. ireverzibilne procese
- določimo potencialne limite stabilnega območja in
- kvantitativno določimo gostote interkaliranega oz. deinterkaliranega naboja (integracija površine pod ciklovoltamogramom).

V primeru razločnih vrhov v katodni in anodni smeri sklepamo na urejeno kristalno strukturo tanke plasti, neizraziti in razpoteženi ciklovoltamogrami pa so značilni za amorfne plasti in ne povsem definirane elektrokemijske procese v plasteh /5/. Primer je tanka plast V₂O₅, katere struktura je po segrevanju pri 200 °C

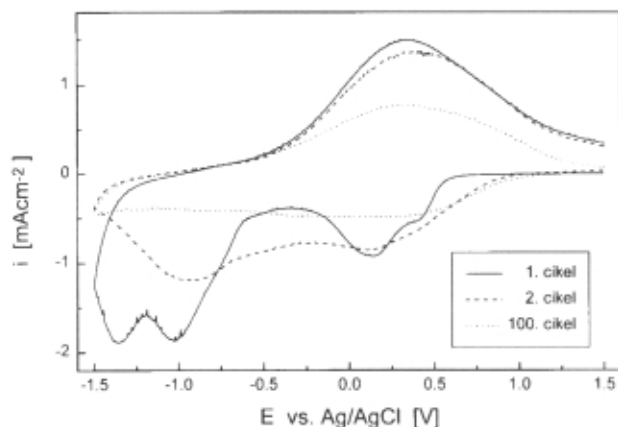
še amorfna, segrevanje nad 300 °C pa vodi do kristalizacije (slika 6) /13,14/.

Ciklovoltamogrami tankih plasti izražajo spremembe v sestavi in strukturi plasti, ki nastanejo po večkratni zaporedni interkalaciji in deinterkalaciji. V literaturi so opisane predvsem možne spremembe oblik CV-krivulj za W-oksidne plasti, ki so med EC-materiali najbolj raziskani /5/:

- Hitro manjšanje toka pogosto pomeni odtapljanje plasti /5/.
- Vrivanje vodnih molekul iz vodnega elektrolita v W-oksidno plast /5/ se izraža kot naraščanje toka in širjenje ciklovoltamogramov z večanjem števila ciklov.
- Dodajanje vode (5%) v 1 M LiClO₄ v PC močno poveča odziv W-oksidne plasti glede na krivulje, izmerjene v elektrolitih z <0.1% in 1% vode /5/.
- Staranje W-oksidnih plasti v različno vlažnih atmosferah močno vpliva na obliko ciklovoltamogramov. V primeru sorbirane vode je tokovni odziv največji, pri hidratiranih in hidroksiliranih plasteh pa je manjši /5/.
- Pri dolgotrajnem namakanju W-oksidnih plasti v nevodnem elektrolitu (npr. 1 M LiClO₄ v PC) se v plasti vključijo Li⁺ ioni. Trajna inkorporacija Li⁺ ionov povzroči premik ciklovoltamogramov k bolj negativnim potencialom /5/, pa tudi interkalirani naboji niso več enaki deinterkaliranim.



Slika 6 Ciklovoltametrične krivulje plasti V_2O_5 , pripravljene pri: A) 200 °C, 60 min in B) 400 °C, 60 min. Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC, hitrost preleta potenciala pa 50 mVs⁻¹. Z manjše slike je razvidna časovna odvisnost potenciala med meritvami.



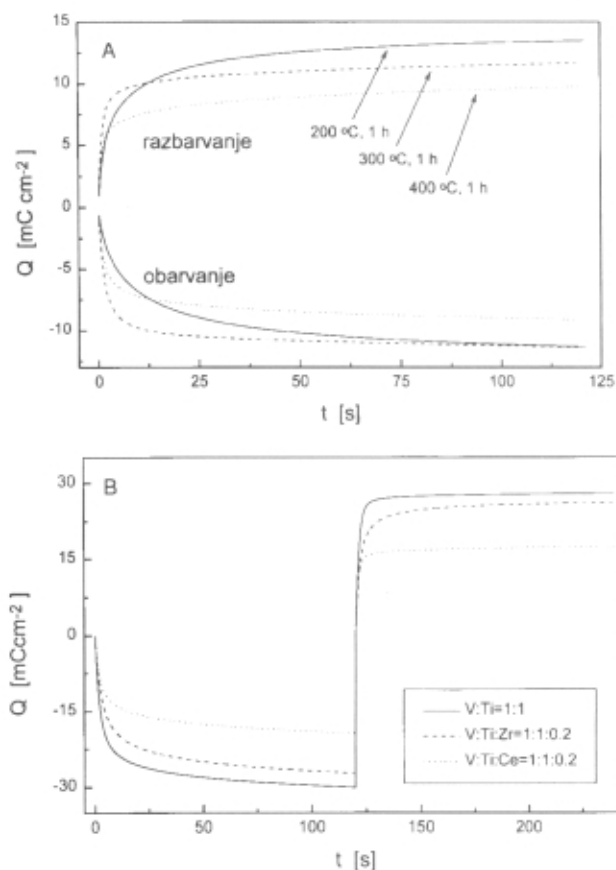
Slika 7 Ciklovoltametrične krivulje plasti V_2O_5 , pripravljene pri 400 °C, 15 min. Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC, hitrost preleta potenciala pa 50 mVs⁻¹.

Podobno lahko na osnovi sprememb v oblikah ciklovoltamogramov tudi pri drugih EC-plasteh ugotovimo, kakšni procesi se godijo v plasti. Ciklovoltamogrami kristalinične V_2O_5 plasti (400 °C, 15 min), ki smo jih izmerili v potencialnem območju med 1,5 in -1,5 V,

jasno kažejo (slika 7), da se struktura plasti močno deformira že med 1. in 2. ciklom. V 1. ciklu sta za kristalinični V_2O_5 značilna po dva redukcijska vrha, med 0,5 in 0,2 V ter -0,6 in -1,5 V. V 2. ciklu ostaneta le dva široka redukcijska vrhova, pri 0,15 in -0,9 V, ki v 100. ciklu skorajda izgineta. Po 500 ciklih tokovni odziv plasti doseže vrednost nič, kar nakazuje postopno odtapljanje V_2O_5 v 1 M $LiClO_4$ v propilen karbonatu (PC).

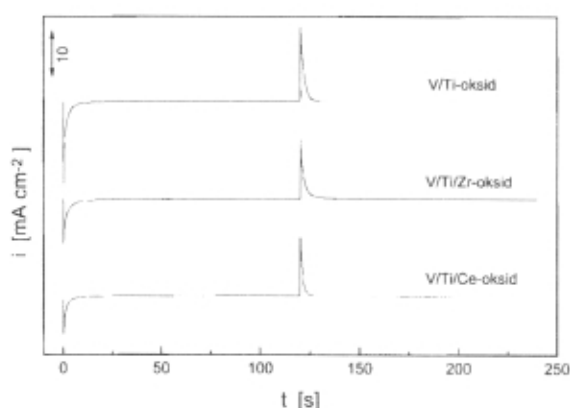
4.3 Kronoamperometrija (CA), kronokulometrija (CC) in kronopotenciometrija (CE)

CC-tehnika se veliko uporablja za določanje maksimalne gostote naboja, ki se pri nekem potencialu lahko interkalira v EC-plasti. Pri plasteh V_2O_5 (slika 8A) je gostota naboja najmanjša (-9,1/9,8 mCcm⁻²) pri tistih, pripravljenih pri 400 °C. Interkalirano gostoto naboja smo izmerili pri -1,5 V (120 s) in deinterkalirano pri 1,5 V (120 s). Pri plasteh, pripravljenih pri 200 °C, sta proces interkalacije in deinterkalacije najmanj reverzibilna (-11,3/13,5 mCcm⁻²). V primeru V/Ti-oksidičnih plasti (slika 8B) se gostota naboja, izmerjena pri enakih potencialih kot pri plasteh V_2O_5 , zmanjša z -29,7/28,1 mCcm⁻² na -26,7/26,4 mCcm⁻² po dopiranju s cirkonijem oz. na -19,8/17,5 mCcm⁻² po dopiranju s cerijem /15/.



Slika 8 Kronokulometrične krivulje: A) plasti V_2O_5 , pripravljene pri 200, 300 in 400 °C, 60 min, B) V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksidične plasti, pripravljene pri 400 °C, 60 min. Interkalirano gostoto naboja smo izmerili pri -1,5 V proti Ag/AgCl (120 s) in deinterkalirano pri 1,5 V (120 s). Elektrolit je bil 1 M $LiClO_4$ v PC.

Na osnovi CA tehnike lahko pridobimo tudi kinetične podatke o interkalaciji v plasti oz. deinterkalaciji iz nje. Kinetika interkalacije je precej zapletena, saj je odvisna od lastnosti mej plast/elektrolit in plast/elektronsko prevodna podlaga, od hitrosti prenosa ionov in elektronov preko plasti ter ionov preko elektrolita, v pet-plastnem EC-sklopu (slika 5) pa še od meje med elektrolitom in ionskim hranilnikom. Intercalacijski tok pri neki pritisnjeni napetosti je sorazmeren $t^{-1/2}$, pri zelo kratkih časih pa $t^{-1/4}$ /5/. Proces deinterkalacije je enostavnejši, saj je odvisen predvsem od prenosa ionov v plasti /5/ in je sorazmeren $t^{-3/4}$. Omenjena odvisnost velja le do določenega časa t_k , ki je obratno sorazmeren difuzijski konstanti kationov D_{A+} in kvadratu pritisnjene napetosti. Veljavnost omenjenih časovnih odvisnosti interkalacijskega in deinterkalacijskega toka so že večkrat potrdili predvsem za W-oksidne plasti /5/. Značilne CA krivulje V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksidnih plasti so narisane na sliki 9.



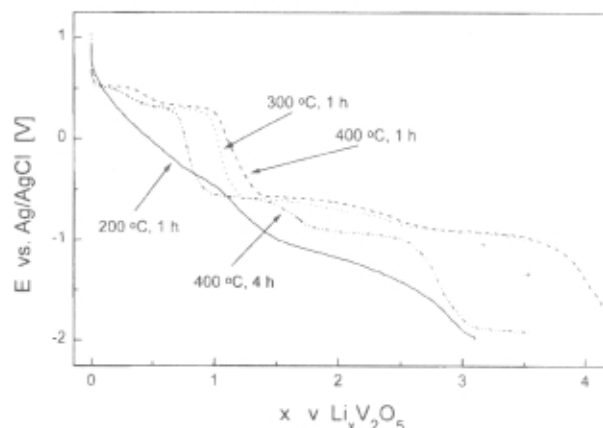
Slika 9 Kronoamperometrične krivulje V/Ti-, V/Ti/Zr- in V/Ti/Ce-oksidnih plasti, pripravljene pri 300 °C, 60 min. CA-krivulje smo izmerili pri -1,5 V proti Ag/AgCl (120 s) in 1,5 V (120 s). Elektrolit je bil 1 M LiClO₄ v PC.

CE-krivulje tankih plasti se v literaturi najpogosteje pojavljajo v odvisnosti od stehiometričnega koeficienta x . Ta pomeni razmerje med številom molov interkaliranih Li⁺ ionov m_{Li^+} in molov oksida v plasti, torej za W-oksidno plast m_{W-oks} /5/:

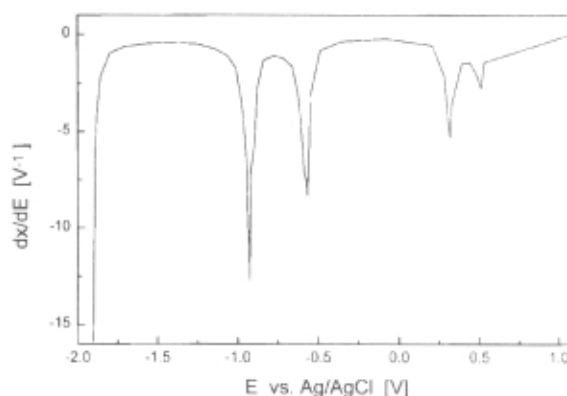
$$x = m_{Li^+} / m_{W-oks} = It / F A d \rho_{W-oks}$$

I je tok, t čas, F Faradayeva konstanta, A površina plasti, d debelina plasti ter M_{W-oks} in ρ_{W-oks} molska masa in gostota W-oksid. Enačba velja za interkalacijo enovalentnih kationov. Kadar je oksidna plast dobro definirana, je izračun preprost, saj je gostota plasti znana. Pri nedefiniranih mešanicah oksidov in amorfni strukturi pa moramo gostoto plasti določiti na osnovi volumna in tehtanja plasti /5/. V primeru V₂O₅ se v literaturi x navadno uporablja kot interkalacijski koeficient, ki je definiran kot razmerje števila molov Li⁺ ionov in molov V₂O₅, torej kot Li_xV₂O₅ /16,17/. E(x)-krivulje Li_xV₂O₅ plasti, pripravljene pri različnih temperaturah, so predstavljene na sliki 10 /13/. Oblika CE-krivulj je odvisna od strukture plasti. Za amorfne sisteme so značilne monotone CE-krivulje, primer je plast V₂O₅, pripravljena pri 200 °C. Dobro definirani prehodi med platoji so odsev pretvorb med posameznimi fazami /5/. Omenjeni prehodi so še bolj razvidni, če podamo prvi

odvod dx/dE (slika 11). Pri CE krivuljah kristaliničnih V₂O₅ plasti (300 in 400 °C) razločimo 4 platoje. V literaturi predpostavljajo nastanek različnih strukturnih modifikacij /16,17/, ki so jih študirali predvsem z rentgensko difrakcijo. Za interkalacijski koeficient $x < 0,1$ predvidevajo nastanek α -Li_xV₂O₅, za $0,35 < x < 0,7$ tvorbo ϵ -Li_xV₂O₅ faze in pojav δ -Li_xV₂O₅ pri $0,9 < x < 1$. Strukturne spremembe v plasteh Li_xV₂O₅ so reverzibilne za $x < 1$, pri $x > 1$ pa postanejo ireverzibilne. V plasteh se tvorijo nove faze (ξ , γ , ω) Li_xV₂O₅ z ne popolnoma znano strukturo /16-18/ ali pa nastane celo mešanica litijevih oksidov /19/.



Slika 10 Potencial (proti Ag/AgCl) kot funkcija množine interkaliranih ionov Li⁺ v plasti Li_xV₂O₅, pripravljene pri različnih temperaturah in časih gretja. CE-krivulje smo posneli s tokom 40 μ A na površino 1,9 cm². Elektrolit je bil 1 M LiClO₄ v PC.



