

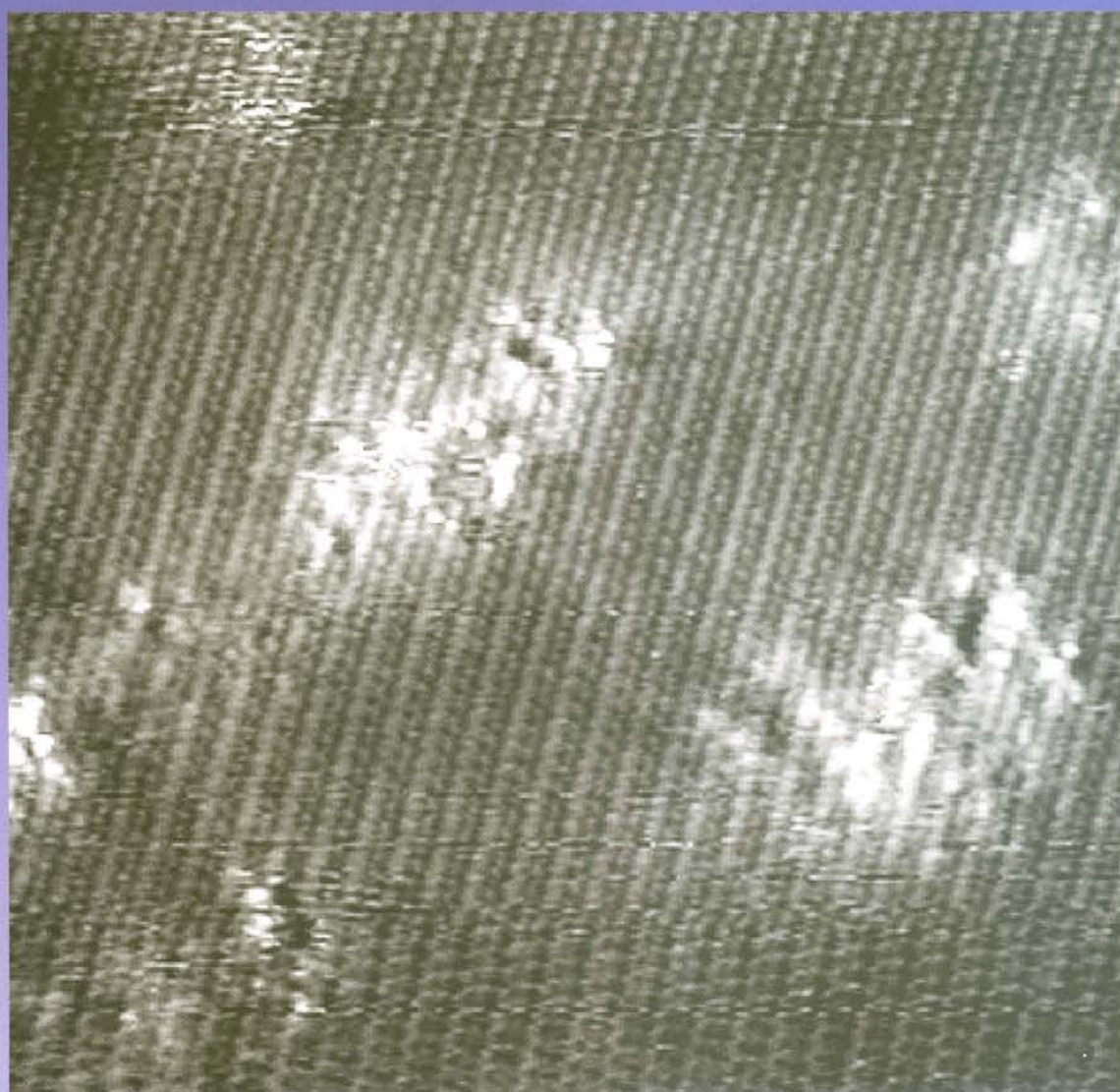
VAKUUMIST

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

40 let DVTS

LJUBLJANA, JUNIJ 99

LETNIK 19, ŠT. 2, 1999



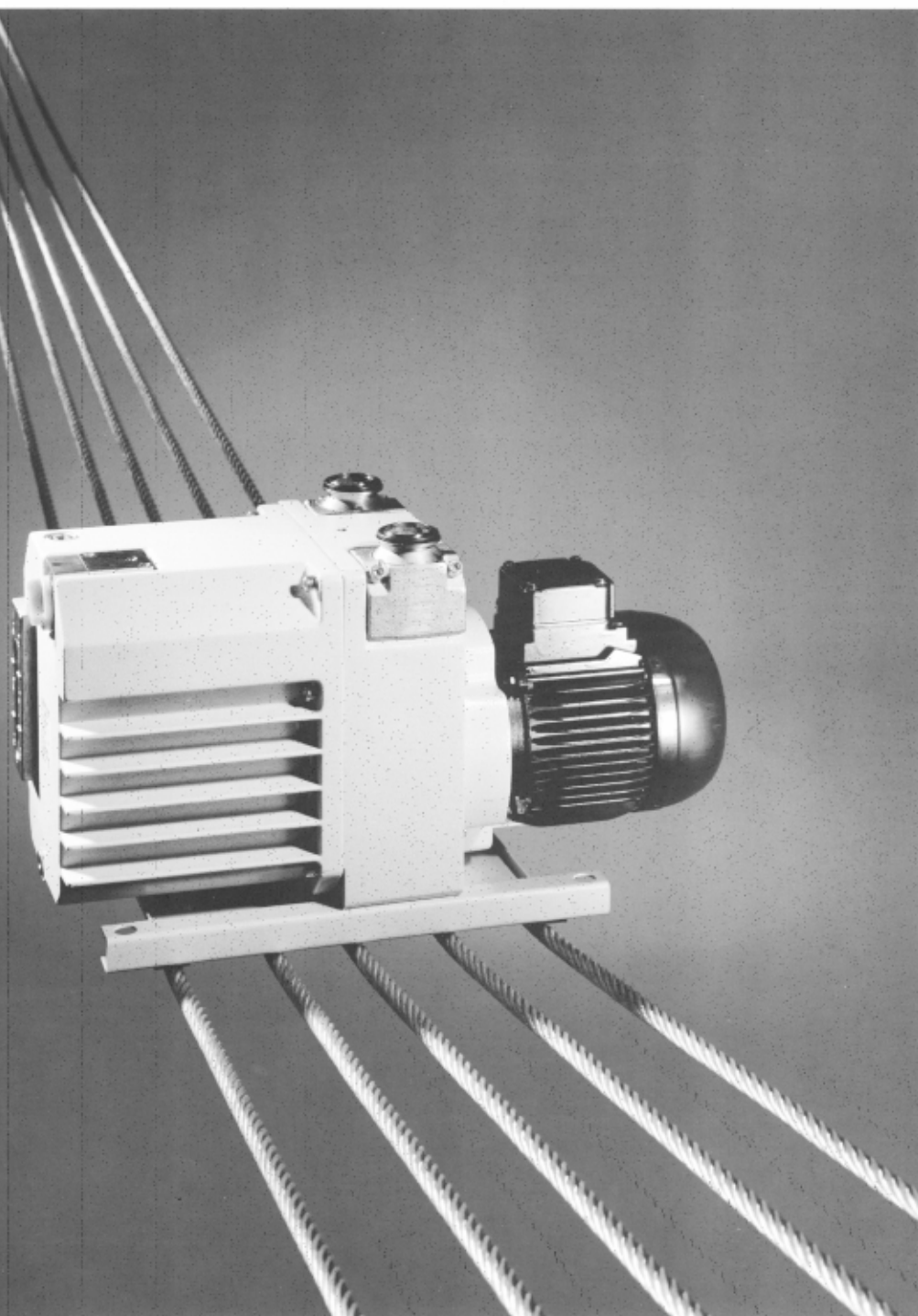


SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240

PFEIFFER

VACUUM

Our rotary vane pump for everyday industrial routine: fivefold safety all along the line.



Our motto is: Better four times safe than one time sorry! Especially when it comes to the reliability of vacuum pumps in tough industrial routine. And that's precisely why we've implemented five safety concepts in all our DUO 35/65 two-stage rotary vane models. As a standard feature, of course!

- Operating safety – with pressure oil lubrication of bearings and visual oil-level indicator
- Process safety – through the integrated "high-speed" high vacuum safety valve
- Integration safety – through maximum compatibility and a wide range of accessories
- Service safety – by the use of high quality, hard-wearing components
- Application safety – for all industrial applications in the rough and medium vacuum range to 10^{-3} mbar (special versions for corrosive gas and process technology on request)

And to be completely on the safe side, we've added another advantage: the outstanding price/performance ratio of our rotary vane pumps.

PK 800 114 PD