Slika 11 dx/dE -krivulja plasti V₂O₅, pripravljene pri 300 °C

4.4 Difuzija v plast

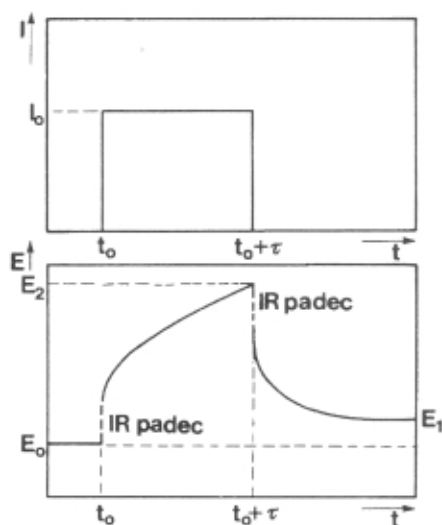
Optične lastnosti EC-plasti določa predvsem interkalacija in deinterkalacija elektronov. Transport ionov rabi predvsem za izravnavanje naboja. Vendar pa je hitrost optične modulacije navadno odvisna tudi od hitrosti difuzije ionov v plast, saj je ta kar za nekaj velikostnih redov nižja kot hitrost difuzije elektronov ($D_{e^-} \sim 10^{-3}$ cm²s⁻¹) /5/. Za plasti V₂O₅, pripravljene po različnih postopkih, so poročali o difuzijskih koeficientih Li⁺ ionov D_{Li^+} med 10^{-13} in 10^{-8} cm²s⁻¹, za W-oksidne plasti pa o D_{Li^+} med 10^{-12} in $5 \cdot 10^{-9}$ cm²s⁻¹ /5/. Podobno se tudi podatki o difuzijskih koeficientih pro-

tonov D_{H+} v različno pripravljenih Ni-hidroksidnih in Ni-oksidičnih plasteh nahajajo v širokem območju med $7 \cdot 10^{-14}$ in $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /5/.

Kemijske difuzijske koeficiente lahko določimo na osnovi vseh že opisanih tranzientnih tehnik (CV, CA, CC, CE) /1,5,20/. Pri omenjenih tehnikah so enačbe izpeljane za difuzijo elektroaktivnih zvrsti iz raztopine k trdni in planarni elektrodi, vendar pri izračunu difuzijskih koeficientov v plasteh predpostavimo, da se difuzijska plast ob elektrodi prenese v notranjost tanke plasti. Na osnovi integrirane oblike Cottrelllove (CC) in Randles-Sevcikove enačbe smo izračunali kemijske difuzijske koeficiente D za različne Ni-hidroksidne plasti, pripravljene tudi z organskimi dodatki oz. dodanim silicijem /21,22/. Predpostavili smo, da je difuzija edini način masnega transporta, da poteka redoks reakcija v plasteh reverzibilno, in da vsi nikljevi ioni, ki so v plasteh, tudi sodelujejo v redoks reakciji. Za vse plasti smo izračunali kemijske difuzijske koeficiente z vrednostmi od $1 \cdot 10^{-12}$ do $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, kar je v mejah literarnih vrednosti /5/. Najprimernejša tehnika za določanje kemijskih difuzijskih koeficientov D v plasteh pa je galvanostatsko prekinitvena titracijska tehnika (GITT - Galvanostatic Intermittent Titration Technique) /20/. GITT-tehnika s kombinacijo tranzientne in ravnotežne tehnike omogoča določanje kinetičnih in termodinamskih vrednosti trdnih elektrod z ionsko in elektronsko prevodnostjo. V plast s potencialom E_0 , ki je v termodinamskem ravnotežju, spustimo konstanten tok I_0 (slika 12), ki v njej povzroči nastanek koncentracijskega gradienta. Za vzdrževanje le-tega se napetost celice zmanjša ali poveča, odvisno od tanke plasti in smeri toka. Po kratkem časovnem intervalu (τ) prekinemo tokovni pulz in se koncentracija ionov Li^+ v plasti prične izenačevati. Med uravnoteženjem, torej difuzijo ionov Li^+ preko plasti, se potencial le-te relaksira proti novi vrednosti E_1 . Če je tokovni pulz dovolj majhen, da je med tokovnim pulzom odvisnost $E(t^{1/2})$ linearna, lahko izračunamo kemijske difuzijske koeficiente po enačbi /20/:

$$D = 4d^2 / \pi \tau ((E_2 - E_0)/(E_1 - E_0))$$

V izrazu je d debelina plasti, τ čas trajanja tokovnega pulza, E_0 potencial po tokovnem pulzu in E_1 potencial



Slika 12 Meritev pri galvanostatsko prekinitveni titracijski tehniki

po relaksaciji. Postopek lahko ponovimo, ko se potencial ustali na ravnotežni vrednosti E_1 in ga lahko ponavljamo, dokler ne pride do faznih sprememb v plasteh.

5 Sklep

Tranzientne tehnike (CV, CA, CC, CE) so nepogrešljivo orodje pri preučevanju tankih EC-plasti z interkalacijskimi lastnostmi. Z omenjenimi tehnikami ugotovimo, kakšni procesi potekajo v plasteh, v katerem potencialnem območju so plasti stabilne, določimo gostoto interkaliranega naboja, pa tudi kinetične podatke o interkalaciji v oz. deinterkalaciji iz EC-plasti.

6 Zahvala

Ministrstvu za znanost in tehnologijo se zahvaljujem za podporo pri raziskovalnem delu. Prav lepa hvala tudi mentorjema, dr. Borisu Orlu in prof. Borisu Pihlarju, ki sta mi svetovala in stala ob strani med opravljanjem doktorskega študija.

7 Literatura

- /1/ R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, New York, 1990
- /2/ A.C. Fisher, Electrode Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1996
- /3/ R.W. Murray, Chronoamperometry, Chronocoulometry and Chronopotentiometry, B.V. Rossiter, J.F. Hamilton, Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods, Vol. II, John Wiley, New York, str. 525-589
- /4/ C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, Academic Press, Boston, 1990
- /5/ C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- /6/ M.A. Aegerter, Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, Structure and Bonding, Vol. 85, Springer-Verlag, Berlin, str. 149-194
- /7/ C.G. Granqvist, Chromogenic Materials for Transmittance Control of Large-Area Windows, Workshop on Materials Science and Physics of Non-conventional Energy Sources, ICTP, Trieste, 1989
- /8/ R.A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jörissen, W. Witschel, Solid State Ionics, 70-71, 1994, 417
- /9/ R.L. McCreery, Spectroelectrochemistry, B.W. Rossiter, J.F. Hamilton, Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods, Vol II, John Wiley, New York, 1986, str. 591-661
- /10/ A. Neckel, Microchim Acta [Wien] III, 1987, 263
- /11/ B. Orel, Acta Chim. Slov. 44, 1997, 397
- /12/ K. Ashley, Spectroscopy, 5, 1990, 22
- /13/ A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, B. Pihlar, J. Electrochem. Soc. 146, 1999
- /14/ A. Šurca, B. Orel, sprejeto v Electrochim. Acta
- /15/ A. Šurca, S. Benčič, B. Orel, B. Pihlar, sprejeto v Electrochim. Acta
- /16/ C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, Solid State Ionics 69, 1994, 257
- /17/ J.M. Cocciantelli, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, J. Power Sources 34, 1991, 103
- /18/ A. Talledo, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 77, 1995, 4655
- /19/ P. Rozier, J.M. Savariault, J. Galy, Solid State Ionics, 98, 1997, 133
- /20/ W. Weppner, Principles of Main Experimental Methods, P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, New York, str. 295-328
- /21/ A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, J. Electroanal. Chem. 408, 1996, 83
- /22/ A. Šurca, B. Orel, R. Cerc-Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, J. Electroanal. Chem. 433, 1997, 57

KARAKTERIZACIJA KROM-NITRIDNE PREVLEKE, NANESENE NA NERJAVNO JEKLO S POSTOPKOM IBAD*

Anton Zalar, Janez Kovač, Borut Praček, Maik Kunert¹

Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

¹Max-Planck Institut für Metallforschung, Seestr. 92, 70174, Stuttgart, Nemčija

Characterization of the IBAD Chromium-Nitride Coating on a Stainless Steel

ABSTRACT

Chromium-nitride coatings can provide a hard, wear-resistant surface for stainless steel components. In the frames of the Co-ordinated Research Programme on the "Modification of Materials by Ion Treatment for Industrial Applications", organized by the International Atomic Energy Agency, the chromium-nitride coating on stainless steel (SS304) was characterized in twelve different laboratories. Here, we report on the results obtained in the Laboratory of surface and thin film analyses at the Institute of Surface Engineering and Optoelectronics. The stainless steel substrates were coated with about 1 μm thick nonstoichiometric CrN. The samples were prepared by Spire Corporation of Bedford, Massachusetts in USA, using the Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) technique. The polished stainless steel substrates were coated in one batch using rotational and translational substrate holders to achieve uniform coating thickness and composition. Chromium was evaporated with an electron gun while nitrogen was supplied to the coating by an ion gun. For the characterization and analytical testing we performed Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

POVZETEK

Krom-nitridne prevleke, nanesene na podlage iz nerjavnega jekla, omogočijo, da so površine trde in obrabno obstojne. V okviru skupnega raziskovalnega programa "Modifikacija materialov z ionsko obdelavo za industrijsko uporabo", ki ga je organizirala Mednarodna agencija za atomsko energijo (IAEA), je bila trda prevleka CrN z nestehiometrično sestavo nanesena na jeklene podlage (SS304) in preiskana v dvanajstih laboratorijih. Tu poročamo o rezultatih raziskav sodelavcev Laboratorija za analizo površin in tankih plasti Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko v Ljubljani. Jeklene podlage so prekrili z okrog 1 μm debelo prevleko CrN v laboratoriju Spire Corporation v Bedfordu, Massachusetts, ZDA. Za nanos so uporabili postopek IBAD-Ion Beam Assisted Deposition, med naparevanjem kroma z elektronskim curkom pa so tanko plast obstreljevali z ioni dušika. Za doseganje enakomerne debeline in sestave tanke plasti so se med postopkom njenega nanašanja jeklene podlage pomikale prečno nad izvornima Cr in N in se obenem vrtele. Za karakterizacijo krom-nitridne plasti smo uporabili spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES), rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS), mikroskop na atomsko silo (AFM), izmerili pa smo tudi njeno trdoto in Youngov modul.

1 Uvod

Ionska obdelava površin se vedno pogosteje uporablja kot moderna tehnologija na področju mikroelektronike, elektronike, metalurgije, strojništva in biomedicine /1,2/. Obstreljevanje površin z ioni se uporablja tudi med nanosom tankih plasti /1,3/ in v kombinaciji z metodami za analizo površin /4/, kar omogoča kemijsko analizo tankih plasti in faznih mej. Interakcija ionov s trdno snovjo vpliva na sestavo, strukturo in topografijo njene površine. Ionsko obstreljevanje površine tanke plasti med njenim nanosom ima enake vplive po celi

debelini plasti in s tem na njene fizikalne in kemijske lastnosti. Cilj mednarodnega projekta IAEA, pri katerem smo sodelovali, je bil izdelati in karakterizirati trdo prevleko, ki naj bi imela dobre mehanske in kemijske lastnosti in dobro adhezijo na mehkejši jekleni podlagi. V laboratoriju Spire Corporation so izdelali vzorce z nanosom tanke krom-nitridne plasti na jeklene podlage z naparevanjem kroma z elektronskim curkom med istočasnim obstreljevanjem z nizkoenergijskimi ioni dušika. Postopek je poznan pod kratico IBAD-Ion Beam Assisted Deposition /1,3,5/. V tem delu opisujemo naš prispevek k mednarodnemu projektu, ki obsega karakterizacijo krom-nitridne plasti na jeklu s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES), rentgensko spektroskopijo fotoelektronov (XPS) in z mikroskopom na atomsko silo (AFM). Sicer se tanke plasti CrN nanašajo z različnimi postopki, v Sloveniji pa so se uveljavile kot trde zaščitne prevleke na obdelovalnih orodjih /6,7/.

2 Eksperimentalni del

2.1 Nanos krom-nitridne prevleke

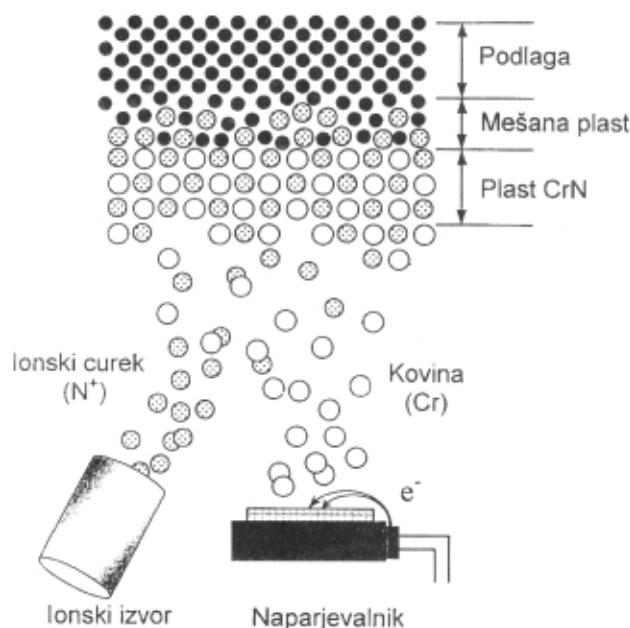
Prevleka CrN je bila nanesena v enem postopku na 300 poliranih podlag iz nerjavnega jekla SS304 v obliki diska debeline okrog 2 mm in premera 25 mm. Med nanosom so se jeklene podlage premikale prečno nad izvornoma kroma in dušika in se obenem vrtele. Nanos je potekal v vakuumski posodi pri osnovnem tlaku $6,5 \times 10^{-5}$ Pa, in sicer z naparevanjem Cr z elektronskim curkom in istočasnim obstreljevanjem površine nastajajoče tanke plasti z ioni dušika z energijo 500 eV, kar je shematsko prikazano na sliki 1. To je postopek IBAD, ki zagotavlja dobro adhezijo prevleke na jekleno podlago, zmanjšano število točkastih in linijskih defektov v tanki plasti, poveča njeno gostoto, omogoča pa tudi kontrolo razmerja koncentracije atomov Cr/N. Proizvajalec prevleke (Spire Corporation, Bedford) je s pre-sevno elektronsko mikroskopijo (TEM) približno 1 μm debele prevleke CrN ugotovil, da ima drobnozrnato strukturo s kristali velikosti 3 do 6 nm, ki so sestavljeni pretežno iz Cr₂N in Cr, na nekaterih mestih pa so našli tudi fazo CrN /8/. Zaradi drobnozrnate strukture v večini laboratorijev, in tudi pri nas, preiskave z uklonom rentgenskih žarkov (XRD), razen kovinskega Cr, niso jasno pokazale odbojev, značilnih za obe omenjeni nitridni fazi.

2.2 Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

Prevleko CrN na nerjavnem jeklu smo po njenem profilu preiskali z AES profilno analizo. Vzorec smo analizirali z vrstičnim Augerjevim mikroanalizatorjem, PHI 545A, v vakuumski posodi s tlakom pod $1,3 \times 10^{-7}$ Pa. Uporabili smo statični primarni elektronski curek (3 keV, 1 μA) s premerom okrog 40 μm . Vzorec smo jedkali z dvema ionskima curkoma, ki sta potovala po

*IBAD = Ion Beam Assisted Deposition

površini $5 \times 5 \text{ mm}^2$ s hitrostjo okrog 5 nm/min . Vpadna kota ionov dveh simetrično nameščenih ionskih pušk, glede na pravokotnico na površino vzorca, sta bila okrog 47° . Med profilno analizo AES smo merili višino konic (APPH = Auger peak-to-peak heights) C (272 eV), N (379 eV), O (510 eV), Cr (529 eV), Fe (703 eV) in Ni (848 eV). Kvantitativno analizo smo izdelali na osnovi faktorjev občutljivosti /9/ $S_C=0,18$, $S_N=0,32$, $S_O=0,50$, $S_{Cr}=0,32$, $S_{Fe}=0,21$ in $S_{Ni}=0,29$.



Slika 1: Shema nanašanja plasti CrN s postopkom IBAD.

2.3 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Vzorci smo z metodo XPS analizirali v spektrometru Perkin-Elmer 5300, ki ima polkrožni analizator energije elektronov. Za vzbujanje fotoelektronov smo uporabili rentgenske žarke $\text{Mg K}\alpha$ in za jedkanje diferencialno črpano ionsko puško pri vpadnem kotu ionov argona 45° z energijo 3 keV. Vzorec smo jedkali na površini $5 \times 5 \text{ mm}^2$, s hitrostjo okrog $1,2 \text{ nm/min}$ in ga analizirali na površini z velikostjo okrog 1 mm^2 . Podatke smo zbirali z računalniško postajo Appolo, priključeno na spektrometer. Merili smo površino pod konicami Cr 2p, N 1s, O 1s in C 1s, nato pa koncentracijo atomov izračunali na osnovi faktorjev občutljivosti za ustrezne elemente.

2.4 Mikroskop na atomsko silo (AFM)

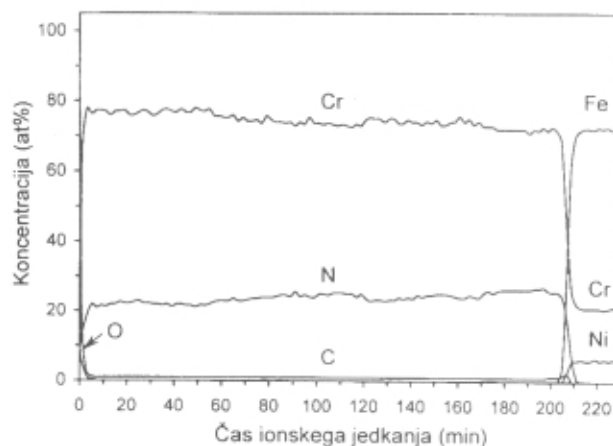
Za preiskavo topografije površine smo uporabili mikroskop na atomsko silo z oznako Topo-Metrix TMX 2000 Explorer SPM, ki omogoča preiskave v okolju zraka. V tem instrumentu se ročica s tipalno konico pomika preko pritrjenega vzorca in je povezana s piezoelektričnim mehanizmom /10/. Z metodo AFM dobimo topografsko sliko površine in kvantitativne podatke o njeni hrapavosti /11,12/. Najpogosteje

uporabljeni parameter hrapavosti R_a pomeni srednjo aritmetično razdaljo vseh točk efektivnega profila od njegove srednje črte v mejah referenčne dolžine. Drugi parameter (RMS) je koren kvadratne sredine, ki temelji na spektralni gostoti povprečne moči, ki je definirana kot kvadratna magnituda Fourierove transformiranke profila površine.

Trdoto in Youngov modul vzorca smo merili pri zelo majhni obremenitvi v aparatu Hysitron Tribo Scope, ki ima ločljivost obremenitve 100 nN in ločljivost globine odtisa 0,2 nm. Za izdelavo odtisov smo uporabili diamantno konico vrste Berkovich pri dveh različnih maksimalnih obremenitvah 2 mN in 5 mN.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

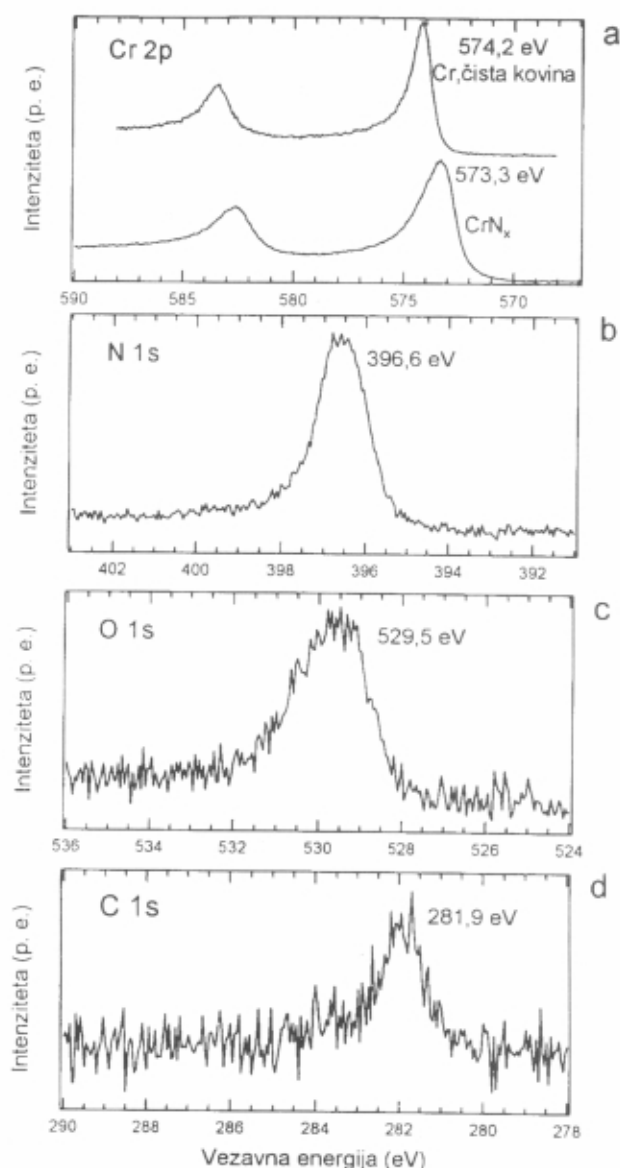
Slika 2 prikazuje AES profilni diagram prevleke CrN, nanesene na jekleno podlago. Elementna analiza ni pokazala stehiometrične sestave prevleke CrN z razmerjem atomov Cr/N = 1/1. V notranjosti prevleke smo opazili koncentracijski gradient: najvišja koncentracija dušika, okrog 27 at%, je ugotovljena ob fazni meji prevleka/jeklena podlaga, ki se je nato proti površini prevleke zvezno zmanjševala in je bila na površini samo še okrog 22 at%. Z metodo AES smo ugotovili, da je v prevleki še okrog 1 at% C, njena površina pa je bila šibko oksidirana.



Slika 2: AES profilni diagram približno $1 \mu\text{m}$ debele prevleke na podlagi iz nerjavnega jekla.

V nasprotju z rezultati AES smo s profilno analizo XPS v prevleki CrN razen C ugotovili tudi kisik: notranjost prevleke je imela povprečno sestavo: 75 at% Cr, 16 at% N, 5 at% O in 4 at% C. Razlog, da razmeroma majhne koncentracije kisika v notranjosti prevleke nismo ugotovili z metodo AES, je v delnem prekrivanju Augerjevih konic O (510 eV) in Cr (529 eV).

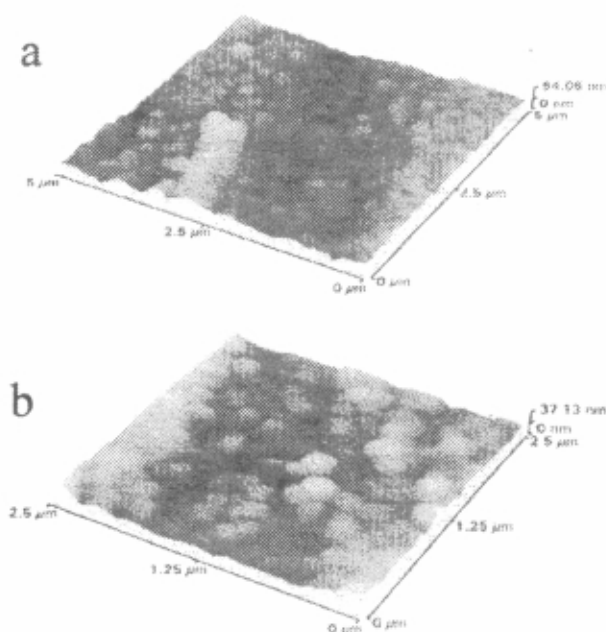
V spektrih XPS so odgovarjajoče konice, ki kažejo vezavne energije elektronov N 1s pri 396,6 eV (sl. 3b), O 1s pri 529,5 eV (sl. 3c) in C 1s pri 281,9 eV (sl. 3d), značilne za kromov nitrid, oksid in karbid. Upoštevajoč samo Cr in N ima prevleka sestavo: 82 at% Cr in 18 at% N, kar se zadovoljivo ujema s sestavo, dobljeno z analizo AES.



Slika 3 a,b,c,d. XPS spektri Cr 2p, N 1s, O 1s in C 1s dobljeni okrog 70 nm pod površino krom-nitridne prevleke. Za primerjavo je na sliki 2a prikazan spekter Cr 2p za čisti krom.

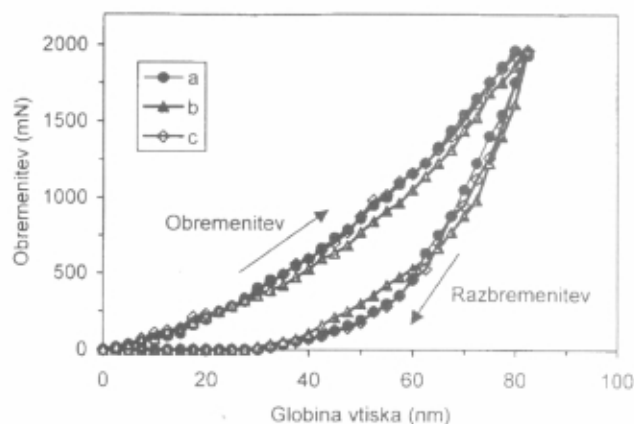
Topografijo prevleke CrN prikazujeta dve sliki AFM, posneta na dveh različnih področjih z velikostjo $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (sl. 4a) in $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ (sl. 4b). Meritev hrapavosti kaže, da je površina prevleke CrN gladka, s parametroma hrapavosti $R_a = 5,91 \text{ nm}$ in $RMS = 7,53 \text{ nm}$. Dinamična obremenitev in meritve globine vtisa omogočajo ugotavljanje mikrotrdote in Youngovega modula prevlek in tankih plasti. Diagram na sliki 5 prikazuje odvisnost globine vtisa diamantne konice v prevleki CrN med dinamičnim obremenilno-razbremenilnim preskusom. Meritev, ki nam da informacije o lastnosti prevleke, temelji na metodi Olivera in Phara /13/. Na sliki 5 so prikazane meritve, dobljene na treh različnih mestih prevleke, pri največji uporabljeni obremenitvi 2 mN. V drugem preskusu smo uporabili tudi obremenitev do 5 mN. Medtem ko je izmerjena trdota približno enaka za obe uporabljeni maksimalni obremenitvi, pa se Youngova modula razlikujeta (tabela 1). Razlog je v tem, da na

globino odtisa, dobljenega z večjo obremenitvijo 5 mN, že vpliva mehkejša jeklena podlaga. Kot zanimivost naj povemo, da pri obremenitvi z 20 mN ni več mogoče natančno izmeriti trdote prevleke CrN, ker se ta predre in merimo trdoto podlage.



Slika 4 a,b. AFM slike polikristalinične krom-nitridne prevleke, dobljeni na dveh različnih velikih površinah: (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ in (b) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Parametra hrapavosti, ki ga kaže slika 3b sta: $R_a = 5,91 \text{ nm}$ in $RMS = 7,53 \text{ nm}$.

V tem delu ne navajamo rezultatov preiskav prevleke CrN, ki so jih dobili udeleženci pri projektu v drugih laboratorijih z metodami RBS, XRD, TEM in FTIR. Izmerili so tudi napetosti v prevleki, adhezijo, tribološke lastnosti in korozijsko odpornost. Na tem mestu naj



Slika 5: Krivulje, dobljene z dinamično obremenilno-razbremenilnim preskusom na treh različnih mestih krom-nitridne prevleke na jeklu, pri katerem smo uporabili maksimalno obremenitev 2 mN.

Tabela 1: Trdota in Youngov modul prevleke CrN na jeklu

Obremenitev	2mN	5mN
Trdota (GPa)	18,4 ± 1,2	19,6 ± 1,5
Youngov modul (GPa)	234 ± 12	198 ± 9,5

navedemo samo, da ima prevleka CrN z razmeroma visokim deležem kovinske komponente še dokaj visoko trdoto, dobre tribološke lastnosti, nizke notranje napetosti in dobro adhezijo na jekleni podlagi. Izvajalci teh preiskav pripravljamo skupno publikacijo, ki bo objavljena predvidoma v letu 1999 v specializirani reviji za to področje /8/.

4 SKLEP

Z AES- in XPS-profilno analizo prevleke CrN, nanesene na jeklene podlage s postopkom IBAD, smo v predelu bližje njeni površini ugotovili sestavo, ki približno odgovarja $Cr_{0,80}Ni_{0,20}$, in v bližini fazne meje CrN/jeklo sestavo blizu $Cr_{0,73}Ni_{0,27}$. Nestehiometrična krom-nitridna prevleka, ki je sestavljena iz drobnih kovinskih zrn Cr in nitridov Cr_2N in CrN /8/, je bila kontaminirana z ogljikom in kisikom. Hrapavost šibko oksidirane površine, izmerjena z metodo AFM, je bila: $R_a = 5,91$ nm in $RMS = 7,53$ nm. Mikrotrdota, dobljena pri maksimalni obremenitvi 2 mN, je bila $18,4 \pm 1,2$ GPa (okoli 1800 Vickersov), Youngov modul pa 234 ± 12 GPa.