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

VSEBINA

- ☐ Ekstremni visoki vakuum - novi pogledi (V. Nemanič)

- ☐ Osnove liofilizacije (III. del) (B. Povh)

- ☐ Plazemsko inženirstvo površin (P. Panjan)

- ☐ O zgodovini vakuumske tehnike na Slovenskem (I. del) (S. Južnič)

- ☐ NASVETI (P. Panjan)

- ☐ OBVESTILA

- ☐ DRUŠTVENE NOVICE

Slika na naslovni strani prikazuje **tunelsko-mikroskopski (STM) posnetek zlata na (001) površini plastnega kristala WTe_2** pri konstantnem toku nukleacijske faze rasti (površina $160 \text{ \AA} \times 160 \text{ \AA}$, tok elektronov $I_t = 0.8 \text{ nA}$, električna napetost $U_t = 0.5 \text{ mV}$, čas zajemanja v vsaki točki $t = 400 \text{ \mu s}$). Krogci na sliki so STM slike atomov telurja, neurejena bela področja pa mesta, kjer prične nukleacija zlata. Naparjeno zlato v fazi, ki jo prikazuje slika, reagira s površinsko plastjo telurja in difundira v nastale luknje. Avtorji posnetka so S.W. Hla, A. Prodan, V. Marinković, Odsek za fiziko trdne snovi na Institutu Jožef Stefan. Podrobnejši opis mehanizmov rasti zlata na površini plastnih kristalov najdete v člankih: S. W. Hla, V. Marinković, A. Prodan, Surf. Sci., 377-379, 979 (1997), S.W. Hla, V. Marinković, A. Prodan, Thin Solid Films, 317, 14-16 (1998) in A. Prodan, V. Marinković, S.W. Hla, Na. Ramšak, F.W. Boswell, J.C. Bennett, Croat. Chem. Acta, 72, no. 2 (1999).