5 ZAHVALA

Dr. P. Panjanu, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana in dr. B. Baretzky, Max-Planck Institut, Stuttgart se zahvaljujemo za diskusijo ter M. Wieland iz iste nemške institucije za tehnično pomoč. Delo je bilo opravljeno s finančno pomočjo Ministrstva za znanost in tehnologijo, Ljubljana (Projekt J2-7641-1534-99) in v okviru skupnega raziskovalnega programa Mednarodne agencije za atomsko energijo (IAEA), Dunaj (Projekt 9013/R2).

6 LITERATURA

- /1/ O. Auciello in R. Kelly (urednika), Ion Bombardment Modification of Surfaces, Elsevier, Amsterdam, 1984
- /2/ B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institutu "Jožef Stefan", Ljubljana, 1993
- /3/ K. Holmberg in A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, 1994
- /4/ D. Briggs, M. P. Seah (urednika), Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, 1990
- /5/ A. Demšar in J. Lindav, Vakuunist, 27, 1992, 10
- /6/ B. Navinšek, P. Panjan, Surf. Coat. Technol., 74-75, 1995, 919
- /7/ B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, Surf. Coat. Technol., 97, 1997, 182
- /8/ P. Sioshansi in sodelavci, Surf. Coat. Technol., bo objavljeno v letu 1999
- /9/ S.J. Davis, N. C. Mac Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2. izdaja, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, 1976
- /10/ B. Baretzky, B. Reinsch, U. Täffner, G. Schneider in M. Rühle, Z. Metallkd. 87
- /11/ V. Marinković, Vakuunist, 26, 1992, 3
- /12/ M. Vilfan in I. Muševič, Obzornik mat. fiz. 43, 1996, 16
- /13/ W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7, 1992, 1564

DVTS - Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije - ob jubilejni 40. obletnici

Leto 1999 je za DVTS pomembno. Praznujemo namreč 40-letnico svojega obstoja. Štiri desetletja so že kar lepo obdobje in vsak zdrav organizem, ki se tega zave, nehotne ne ostane ravnodušen.

Naše društvo je pričelo formalno delovati l. 1959. kot slovenska sekcija za vakuumsko tehniko pri Elektrotehniškem društvu Slovenije. Na prvem strokovnem posvetovanju o vakuumski tehniki, oktobra 1960 v Ljubljani, je bil ustanovljen (23.X.60) Jugoslovanski center za vakuumsko tehniko, ki je prerastel v Jugoslovanski komite za vakuumsko tehniko (jan. 1963) - JUVAK, kasneje pa v Zvezo društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije (27.X.1979) s sedežem v Ljubljani in predsednikom iz vrst naših vakuumistov. Slovenska sekcija je postala oktobra 1972 Republiško društvo za vakuumsko tehniko SR Slovenije in 25. jan. 1977 Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije - DVTS. Od leta 1991 živi in deluje DVTS kot samostojna nacionalna asociacija v novi državi Sloveniji. Vključeni smo v Mednarodno zvezo za vakuumsko znanost, tehniko in uporabo (IUVSTA), v Elektrotehniško zvezo Slovenije in v Zvezo inženirjev in tehnikov Slovenije. Naš sedež je vseh 40 let na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko - IEVT v Ljubljani.

V zadnjem obdobju se število članov (ki svojo pripadnost potrjuje z vplačilom letne članarine) giblje med 130 in 150. Izvršni odbor ima pet do sedem sej na leto. Občni zbori društva so izvedeni redno, in če je le mogoče, jih kombiniramo s predstavitev kake tehnične zanimivosti. Naša revija "Vakuunist" izhaja vsake tri mesece in jo razpošljemo na blizu 400 naslovov, od tega nekaj tudi v tujino. Vsako jesen priredimo slovensko vakuumsko posvetovanje, ki poteka v okviru Konferenc o materialih in tehnologijah v Portorožu, spomladi pa skupno s hrvaškimi kolegi enodnevno strokovno srečanje. Nekateri naši člani uspešno delujejo na svojih raziskovalno razvojnih področjih, ki so poleg osnovnih vakuum-

skih tem (meritve in ustvarjanje vakuumov) še znanost o površinah, tanke plasti, vakuumska metalurgija, fizika plazme in nanotehnologije.

Poleg omenjenega smo lani:

- izdali strokovno knjižico "Tesnost sistemov in naprav"
- organizirali dva izobraževalna tečaja
- postavili domačo stran o DVTS na internetu
- obiskali tržaški sinhrotron Elettra z okrog 40 našimi člani.

Za leto 1999 so glavni cilji našega društva:

- dopolniti in ponatisniti strokovni učbenik "Vakuumska tehnika"
- obeležiti 40-letnico društva
- pripraviti oz. sodelovati s Teh. muzejem Slovenije pri izvedbi razstave o vakuumski tehniki.

To je kratek zapis o dosedanjem delovanju in sedanjem stanju našega društva. Podrobneje se bomo z zgodovino DVTS seznanili v naslednjih številkah Vakuumista. Prav pa bi bilo, če ob taki obletnici pridemo na dan tudi s predlogi za vpeljav novih dejavnosti in z idejami za izboljšavo obstoječih (izobraževanje, raziskave, strokovno svetovanje, standardizacija, informiranje, ...). Vabimo člane in druge - vse, ki nosite v sebi naboj nezadovoljstva(!) in ki ste svežih misli - da se oglasite s pripombami, z razmišljujočimi prispevki itd.

Pot med bolj razvite za mlado državo ni enostavna. Ali lahko na tej poti naše in sorodna društva tvorno pomagajo? Kakšna je vpetost strokovnih društev v slovensko gospodarstvo? Ali DVTS deluje v pravo smer? Ali sta domače znanje in tehnika potrebna za nacionalni obstoj? Kako pridobiti delo in posle s področij naših dejavnosti, kar je pomemben pogoj za ohranitev in za razvoj teh znanj?

Na sejah IO društva smo sklenili, da bomo našo obletnico obeležili skromno in delovno: ob vseh letošnjih aktivnostih po malem in malo bolj slovesno na posvetovanju v Portorožu.

Mag. Andrej Pregelj, predsednik DVTS
in organizacijski odbor za 40-letnico

ZGODOVINA RAZISKOVANJA PLAZME - FUZIJSKI REAKTORJI (3. del)

Stanislav Južnič*

History of Plasma Research - Fusion Reactors (Part 3)

ABSTRACT

Third part of the article describes scientific research in plasma physics in fusion reactors. We try to figure why the new field of plasma physics was formed so late among other fields of science and what benefit that retardation gives to it by putting plasma as a possible key for solving of the energetic crisis problem. We also try to describe some visions of the future of plasma.

POVZETEK

V tretjem delu razprave opisujemo raziskovanje plazme v reaktorjih za zlivanje jeder. Poskušamo dognati, zakaj je fizika plazme kot posebna panoga nastala tako pozno glede na druge panoge znanosti in kakšne so prednosti te zamude, ko si od raziskovanja plazme in fuzije obetamo rešitev energetske krize zaradi izčrpanja fosilnih goriv. Podajamo tudi nekaj vizij o prihodnjih smereh raziskovanja plazme.

1 Uvod

Naraščanje cene premoga je Britance usmerilo k nadomeščanju termocentral z jedrskimi. Fuzija bi imela pred jedrskimi centralami seveda prednost, saj je devterij kot gorivo zelo poceni in ni težav z jedrskimi odpadki.

Sanje o umetnem Soncu so malodane prirojene ljudem. V začetku sedemdesetih let se je po uspehih TOKAMAK-a "T-3" v SZ zdelo, da je kontrolirano zlivanje jeder pred durmi. Zanesenjaki so načrtovali TOKAMAK-e za posamezna gospodinjstva... Vendar se je četrto stoletje pozneje izkazalo, da rešitev le ni tako blizu.

Večina raziskovanj plazme v zadnjih štiridesetih letih je bila posvečena kontroli energije zlivanja, ki naj bi služila kot praktično neizčrpen energijski vir. Temu problemu so posvetili večino raziskovanj magnetne fuzije med letoma 1945-1958 in inercialne laserske fuzije /1/.

2 Zlivanje jeder

Poznamo dva osnovna tipa termojedrskih reaktorjev. V prvem, katerega najstarejši predstavnik je TOKAMAK, potrebujemo zunanjo energijo le za prižiganje termojedrske reakcije. Pri drugem tipu pa delci α prinašajo premalo energije za vzdrževanje reakcije, zato moramo energijo dovajati od zunaj.

2.1 Magnetne pasti in stellarator

Leta 1952 sta V.D. Šafranov v SZ in neodvisno od njega Anglež M.D. Kroschal v tajnosti hladne vojne neodvisno eden od drugega našla pogoje za stabilizacijo plazme z magnetnim poljem. Poskusi v SZ so se izvajali pod vodstvom I.N. Golovina in N.A. Javlinskega. G.I. Budker je predložil, da bi trak plazme vstavili še v eno zunanje

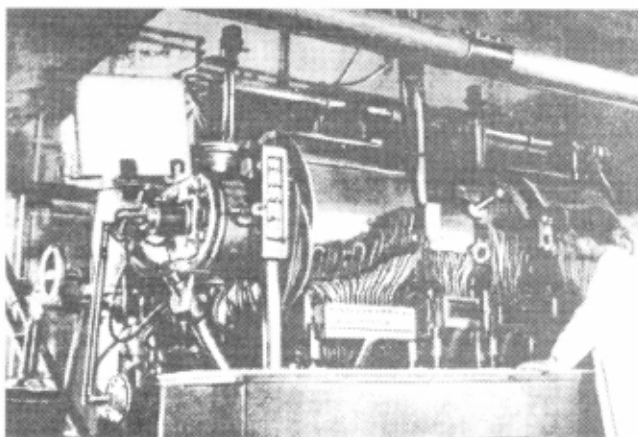
magnetno polje, usmerjeno vzdolž osi. Medsebojno delovanje tega polja s tokom po plazmi daje silo v smeri niti plazme. Če pravilno izberemo velikost povprečnega polja, lahko ta sila kompenzira balonski efekt.

Nestacionarnost plazme je prisilila raziskovalce k iskanju drugih načinov za zadrževanje plazme z magnetnimi polji. Leta 1952 so G.I. Budker v SZ in neodvisno od njega York in Post v Livermoru v ZDA izdelali past, v kateri so za daljše zadrževanje plazme uporabljali odboj nabitih delcev od področja s povečano indukcijo magnetnega polja. Preprosta past je po obliki spominjala na steklenico z dvema grloma. Indukcija magnetnega polja je v grlih višja kot sredi pasti. Ta povišana indukcija tudi sestavlja magnetni zamašek, ki preprečuje pobeg plazme iz pasti. Zato je G.I. Budker svojo konstrukcijo pasti z "magnetnimi zamaški" imenoval "probkotron". V ZDA so enako past imenovali "sistem z magnetnimi zrcali".

Budker je leta 1953 domneval, da se masa delcev spreminja med prehajanjem skozi past, kar so eksperimentalno zaznali na napravi "OGRA" /2/ v SZ in "DSH" v ZDA. OGRA, zgrajena 1958 na Institutu za atomsko energijo Kurčatova, je imela vakuumski prostor premera 1,4 m in dolžine 12 m. Magnetno polje sredi pasti je dosegalo do 0,5 T, na koncih pa do 0,8 T. V tako velikih napravah so že lahko dosegali vakuum 10^{-9} mbar.

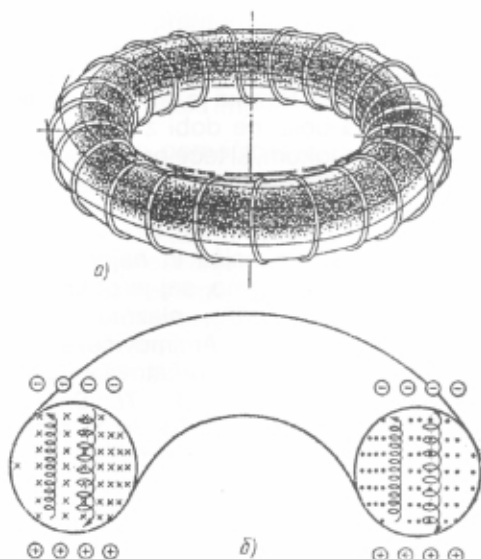
Druga precej manjša past "PR-1" je delovala pod vodstvom M.S. Ioffe v Institutu za atomsko energijo Kurčatova. Premer vakuumске posode s tlakom do $0,8 \cdot 10^{-7}$ mbar je bil 0,5 m, razdalja med magnetnimi zamaški pa okoli 1 m. Sredi prostora je bilo magnetno polje gostote 0,2 T, v zamaških pa 3,4 T.

Že pred začetkom poskusov na "PR-2" so B.B. Kadomcev v SZ leta 1957 ter Rosenblut in C.L. Longmire v ZDA istega leta predvideli, da iz pasti v magnetnem polju plazma ne beži le skozi zamaške, temveč tudi poprek čez magnetno polje /3/.

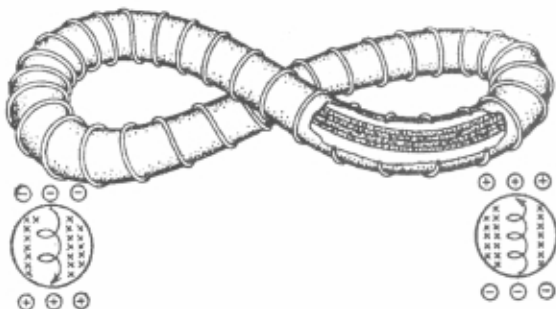


Slika 1: Fotografija Ioffejevega "PR-1" (L.A. Arcimovič, *Controlled thermonuclear reactions*, Oliver & Boyd, Edinburg & London, 1964)

* 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.



Slika 2: Skica magnetne pasti (G.S. Voronov, Šturm termojedrne kreposti, Moskva, Nauka, 1985, str. 67)



Slika 3: Skica stellaratorja (G.S. Voronov, Šturm termojedrne kreposti, Moskva, Nauka, 1985)

Objavo argentinskega predsednika Perona marca 1951, da so njegovi raziskovalci v laboratoriju v Argentini uspešno izpeljali kontrolirano termojedrsko reakcijo, je spravila k razmišljanju Spitzerja, ki se je z družino ravno odpravljaj na smučanje za teden dni. Med dolgim čakanjem na vlečnico je Spitzer premišljeval in po vrnitvi v Princeton zasnoval "stellarator"/4/. 1.6.1951 je od Komisije za atomsko energijo dobil materialno podporo za leto dni teorijskega raziskovanja "stellaratorja" za "pridobivanje energije iz termojedrskih reakcij v devteriju ali devteriju in tritiju". Po letu dni teorijskega raziskovanja so začeli tudi poskuse pod vodstvom Van Allena z univerze Iowa, ki je najprej predložil enostavni model "A" s stekleno vakuumsko posodo premera 5 cm. Sledil je model "B" z enako veliko vakuumsko posodo, ki je omogočala "manjši premer plazme" 2,5 cm in magnetno polje 5 T. Z ultra visokim vakuumom so zmanjšali tok nečistoč s sten in dobili dobro soglasje z rezultati, ki jih je napovedovala magnetohidrodinamika. Zdelo se je, da je uspeh predurmi. Zato so začeli konstruirati štirikrat večji model "C", ki naj bi mu sledil model "D" v obliki že uporabnega reaktorja. Vendar pa so podrobnejši poskusi pokazali, da je bil čas omejitve plazme v modelu "B" nepričakovano kratek, reda velikosti 10^{-4} s. Zato je Komisija za atomsko energijo končala program na modelu "C". Ker

pa je bila izdelava že v zamahu, so maja 1961 vendarle začeli poskuse, ki so dali za red velikosti daljši čas omejitve plazme.

V stellaratorjih so se težav v toroidnih magnetnih poljih znebili s konstrukcijo v obliki številke "8" za magnetno zadrževanje plazme. Magnetne sile iz tanke magnetne tuljave, ki je bila ovita okoli vakuumske posode v obliki osmice, so usmerjale vodikove ione v posodo. Nenavadna posoda je bila na univerzi Princeton uporabljena zato, da bi preprečila izgube energije pri trkanju vodikovih ionov ob steno. Nabiti delec se je v eni zanki gibal v smeri urinega kazalca, v drugi pa v nasprotni smeri, tako da se je odklik delcev izničil. Dotedanji vodja izdelave ameriške vodikove bombe Teller je leta 1954 na Kalifornijski univerzi dognal, da ta oblika stellaratorja ni odporna proti vzbujanju plazme vzdolž vijačne črte. Težavo je pozneje razrešil Spitzer, ki je na Princetonu med letoma 1953-1966 vodil tudi laboratorij za fiziko plazme, do leta 1960 imenovan s skrivnim imenom "projekt Matterhorn" /5/.

Ker nobena posoda ne more obdržati česa tako vročega, kot je "vnetljiva" plazma, jo je bilo treba držati v omejenem prostoru z magnetnimi polji v "magnetni steklenici". Seveda plazma ne sme iz steklenice, saj bi se na stenah posode ohladila in tako znižala temperaturo, potrebno za fuzijo.

V ZDA so že konec petdesetih let dosegali okoli 10 milijonov K. Podobne poskuse so delali tudi v SZ, Veliki Britaniji, Švedski, Nemčiji, Japonski in drugod. Britanci so kot pionirji novega področja raziskav sestavljali posebno velike naprave. Sprva so kot reakcijsko substanco uporabljali devterij, pozneje pa tudi tritij, s katerim so bile težave zaradi sevanja večje. Pri uporabi čistega devterija, kjer dve tretjini energije pride v obliki nabitih delcev, se je zdelo možno vso energijo delcev pretvoriti naravnost v električno energijo. Podobno kot delovanje bata v parnem stroju si lahko zamislimo gibljivo plazmo, ki deluje proti magnetnemu polju in električni tok, ki odnaša energijo. Pri mešanici med devterijem in tritijem pa večino energije odnesejo nevtroni. Ovira iz tekočega litija se lahko uporabi za absorpcijo nevtronov in spremembo njihove energije v toplotno, razpad litija pa obenem proizvajajo uporabne tritijeve atome. Energija zlivanja jeder se potem uporabi za segrevanje zunaj plazme, ki se potem znova uporabi za proizvodnjo še večje energije.

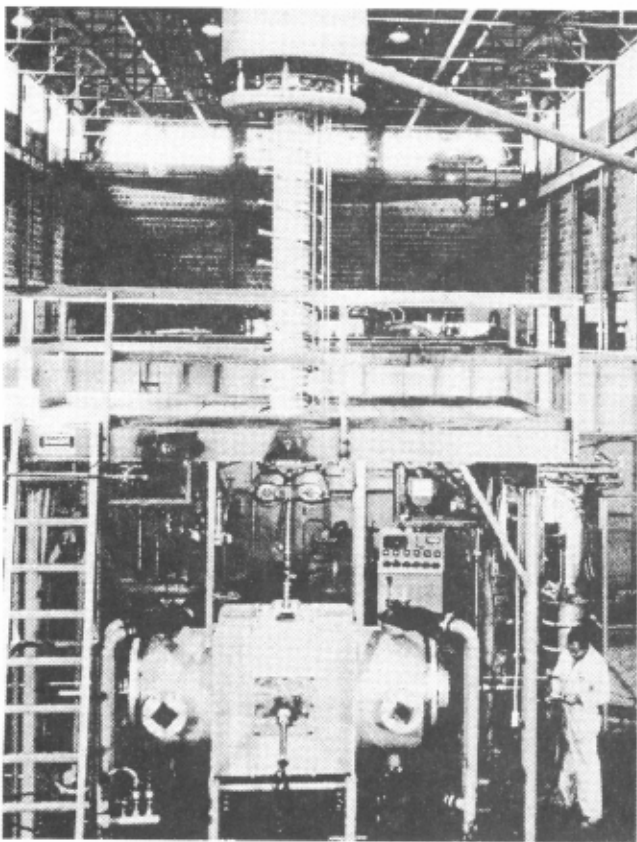
Leta 1952 so v SZ ugotovili, da je za močne "pinch"-e v razredčenem devteriju značilno, da pri nekaterih pogojih postanejo vir močnega sevanja nevtronov in rentgenskih žarkov.

Benettov "pinch"-efekt je postal stalna tema raziskovanj astrofizike in geofizike, v drugi polovici 20. stoletja pa tudi fuzije, ki pa je ni bilo lahko kontrolirati ali stabilizirati. Leta 1950 so v SZ in ZDA predložil uporabo Benettovega odkritja magnetne termoizolacije plazme za kontrolirano termojedrsko zlivanje jeder. Med letoma 1950-1951 so začeli na državni ravni raziskovati "pinch"-efekt devterija v SZ, ZDA in Veliki Britaniji. V ZDA so zastavili projekt Sherwood za razvoj kontroliranega izhoda moči fuzije. Raziskovanje se je z majhno podporo začelo leta 1951, do leta 1959 pa so za projekt dajali že po 40 milijonov dolarjev na leto. Celotno vrsto eksperimentalnih naprav za raziskovanje "pinch" efekta so postavili v znanstvenem laboratoriju Los

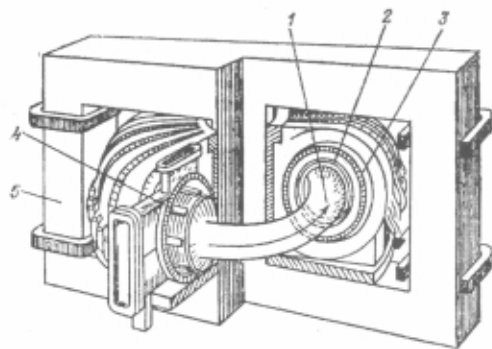
Alamos. Med njimi je napravo, zgrajeno leta 1952, Gamow posrečeno krstil za "Perhapsatron". V njem so vodikovi ioni krožili v vakuumski elektronki oblike, podobne krofu, električni tok pa jih je potegnil skupaj v ozko kolono znotraj elektronke. Plazma je omejevala le magnetno polje, ki je nastajalo zaradi samega toka plazme, kar ni omogočalo želene stabilnosti.

V laboratoriju univerze Lawrence Livermore v Kaliforniji so izbrali drugačen način reševanja problema fuzije, imenovan "magnetna zrcala". Namesto prostora v obliki krofa so uporabili ravno cev in so vodikovo plazmo lovili z močnimi magnetnimi polji ter "odbijali" nazaj s konca cevi v notranjost.

V nacionalnem laboratoriju v Oak Ridge so se fizike lotili z zaganjanjem molekul težkega vodika navzdol v reakcijsko posodo. Tam so jih ionizirali z električno obločnico in nato nanje vplivali z magnetnimi polji.



Slika 4: Fotografija naprave za raziskovanje fuzije v Oak Ridgu (Ralph E. Lapp, *Roads to discovery*, Harper & Brothers Publishers, New York, 1960, str. 170)



Slika 5: Skica TOKAMAK-a (G.S. Voronov, *Šturm termojedrnei kreposti*, Moskva, Nauka, 1985)

2.2 TOKAMAK /6/

Struktura magnetnega polja v TOKAMAK-u je bila zelo podobna stellaratorju. Razlika je le v tem, da se vrtenje silnic magnetnega polja ne dobi z zunanjim ovojem vijačnice, temveč s tokom, ki teče premo po plazmi. Pri tem nastanejo prav takšne zaprte magnetne površine kot v stellaratorju.

TOKAMAK je najenostavnejša in najbolj raziskana omejitvena shema za plazmo, saj je potrebno le najenostavnejše toroidno polje, plazma in tok. Prvi TOKAMAK je leta 1956 razvila Arcimovičeva skupina na Institutu za atomsko energijo Kurčatova v SZ. Dosegali so temperature 15 milijonov K /7/. Sprva so za TOKAMAK uporabljali naziv "Toroid v Magnetnem Polju (TMP)". Leta 1958 so sestavili "T-1" s posodo iz nerjavečega jekla, vendar so dosegali le nekaj tisoč stopinj in niso presegli potencialne bariere. Praktično enaka "T-1" in "T-2" sta imela vakuumsko posodo premera 125 cm pri največji magnetni poljski jakosti 0,8 MA/m /8/.

Lev Andrejevič Arcimovič (1909-1973) je bil rojen v Moskvi, šolal pa se je v Minsku. Med letoma 1930-1944 je raziskoval v Leningrajskem fizikalno-tehničnem inštitutu Nacionalne akademije SZ, nato pa v inštitutu za atomsko energijo Kurčatova. Leta 1936 je s sodelavci dokazal ohranitev impulza pri anihilaciji pozitrona in elektrona. Od leta 1951 je vodil raziskovanje termojedrske sinteze v SZ. Že naslednje leto je skupaj z Mihailom Aleksandrovičem Leontovičem (rojen leta 1903 v Moskvi) in sodelavci odkril sevanje nevtronov v visokotemperaturni plazmi.

Leta 1956, po februarjem govoru Nikite Hruščova proti stalinizmu na 20. kongresu komunistične partije SZ, je Igor Vasiljevič Kurčatov (1903-1960) v harvelskem atomskem centru v Angliji predaval o temeljnih termojedrskih raziskavah in tako z njih razkril dotedanje zaveso skrivnosti. Dve leti pozneje se je izmenjava izkušenj nadaljevala na 2. mednarodni konferenci za miroljubno uporabo atomske energije pod okriljem OZN v Ženevi, kjer je tudi Spitzer prvič javno predstavil svoj stellarator /9/. Leta 1961 so se raziskovalci sestali v Salzburgu na 1. mednarodni konferenci za fiziko plazme in kontroliranem zlivanju jeder. Ob številnih monografijah vodilnih raziskovalcev (Spitzer (1956, 2:1962), T.G. Cowling (1957), Chandrasekhar (1960), Alfvén (1950, 2:1963), Arcimovič (1961, 2:1964)) je fizika plazme postala priznana raziskovalno področje na obeh straneh "železne zavesa".

Odkritje N.V. Filippova v začetku petdesetih let je do današnjih dni ostalo ena realnih različic rešitev termojedrskega problema. Ko je postalo jasno, da je ena od glavnih poti izgube energije v teh praznjenih povezanih z izločanjem primesi, je akademik L.A. Arcimovič predložil zamenjavo fosforne stene prostora za praznjenje z bakreno. Domneval je, da bo visoka toplotna prevodnost bakra zmanjšala gretje površine pri stiku s plazmo in se bo tok primesi, prihajajočih v plazmo, zmanjšal. Zaradi varnosti so stransko steno prostora električno povezali s katodo. Ko so na anodo pritisnili impulz visoke napetosti, je v prostoru zasvetila razelektritev. Raziskovalci so bili presenečeni nad izrednim

pojavi, saj je sprememba materiala bočne stene pripeljala k velikemu povečanju števila izhodnih nevtronov. Drugače kot pri navadni razelektritvi, se je v tem sistemu nevtronski impulz začel vesti stabilno.

N.V. Filippov je s pomočjo svinčenih kolimatorjev z majhno odprtino in z nevtronskim detektorjem odkril, da je izvir nevtronov v izredno majhnem področju na osi med anodo in katodo velikosti okoli 1 cm. Kazalo je, da se med sproščanjem tako sestavljenih nabojev pod tlakom magnetnega polja plazma od vseh strani usmeri v središče sistema. V točki simetrije "potoki" plazme trkajo in tvorijo površinsko zgostitev, iz katere izhajajo nevtroni.

To področje in z njim ves sistem so poimenovali "plazmatški fokus". Tok plazme se je zbiral ob osi na podoben način, kot se svetlobni žarki zbirajo v gorišču leče.

Na 2. mednarodni konferenci o fiziki plazme in kontroliranem zlivanju jeder v Angliji leta 1965 je Bohm predložil povezavo med časom obstoja, temperaturo in velikostjo magnetnega polja v plazmi:

$$\tau = 4 a^2 B/T$$

kjer je a radij plazme, B indukcija magnetnega polja in T temperatura plazme. Enačba je kazala izrazit pesimizem do delovanja termojedrskega reaktorja, saj je Bohm predvidel krajšanje časa obstoja plazme z naraščanjem njene temperature.

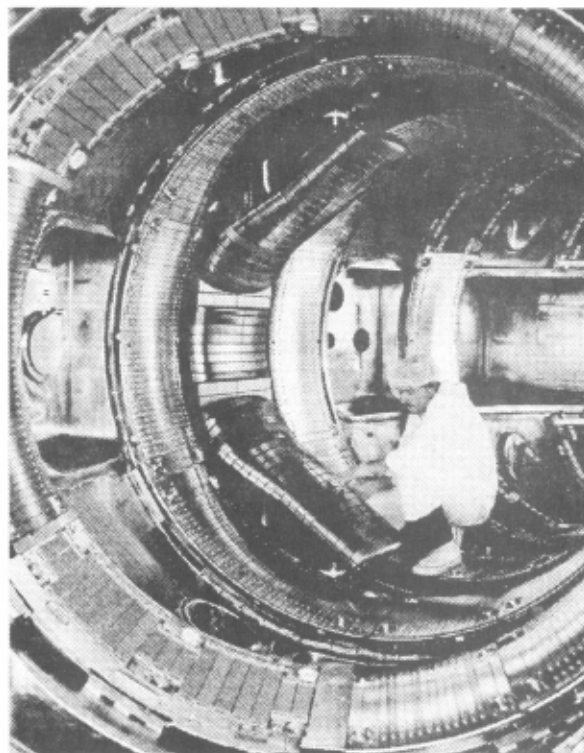
Leta 1961 so na inštitutu za atomsko energijo v SZ sestavili "T-3" s toroidno posodo premera 200 cm, na katerem so začeli poskuse poleti 1962. "Manjši premer plazme" s premerom 40 cm so z dvema vakuumskima črpalkama dosegali tlak $4 \cdot 10^{-8}$ mbar pri največji magnetni poljski jakosti 3 MA/m. Leta 1968 so tu prvi dobili kvazistacionarno termojedrsko reakcijo. Istega leta so na 3. mednarodni konferenci o fiziki plazme in kontroliranem zlivanju jeder v Novosibirsku objavili, da se jim je posrečilo preseči radiacijsko bariero, do katere je skoraj vsa vložena energija odhajala z izločanjem primesi. Po sovjetskih meritvah naj bi v TOKAMAK-u "T-3" dosegali deset milijonov stopinj, kar je bilo skoraj desetkrat več kot v najboljšem stellaratorju. Američani tega sprva niso hoteli verjeti, zato so na konferenci sprožili razpravo o metodah merjenja temperature in drugih lastnosti plazme ter skušali najti napako pri meritvah sovjetskih kolegov. Angleži so naslednje leto sami merili temperaturo v "T-3" in dobili še višjo vrednost. Zato so v ZDA prenehali delo na stellaratorjih. Največji stellarator, model "C", so predelali v TOKAMAK "ST". Odstranili so vijačno navitje in ustavili večjo vakuumsko posodo /10/. Poskuse so začeli leta 1970 in o njih že naslednje leto poročali na mednarodni konferenci o fiziki plazme in kontroliranem zlivanju jeder v Madisonu. Na MIT so postavili TOKAMAK, ki je bil sicer nekoliko manjši od sovjetskega "T-3", vendar pa je zmožgal skoraj trikrat močnejše magnetno polje 9 T. "T-3" je po vrsti modernizacij, imenovanih "T-3a" in "T-4", obratoval do leta 1978.

Poznejši uspehi stellaratorjev v SZ, kjer so prvega postavili leta 1962 v fizikalnem inštitutu P.N. Lebedeva pri akademiji znanosti, so povzročili ponoven obrat, saj so tedaj imeli v ZDA okoli 20 TOKAMAK-ov in nobenega stellaratorja. Zato so Princetonov TOKAMAK "PLT" /11/, ki je dosegal 60 milijonov stopinj, predelali v stellarator. Sredi leta 1983 je Nacionalni raziskovalni laboratorij v Oak Ridgu dobil že 15 milijonov dolarjev za stellarator.

Leta 1982 so v TOKAMAK-u "T-10" v SZ pri ionih v osi nitke, segrevanih s curki hitrih atomov, dosegli že 'energijski življenjski čas' 0,1 s in temperaturo 80 milij. K.

V naslednji generaciji TOKAMAK-ov so na "T-15" v SZ, TFTR v ZDA /12/, JET v Evropski skupnosti in JT na Japonskem dosegali parametre plazme blizu tistim, potrebnim za termojedrski reaktor.

Leta 1957 je J.D. Dawson pokazal, da mora produkt med gostoto ionov v plazmi in zapornim časom presegati $3 \cdot 10^{20}$ s/m³, da bi obdržali termojedrsko reakcijo po prenehanju zunanega segrevanja. Leta 1994 se je TFTR v Princetonu že močno približal Lawsonovemu merilu za produkt med gostoto ioniziranih jeder in časom, ki naj bi presegal $2 \cdot 10^{20}$ s/m³. Dosegali so tudi temperature do $4 \cdot 10^8$ K, vendar ne v istem poskusu. TFTR je začel delovati konec leta 1982, vendar je pozneje Laboratorij za plazmo v Princetonu zašel v krizo, tako da je od 1300 zaposlenih leta 1984 ostalo le še 800 /13/.



Slika 6: TFTR v Princetonu (Harold P. Fluth, Reaching ignition in the tokamak, Phys.Today, marec 1985)

Pozneje se je izkazalo, da bi cena testnega reaktorja preseгла možnosti posameznih držav. Zato je leta 1985 Mihael Gorbačov predložil Ronaldu Reaganu skupno izdelavo TOKAMAK-a. Na osnovi tega dogovora se od leta 1987 dalje v Garchingu v Nemčiji v presledkih sestajajo raziskovalci Evropske skupnosti (s Švico), Japonske, Rusije in ZDA. Aprila 1988 so se odločili za skupno gradnjo TOKAMAK-a ITER /14/. Toroid plazme naj bi bil širok okoli 5 m, dolg 10 m, premer okrog središčne linije toroida pa naj bi bil okoli 50 m. Koncept za ITER je bil dodelan leta 1990 /15/, vendar zaenkrat še ni soglasja o lokaciji naprave.

Na Japonskem so leta 1990 začeli graditi tudi napravo tipa stellaratorja z manjšim radijem vakuumске posode, 50 cm. Naprava bo, tako kot podobna v Nemčiji, mnogo manjša od ITER, vendar bo omogočila bolj neposredno primerjavo s TOKAMAK-i.

2.3 Laserska metoda

Zlivanje jeder je mogoče kontrolirati z impulzno metodo tudi brez uporabe magnetnega zadrževanja plazme. Zgoščino devterija in tritija premera okoli milimeter segrevamo zelo kratek čas, v katerem se še ne more razleteti. Pri tem nastane zelo visok tlak, ki omogoča intenzivnejšo izmenjavo toplote med elektroni in protoni. Uporabljamo dobro fokusirano, močno lasersko sevanje, ki mora zgoščino sočasno segrevati z vseh strani v času reda velikosti ns. Način kaže nekaj tehničnih in konstrukcijskih težav, denimo kako koristno izrabi dobljeno energijo nevtronov /16/.

Prvo lasersko termojedrsko zlivanje se je posrečilo leta 1968 v laboratoriju Nikolaja Genadijeviča Basova na napravi Kalmar v Fizikalnem inštitutu P.N. Lebedeva pri Sovjetski akademiji znanosti /17/. V laboratoriju univerze Lawrence Livermore v Kaliforniji so leta 1995 izdelali dotlej najmočnejši (10^{15} W) laser za raziskovanje fuzije.

2.4 Nepretrgano gretje plazme

Metodo so razvili v laboratoriju za fizikalne probleme v Moskvi pod vodstvom Kapice leta 1969/18/. Nasprotno od TOKAMAK-a in laserske metode je skupina Kapice slučajno našla metodo za pridobivanje "goreče" plazme. Že leta 1950 so izdelali močan visokofrekvenčni generator "Nigotron", ki je deloval nepretrgoma. V enem izmed modelov so valovanje prepuščali skozi kroglo iz kremenca, napolnjenega s helijem pri tlaku 133 mbar. Krogla je v ostrih mejah zažarela za nekaj sekund, tako da se je na enem mestu stopila.

Leta 1955 so objavili hipotezo, da se tudi kroglasta strela v nevihtnih oblakih pojavi po navadni strelji zaradi nihanja pri visokem tlaku, ki dovaja energijo za svetlikanje krogle.

Marca 1958 so začeli meriti s kroglastim resonatorjem, napolnjenim s He pri navadnem tlaku. Dobili so prosto padajoči naboj ovalne oblike, ki je nastal v območju maksimuma električnega polja in se je počasi gibal po krogu, ki je sovpadal s silnicami.

Najzanimivejše je bilo sevanje plazme v vodik ali devteriju. Pri majhnih močeh razelektritev ni imelo strogo določenih mej in je svetilo difuzno. Pri večjih močeh je svetilo bolj, premer razelektritve se je povečal, v notranjosti pa je nastalo strogo ločeno jedro oblike niti. V prvotnih poskusih so razelektritev vzbujali z močjo do 15 kW pri tlaku 5 bar. Čim večji je bil tlak, tem stabilnejša je bila razelektritev in tem izrazitejša je bila oblika jedra plazme.

S preučevanjem prevodnosti plazme in tudi z aktivno in pasivno spektralno diagnostiko so ugotovili, da imajo elektroni v središču praznjenja zelo visoko temperaturo, več milijonov stopinj. Na meji niti plazme nastane velik temperaturni gradient, ki ga lahko omogoči le dobro toplotno izolirana plast. Sprva je tolikšen gradient vzbujal dvome, dokler zanj niso našli fizikalne razlage. Na meji goreče plazme mora nastati dvojna električna plast, od katere se elektroni odbijajo brez izgube energije. Podobno je tudi, ko plazmo obdaja plast dielektrika, denimo stekla ali porcelana.

Zaradi dvojne električne plasti na površini dielektrika imajo lahko tudi pri višjih tlakih elektroni temperaturo več 10000 stopinj, ne da bi zaznavno greli stene posode. Model takšne toplotne izolacije plazme je prvi

predložil Langmuir. Elektroni pri trku ob dielektrik prodrejo globlje od bolj okornih ionov. Prostorninski naboj elektronov je zato globlje od površinskega naboja ionov in obrne električno polje dvojne plasti tako, da se hitri elektroni od njega elastično odbijajo.

V sedemdesetih letih so zelo izboljšali metodo mikrovalovne diagnostike, tako da so lahko v plazmi z natančnostjo 5 % merili porazdelitev gostote po radiju niti ter njeno odvisnost od magnetnega polja in tlaka. Pojasnjene so bile okoliščine, ki peljejo k stabilizaciji niti plazme. Večkratno so povečali moč, dovajano k niti, in dvignili temperaturo elektronov do 50 milijonov stopinj. Tako bi lahko dobili zlivanje devterija s tritijem tudi brez dopolnilnega segrevanja plazme z magnetno-akustičnim nihanjem, če bi se dalo zagotoviti temperaturno ravnovesje med ionskim in elektronskim plinom. To bi zelo poenostavilo konstrukcijo termojedrskega reaktorja.

Čeprav je bila konstrukcija Kapičinega reaktorja na nepretrgano gretje plazme zelo enostavna, je Kapica dvomil, ali ga bo mogoče uporabiti za kontrolirano zlivanje jeder. Konvekcijskih procesov izmenjave toplote namreč ni mogoče oceniti s teorijo in jih je zato moral eksperimentalno raziskati konec sedemdesetih let.

Možnost nastanka konvekcije zaradi notranjih napetosti, ki jih povzročajo gradienti temperature, je prvi opisal James Clerk Maxwell (1831-1879). Malo pred smrtjo je pri raziskavah Crookesovega radiometra pokazal, da so notranje napetosti sorazmerne kvadratu viskoznosti in odvodu gradienta temperature /19/. Viskoznost je sorazmerna povprečni prosti poti, ki je pri navadnih plinih in pri navadnih tlakih blizu 10^{-4} mm. Pri majhnih gradientih temperature je potem notranja napetost premajhna za meritev.

Pri plazmi sega povprečna prosta pot do centimetra, gradient temperature pa je velik. Zato je notranja napetost po Maxwellovi enačbi tudi desetkrat večja kot v plinu in lahko v plazmi povzroči konvekcijski tok in turbulence. Magnetno polje lahko vpliva na naravo tega pojava. Dodatno delovanje električnega polja pa povsem onemogoča celo grobo oceno moči konvekcije, potrebne za učinkovito segrevanje ionov in morebitno naraščanje kritične velikosti niti plazme v reaktorju z večanjem dimenzij reaktorja brez ustreznega pridobivanja energije. Slednje bi seveda postavilo pod vprašaj gospodarnost konstrukcije reaktorja te vrste /20/.

4 Prihodnost raziskovanja plazme in plazemskih tehnologij

V idealni limiti brez sipanja je plazma povsem zmrznjena na silnicah magnetnega polja. Resnična plazma pa je navadno turbulentna in kompleksna, tako da je raziskovanje njenega vedenja postalo eden ključnih prispevkov k razvoju nelinearne fizike.

Dolgoletne težave so spodbudile raziskovalce k šaljivi pripombi, da rešitev problemov fuzijskega reaktorja odpira pred novincem na tem področju vedno nove probleme z vedno dražjimi rešitvami, kot tarča, ki se sproti odmika. Rešitev problema fuzije naj bi bila "vedno 20 let pozneje" /21/. Vendar ni dvoma, da je fuzijski reaktor zmogljivosti 1 GW mogoče zgraditi, čeprav je veliko problemov še odprtih. Osnove fizike

TOKAMAK-a so dovolj dobro raziskane, vendar je veliko raziskovanja še vedno usmerjeno v razumevanje podrobne narave mikroturbulenc, ki povzročajo anomalno prepustnost energije in goriva.

Brez pridržkov je mogoče predvideti, da bo fizika plazme ostala živo raziskovalno področje tudi v naslednjem stoletju. Temeljni problemi dinamike Zemlje in vpliva magnetnih polj na kozmološki razvoj ostajajo odprti. Ob raziskovanju fuzije nastajajo nove plazemske tehnologije, ne da bi bile vnaprej načrtovane. Uspehi so predvsem rezultati "Edisonovskega načina" poskusov in napak, ki res prinaša uspeh, vendar le ob visokih stroških. Podrobno razumevanje z možnostjo predvidevanja turbulenc in vedenja fuzijske plazme so pomembni izzivi sodobne fizike.

Plazma postaja vedno pomembnejša v tehnologiji varjenja, rezanja, čiščenja in nanašanja tankih plasti, izboljševanja fizikalne žilavosti površin ter odpornosti proti rji. Najpomembnejša in najdonosnejša pa je uporaba plazme za jedkanje, ki je bilo v poznih sedemdesetih letih prvič uporabljeno v proizvodnji čipov in je postalo nepogrešljivo za proizvodnjo VLSI.

Prednost plazemskih procesov je predvsem ta, da omogoča anizotropno odstranjevanje materiala polprevodnika, izolatorja ali kovine. Pri plazemskem jedkanju z reaktivnimi ioni kombiniramo vodeno obstreljevanje s hitrimi ioni s kemično reaktivnimi interakcijami. Jedkanje zato poteka v smeri pravokotno na površino. Postopek omogoča dovolj hitro in enakomerno jedkanje brazd v siliciju debeline 0,2 μm in globine 4 μm , ki jih jedkanje s tekočinami ali druge sodobne metode ne zmorejo /22/.

Plazmo uporabljajo tudi v pospeševalnikih, kjer s prostorsko nabitimi valovi v plazmi dobijo zelo močna električna polja, ki se premikajo s fazno hitrostjo blizu svetlobni /23/. Tako je plazma nepogrešljiva v vseh industrijah, kjer se obrača največ denarja: vesoljski, pospeševalniški, fuzijski in računalniški.

5 Sklep

"Sedaj lahko opazujemo svoje vesoljsko okolje z rentgenskimi in gama žarki - sevanji, ki jih oddajajo večinoma pojavi plazme. Tradicionalno je naše poznanje vesolja izhajalo iz opazovanja vidne oktave, pozneje dopolnjene z radijskimi frekvencami in nekaterimi opazovanji v infrardečem. Vesoljska doba nam je omogočila, da ne vidimo več le tega "vidnega vesolja", temveč tudi "vesolje plazme"... Razmerje med vidnim in plazemskim vesoljem je podobno razmerju med vidno in rentgensko sliko človeka... Podobno kot

nam vidna slika daje informacijo o površini nebesnih teles, nas raziskovanje plazme pouči o strukturi prostora med planeti in, z ekstrapolacijo, o tem, kako je Sončni sistem nekoč nastal iz drobnih delcev plazme... Prehod od "vidnega vesolja" k "vesolju plazme" je v nekaterih pogledih podoben prehodu od geocentrične k heliocentrični kozmologiji pred 400 leti. Zadnje večinoma pripisujejo Koperniku, vendar je bila Galilejeva uporaba teleskopa morda bolj pomembna, saj je dala veliko novega materiala za opazovanje. V resnici je že 2000 let pred Kopernikom Aristarh s Samosa predložil heliocentrični sistem, vendar ga ni mogel dokazati brez teleskopa. Podobno nam je uporaba vesoljskih plovil dala bogate, nove informacije, ki kličejo k novemu modelu vesolja." /24/

Literatura in opombe

- /1/ H.H. Stroke, urednik, The Physical Rev., The first hundred years, American Inst. of Physics Press, New York, str.742.
- /2/ "Odin Gramm Nevtronov v Sutki"; gram nevtronov na dan naj bi ravno zadostoval za temojedrsko reakcijo
- /3/ L.A. Arcimovič, Controlled thermonuclear reactions, Oliver & Boyd, Edinburgh & London, 1964, str.251, 330, 340-342 in 391
- /4/ zvezdna pentlja
- /5/ L. Spitzer, Dream, Stars and Electronics, Princeton University Press, 1997, str. 3 in 51
- /6/ rusko: "TOroidalnaja KAmEra s MAgnitnimi Katuškami"
- /7/ L.V. Tarasov, Lazeri: Deistvitelnost i nadeždi, Moskva, Nauka, 1985, str.164
- /8/ L. A. Arcimovič, n.d., 1964, str. 211
- /9/ L. Spitzer, n.d., 1997, str. 445
- /10/ L. Spitzer, n.d., 1997, str. 472
- /11/ Princeton Large Torus
- /12/ Tokamak Fusion Test Reactor v Princetonu
- /13/ Phys.Today, januar 1991, str. 59
- /14/ International Thermonuclear Experimental Reactor (Spitzer, n.d., 1997, str.472).
- /15/ G. Cordey, R. Goldston in R. Parker, Progress toward a tokamak fusion reactor, Phys.Today, januar 1992, str. 29
- /16/ P. L.Kapica (1894-1984), Plazma i upravljajemaja termojaderna reakcija, Nobelovska lekcija 1978, ponatis v 3. izdaji zbornika del Kapice z naslovom: Eksperiment teorija praktika, Moskva Nauka 1981, str. 118
- /17/ Basov je bil rojen leta 1922, leta 1964 pa je delil polovico Nobelove nagrade iz fizike za raziskovanja v kvantni elektroniki, ki so pripeljala do iznajdbe laserjev in maserjev
- /18/ Kapica, n.d., 1981, str. 19
- /19/ On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature, Proc. R.S. London 27 (1878) str. 304; Phil.Trans. 170 (1879) str. 231
- /20/ Kapica, n.d., 1981, str. 127-128.
- /21/ G. Yonas, Fusion and the Z pinch, Sci. Am. (1998) str.22-23 in 27; Harro Bruhns, Fusion: hopes and doubts, Physics Word (oktober 1990) str.17; Harold P.Fluth, Reaching ignition in the tokamak, Phys.Today (marec 1985) str.61
- /22/ R. Gottscho, Plasmas make progress, Physics Word (1993) str.39-40 in 42.
- /23/ Phys.Today, januar 1987, str.S-62.
- /24/ H. Alfvén, Phys.Today, september 1986, str. 22, 23 in 26-27.

Dodatek:

NOBELOVE in CRAFOORDOVE nagrade, ki so jih prejeli vodilni raziskovalci plazme, obravnavani v naši razpravi:

leto	priimek	znanost	področje raziskovanja	
			plazma	drugo
1932	Langmuir	kemija		tanke plasti površin
1947	Appleton	fizika	lastnosti ionosfere	
1962	Landau	fizika		teorija tekočega helija
1967	Bethe	fizika	teorija jedrskih reakcij, ki dajejo energijo zvezdam	
1970	Alfvén	fizika	magnetohidrodinamika in fizika plazme	
1978	Kapica	fizika		nizke temperature
1983	Chandrasekhar	fizika	teorija strukture in evolucije zvezd	
1985	Spitzer	astronomija		medzvezdna snov

NASVETI

Uporaba termoelektričnega hlajenja v vakuumski tehniki in drugje

Termoelektrični pojavi so bili odkriti že v prejšnjem stoletju (Seebeck 1821, Peltier 1834, Kelvin 1856), vendar so jih začeli bolj intenzivno uporabljati šele v drugi polovici tega stoletja. Razmeroma učinkovite generatorje in hladilnike pa je bilo mogoče graditi šele z nastopom polprevodnikov. Kljub velikim obetom in investicijam pa je prišlo do stagnacije, kajti termoelektrični hladilniki niso zdržali konkurence "freonskih" hladilnih naprav, ki so občutno cenejše in sposobnejše, zanesljivejše in trajnejše. Danes se termoelektrično hlajenje uporablja le v zelo specifičnih primerih, ki jih bomo navedli kasneje.

Če se omejimo le na obravnavanje termoelektričnega hlajenja s Peltierovimi (izg. Peltjejevimi) členi, potem moramo najprej poskusiti na kratko in preprosto razložiti ta pojav, brez enačb.

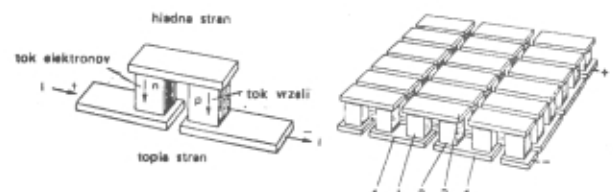
Vsi dobro poznamo in tudi pogosto uporabljamo termočlene za merjenje temperature. To sta dve kovinski žici iz različnih materialov (prevodnikov), ki sta na enem koncu spojeni (točkasto zvarjeni), med druga dva konca pa priključimo občutljiv voltmeter ali galvanometer. Če je temperatura na (zvarjenem) spoju npr. večja, kot tista na drugem koncu žic, potem se tam pojavi enosmerna termoelektrična napetost, ki jo izmerimo z voltmetrom. Ta pojav imenujemo Seebeckov efekt. Termoelektrično hlajenje pa temelji na nasprotnem pojavu. Če namreč namesto voltmetra priključimo izvir enosmerne napetosti, bo stekel skozi žici tok, spoj na drugi strani pa se bo začel greti (Joulov efekt) oz. hladiti (Peltierov efekt), odvisno od smeri enosmernega toka. Osnovna razlika med Joulovim in Peltierovim efektom je v tem, da je prvi nepovratni proces (gretje) in je sorazmeren kvadratu jakosti električnega toka (ne glede na njegovo smer), drugi pa je odvisen od smeri in jakosti toka. Ostaja še tretji termoelektrični pojav, ki ga imenujemo Thomsonov efekt, vendar ga tu ne bomo obravnavali.

Pri razlagi termoelektričnih pojavov smo se naslonili na prevodnike. Če pa uporabimo namesto njih polprevodnike, npr. dva polprevodnika p- in n-tipa, in ju vežemo v termočlen, se termonapetost močno poveča, kar velja v obrnjenem smislu tudi za Peltierove člene, kjer se en spoj hladi, drugi pa greje. Nastalo temperaturno razliko lahko povečamo tudi s kaskadno vezavo več Peltierovih členov. V takem primeru hladni del prve stopnje odvzema toploto vročega dela druge kaskadne stopnje itd. Končna stopnja lahko doseže nižjo temperaturo ali, drugače povedano, temperaturna razlika

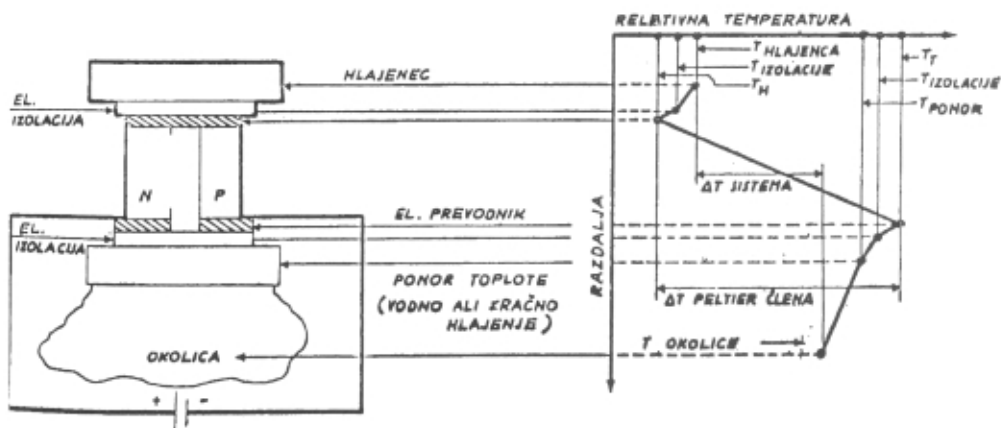
kaskade se poveča. Praktično je smiselno vezati Peltierove člene v dve kaskadni stopnji, ker se celotni izkoristek z večanjem stopenj močno zmanjšuje.

Peltierov člen, narejen iz dveh polprevodnikov n- in p-tipa je shematsko prikazan na sliki 1, poleg pa je narisana še temperaturni diagram. Spoj, ki se ohlaja, je narisana na zgornji strani. Polprevodnika (P,N) povezuje ponikljana bakrena ploščica (prevodnik; kontaktna upornost čim manjša), nad njo pa je električno izolirna ploščica (navadno sljuda), ki mora imeti čim večjo toplotno prevodnost, tako da je odzvem toplote iz objekta (hlajenca) čim večji. Na spodnji strani polprevodnika, razumljivo, ne smeta biti spojena, saj je vsak izmed njiju povezan z bakreno žico na svoj pol enosmerne napetosti. Ker pa se ta del greje, je treba toploto odvesti preko električno izolirne ploščice, ki pa sicer dobro prevaja toploto, na kovinski (aluminijev) blok, ki ga hladimo zračno, najbolje pa vodno. Naj pri tem še povemo, da mora imeti material, iz katerega je izdelan Peltierov člen, čim večji Seebeckov koeficient (V/K) in električno prevodnost in čim manjšo termično prevodnost. Tem zahtevam za zdaj še najbolj ustreza bizmutov telurid Bi_2Te_3 , ki ga lahko dopiramo in tako dobimo p- (dodatek broma) ali n- (dodatek arzena) tip polprevodnika. Termoelektrične lastnosti so močno odvisne od kristalne orientacije, zato je bilo potrebnih veliko raziskav, da so dobili sprejemljive karakteristike.

Podjetja izdelujejo Peltierove člene v tipiziranih oblikah (npr. NORTON, Nemčija), navadno v obliki bloka (hladilne baterije), kot je shematsko prikazano na sliki 2. Za ponazoritev naj navedemo nekaj podatkov za Peltierov blok dimenzij 27,5 x 53 x 4,3 mm (dolžina x širina x debelina), v katerem je povezanih 36 p- oz. n-vej v 18 Peltierovih členov. Pri optimalnem enosmernem toku 9A (napetost 4V) je moč



Slika 2: Shematski prikaz Peltierovega člena in bloka
1 in 2 polprevodniška elementa
3 mostič, hladna stran
4 mostič, topla stran



Slika 1: Shematski prikaz Peltierovega člena in značilni temperaturni potek

hlajenja 20W pri temperaturi toplega dela 45 °C. Maksimalna temperaturna razlika, ki jo lahko dosežemo s tem blokom, je 60K. Maksimalna temperatura tople ali hladne strani je 70 °C, mejna 90 °C, pri temperaturi nad 100 °C pa se že tali spajka (Bi), ki spaja preko bakrenega mostiča dve veji termočlena oz. na drugi strani bakreno ploščico s priključno žico. Peltierov blok stisnemo med dve aluminijasti plošči s predpisano silo, ker sicer lahko blok razpade oz. se zdrobi zaradi svoje prirojene krhkosti. Ena od teh plošč je hlajena z vodo, druga pa hladi objekt. Obe morata biti električno izolirani glede na Peltierov blok s tanko plastjo sljude (pribl. 200 μm) in električno izolirno, toplotno pa prevodno silikonsko pasto, s katero sta premazani obe strani sljude. Mostiči so nikljani, ker je bilo ugotovljeno, da baker sčasoma difundira v bizmutov telurid in zmanjša učinkovitost člena (staranje).

Omenili smo že, da lahko z menjavo polaritete izvira oz. smeri električnega toka spoj hladimo ali grejemo, kar nam bi sicer omogočilo, da objekt enkrat grejemo, drugič hladimo. Vendar gretja proizvajalci Peltierovih hladilnih blokov ne priporočajo, ker lahko zaradi dobre toplotne izolacije temperatura na "hladnem" koncu hitro naraste nad kritično vrednostjo 100°C, kar uniči spoj. Proizvajalci navadno priložijo navodilom tudi nomograme, kjer uporabniki lahko izberejo režim delovanja Peltierovega bloka.

Pregled uporabnosti termoelektričnega hlajenja

Področja, kjer se danes uporablja termoelektrično hlajenje, lahko združimo v štiri glavne skupine:

- elektronski sestavni deli
- temperaturni regulatorji
- komercialni hladilniki
- medicinski in laboratorijski instrumenti

Področje elektronskih sestavnih delov

1. Hladilne pasti in lovilniki par v visokovakuumskih sistemih
2. Kristali
3. Diskretne silicijeve komponente
4. Elektronski sistemi
5. Infrardeči detektorji
6. Integrirana vezja
7. Laserji
8. Detektorji nuklearnega sevanja
9. Parametrični ojačevalniki
10. Fotopomnoževalke
11. Vidikoni

Področje temperaturnih regulatorjev

1. Termostati
2. Izolirne posode
3. Posode za preskušanje integriranih vezij
4. Hladilne kopeli

Področje komercialnih hladilnikov

1. Avionski hladilniki za vodo
2. Hladilniki za kreme
3. Razstavne omarice za prehranske izdelke
4. Priprave za izdelavo ledenih kock
5. Hladilniki za fotografske raztopine
6. Hladilne košarice za piknike
7. Restavratorski hladilni pult
8. Mali hladilniki (shranjevalniki za živilske izdelke)

Področje medicinskih in laboratorijskih instrumentov

1. Krvni koagulatorji
2. Hladne sonde
3. Rosiščni higrometri
4. Mikroskopske mizice
5. Prevozniki hladilniki za zdravila
6. Kirurški instrumenti

V splošnem je danes stanje v svetu tako, da pri komercialnih hladilnikih, predvsem pri večjih stabilnih hladilnih napravah, še vedno prevladujejo konvencionalne naprave, ki delujejo

na temelju izparevanja tekočin, pri čemer se odjemlje toplota iz okolice oz. hladilnega prostora.

Prednosti termoelektričnih hladilnikov ter hladilne izgube

Katere odlike ima termoelektrično hlajenje? Najprej, velikost. Členi se lahko tesno prilagodijo tudi malim objektom, ki jih želimo hladiti, lahko jih dodajamo ali odvajamo po potrebi. Potrebna vhodna moč je lahko prilagodljiva glede na spreminjajoče se sproščanje toplote iz objekta. Moč za hlajenje se dovaja preprosto, po dveh žicah. Ker ni gibljivih delov ali delov, ki bi bili podvrženi mehanski obrabi, ker ni korozivnih tekočin ali plinov oz. kemičnih snovi, ki so ekološko nesprejemljive (freoni), je zanesljivost delovanja termoelektričnih naprav velika, vzdrževanje pa skoraj ni potrebno. Regulacija je lahko daljinska, kajti termoelektrični člen in toplotni ponor morata biti tik ob hlajeni površini, vse druge regulacije pa so lahko daleč stran.

V splošnem je temperaturno področje termoelektričnih hladilnikov do -100°C, regulacija temperature pa je mogoča z enostavnimi električnimi vezji.

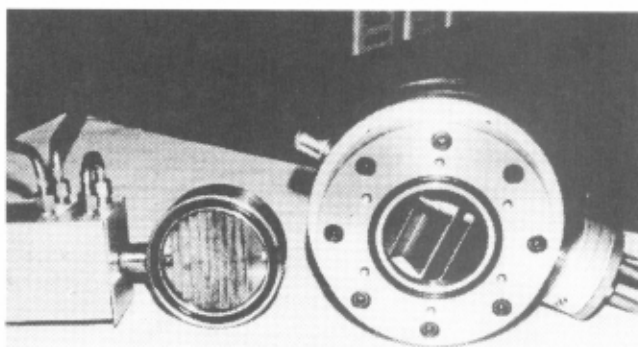
Slabe strani pri vseh hladilnih napravah pa so nekoristne izgube zaradi kondukcije, konvekcije in sevanja.

Termoelektrični lovilnik par (sl. 3)

Uporaba termoelektričnega hlajenja v vakuumski tehniki oz. vakuumskih tehnologijah je raznovrstna. Največ pa se ta način hlajenja uporablja pri termoelektričnih lovilnikih par oz. pasteh v povezavi z visokovakuumskimi difuzijskimi črpalkami. Kot je znano, uporabljamo lovilnike za omejevanje oz. preprečevanje dostopa povratnih oljnih par iz difuzijske črpalke v vakuumsko komoro, kjer bi kondenzirane pare motile tehnološki proces. Lovilniki so navadno v obliki hlajenih lovilnih reber. Če je hlajenje vodno, potem je njihova najnižja temperatura taka, kot je tista, ki jo ima vodovodna voda (npr. 10°C). Pri termoelektričnem hlajenju tudi potrebujemo vodno hlajenje, vendar toplega dela Peltierovega bloka, kar pa je zunaj vakuuma. Dosežemo pa lahko precej nižje temperature hladilnih reber, in sicer do -20°C. Težava pri tem je, da moramo hladni konec Peltierovega bloka speljati s čim manjšimi toplotnimi izgubami v vakuum do hladilnih reber, kar pa je zahteven konstrukcijski problem.

S tem prispevkom želimo bralce le spomniti, da obstajajo tudi termoelektrični hladilniki, ki se jih da kdaj tudi koristno uporabiti v vakuumu in drugje. Navrgli pa smo tudi nekaj stvari za boljše razumevanje njihovega delovanja.

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



Slika 3: Termoelektrična lovilnika par



INŠTITUT ZA ELEKTRONIKO IN VAKUUMSKO TEHNIKO

SPECIALNI VAKUUMSKI ELEMENTI

- PREVODNICE
- OKNA
- PREHODNI KOSI
- MERILNE SONDE
- KOMORE
- VENTILI

PREVODNICE za vgradnjo v stene posod ali kot komplet v prirobnicah (KF, CF, ...), lahko tudi oblikovane po želji: električne, s plastično, stekleno (kompresijski in usklajeni spoji) ali keramično izolacijo in s poljubnim številom prevodov

- električne, visokotokovne (hlajene z vodo)
- cevne, za pretoke plinov ali tekočin
- gibalne, za prenos rotacije ali translacije v grobi, visoki in ultra visoki vakuum

OKNA za opazovanje notranjosti recipienta; tesnenje izvedeno z elastomernimi tesnili

PREHODNI KOSI za posebne namene:

- kovinski mehovi s prirobnicami
- cevi s spojem steklo-kovina
- spojke z različnimi tipi prirobnic

MERILNE SONDE z ustreznimi instrumenti:

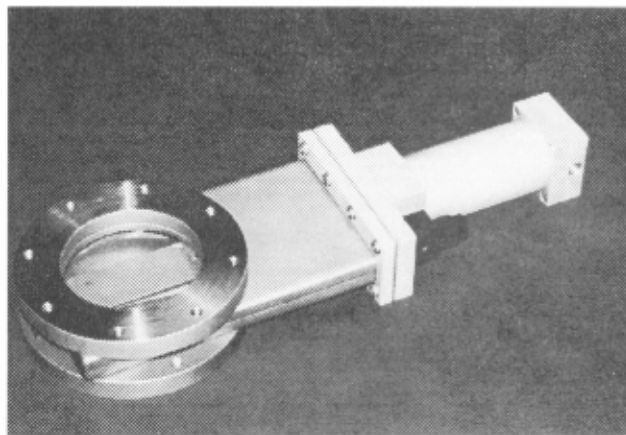
- Pirani ($1000 \cdot 10^{-3}$ mbar)
- Penning ($10^{-2} \cdot 10^{-6}$ mbar)
- Bayard Alpert ($10^{-3} \cdot 10^{-9}$ mbar)

KOMORE za tehnološke postopke in RR namene:

- za vsa področja vakua
- hlajene ali ogrevane po zahtevah naročnika

VENTILI standardnih dimenzij za različne namene, preizkušeni na tesnost:

- kotni, ravni, ploščni
- pregrevni do 150°C
- iz ustreznih VV materialov (nerjavno jeklo, viton, Al)
- izdelani po sodobnih tehnologijah (TIG-varjenje, peskanje s steklenimi kroglicami itd.)



INŠTITUT
ZA ELEKTRONIKO
IN VAKUUMSKO
TEHNIKO, d. d.

Teslova ulica 30, POB 2959, 1000 Ljubljana Slovenija
Tel.: (+386 61) 177 66 00 N.C., Faks: (+386 61) 126 45 78
Elektronska pošta: IEVT.group@guest.arnes.si
Internet: <http://www2.arnes.si/guest/ljievvt>

MEDIVAK

MEDIVAK, d.o.o.
Šolska ulica 21
SLO - 1230 Domžale

tel. fax : 00386 61 720450
GSM : 041 615 455
žiro račun : 50120-601-114647

Poslovalnica:
Dolsko 11
1262 Dol pri Ljubljani

tel. : 00386 61 372 659
GSM : 041 615 455
fax : 00386 61 372 382

ZASTOPSTVO SERVIS SVETOVANJE

- Vakuumske komponente in naprave
- Vakuumske tehnologije, trde in tanke plasti, analitika
- Kontrola vakuumskih naprav in sistemov
- Odkrivanje netesnosti
- Izposoja vakuumskih komponent
- 24 urni servis

LEYBOLD

PRODAJNI PROGRAM "LEYBOLD"

Vakuumske črpalke

- Rotacijske vakuumске črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 m³/h)
- Roots vakuumске črpalke - RUVAC (150 do 13000 m³/h)
- Membranske in ejektorske vakuumске črpalke - DIVAC 2,4 L
- Difuzijske črpalke (40 do 50.000 l/s)
- Turbomolekularne črpalke (50 do 4500 l/s)
- Sorpcijske črpalke, kriočrpalke, ionsko-getrske in sublimacijske titanske črpalke

Vakuumski črpalni sistemi

- za kemijsko in drugo industrijo

Vakuumski ventili

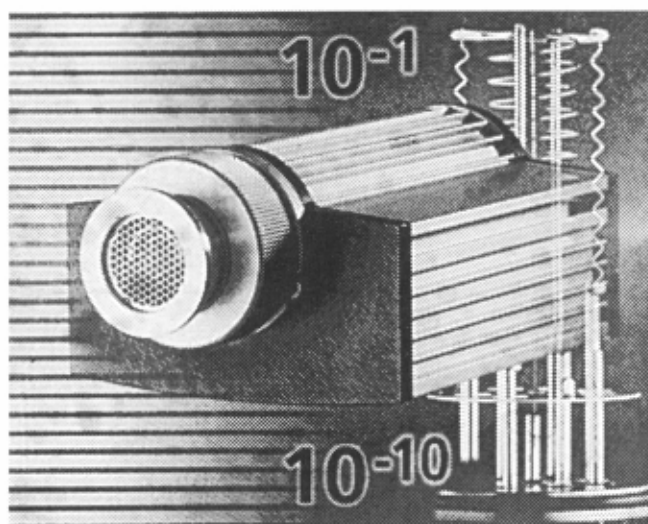
- Varnostni, dozirni
- Kroglični, loputni in UVV
- Prehodni in kotni KF, ISO-K, ISO-F

Vakuumski elementi in prirobnice

- Serije KF, ISO-K, ISO-F in UHF



Turbo-Drag-Pumpen
der MC/T-Reihe



Mehanske in električne prevodnice Merilniki vakuum in kontrolni instr.

- Absolutni medtlaki in merilec delnih tlakov (od 1.10⁻¹² do 2000 mbar)

Procesni regulatorji Detektorji netesnosti (puščanja)

- Helijski in freonski detektorji

Masni spektrometri s priborom Vakuumska olja, masti, rezervni deli



Vakuum

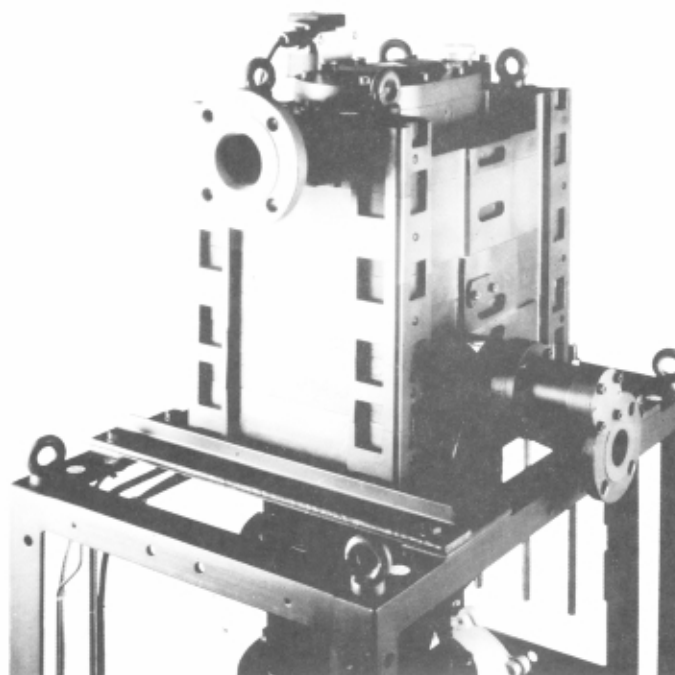
čiste, suhe črpalke



EKOLOŠKE
VAKUUMSKE
TEHNOLOGIJE
V
KEMIČNI
INDUSTRIJI

EDWARDS High Vacuum International je vodilni svetovni proizvajalec vakuumskih suhih rotacijskih črpalk. Te vrste črpalk so vgrajene v več kot 40.000 vakuumskih naprav, ki delujejo po vsem svetu.

EDWARDS je tudi svetovni proizvajalec drugih vakuumskih črpalk in sestavnih delov.



 **EDWARDS**

Zastopnik: **TERVAK**
Slavko Sulčić

R. Manna 20, 34134 Trst, Italija
Tel: 0039 336 442 780
e-mail: slavko.sulcic@siol.net

Dutovlje 37/B
6221 Dutovlje, Slovenija
fax: 386 (0)67 645 12



Breg ob Kokri 7
SI-4205 Preddvor
Tel.: 064 458 020
Fax: 064 458 0240
e-pošta: scan@siol.net
www.scan.si



Nudimo vam različne vrste liofilizatorjev firme **HETO HOLTEN**.

Laboratorijski liofilizatorji imajo kapaciteto od 1 kg ledu/24h do 8 kg ledu/24h, industrijski pa od 10 kg ledu/24h do več 100 kg ledu/24h.

Več informacij lahko dobite na našem naslovu, kjer vam je na voljo tudi knjiga o osnovah liofilizacije "**An introduction to freeze drying**". Avtorja knjige sta H. Knudsen in J.M. Flink.

Dodatne informacije lahko najdete tudi na spletni strani: **www.heto-holten.com**.

DANI

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



MILESTONE



M I C R O W A V E
L A B O R A T O R Y S Y S T E M S

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



**ENVIRONICS
INDUSTRY OY**

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



DR.NEMO



Podrobnejše informacije dobite v podjetju
DR. NEMO, d.o.o.

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje

Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 061/125-11-05

fax: 061/125-11-10

elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si