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
- ☐ Domača stran DVTs: <http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>
- ☐ 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

EKSTREMNI VISOKI VAKUUM - NOVI POGLEDI

V. Nemanič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30,
1111 Ljubljana

Extremely high vacuum - new outlooks

ABSTRACT

During the last forty years, a great progress was noticed on the whole field of vacuum technique. To reach and to accurately measure a pressure in the UHV region became obvious in many branches, while the preparation of UHV is more or less just a routine. The situation was not the same in the range of extremely high vacuum (EHV). The lowest record from the early sixties was matched again few years ago. EHV is still interested and reserved for the surface science, particle physics and the vacuum metrology.

In the present paper, some results of the studies of hydrogen outgassing are presented. The recombination limited model was used to be confirmed as a limiting phase of hydrogen outgassing. Ten equal cells were made from stainless steel of thickness of 0,15 mm, volume 0,16 l and the inner surface area of 450 cm². During a controlled heat treatment cycle, they were pumped to UHV region (typically 5.10⁻⁸ mbar), when the pumping tube was sealed-off. Even if the temperature and the duration of a bake out were relatively short, the initial outgassing rate was typically below $q_{out} \approx 2.10^{-14}$ mbar.l/cm²s. In seven cells, the pressure and the pressure rise slope were measured again after some thousand hours. Then they were additionally heated in high vacuum for few hours. The total pressure was measured again and the composition of residual atmosphere was determined afterwards. Both results confirm the applied model. It is evident, that by applying the minimum thickness of the chamber wall, achieving and maintenance of UHV and EHV stainless steel chambers can be made cheaper and simplified.

POVZETEK

V zadnjih štiridesetih letih se je vakuumsko tehnika močno razvila. Doseči in meriti tlak v območju ultravisokega vakuumu (UVV) je postalo v mnogih panogah nujna, zahtevnost priprave pa je le še laboratorijska veščina. Nasprotno pa je ekstremni visoki vakuum (EVV) kljub napredku ostal v mejah, ki so bile dosežene v začetku šestdesetih let. Zanimiv ostaja za področje raziskav površin, osnovnih delcev in za vakuumsko meroslovje.

V članku so predstavljeni rezultati lastnih raziskav, ki nam rabijo za potrditev oz. korekcijo modela, ki predpostavlja rekombinacijo kot omejitveni mehanizem razplinjevanja vodika. Izdelanih je bilo 10 enakih celic z debelino stene 0,15 mm, prostornino 0,16 l in geometrijsko površino 450 cm². V nadzorovanem termičnem postopku so bile izčrpane do meje UVV (5.10⁻⁸ mbar), nakar je bila črpalna cev hladno zavarjena. Tlak je bil nato merjen z merilnikom na vrtečo se kroglico (SRG) v obdobju od 24 h do nekaj tisoč ur. Hitrost razplinjevanja pa je bila kljub kratkemu pregrevanju že na začetku v vseh celicah v območju pod $q_{out} \approx 2.10^{-14}$ mbar.l/cm²s. V sedmih celicah sta bila po več tisoč urah tlak in hitrost naraščanja še enkrat izmerjena, nakar so bile celice pregrete v vakuumu za nekaj ur. Totalni tlak je bil izmerjen s SRG. V zadnji fazi pa je bila z masnim spektrometrom določena tudi sestava preostale atmosfere. Relativno velik delež vodika je potrdil pravilnost uporabljenega modela. Z izbiro minimalne debeline sten in predelavo obstoječih komponent je nakazana možnost za poenostavljeno in cenejšo doseganje UVV kot tudi EVV.

1 Uvod

V začetku šestdesetih let je bilo UVV mogoče doseči edino v steklenih sistemih, pred ločitvijo od visoko-vakuumske črpalke z zatalitvijo, temeljito pregretih na nekaj sto stopinj Celzija. Za desetletja je veljal za najnižji izmerjeni tlak 10⁻¹⁴ mbar, ki ga je v steklenem sistemu izmeril eden od utemeljiteljev UVV in začetnik EVV, P. Redhead, s svojim merilnikom na hladno katodo. Problematiko doseganja in merjenja je sistematsko

obdelal isti avtor v 11. poglavju v najnovejši knjigi Foundations of vacuum science and technology /1/.

Doba steklenih vakuumskih sistemov, kjer sta končni tlak določala permeacija zračnega helija in razplinjevanje vode, se je končala razmeroma kmalu potem. Razlogov za zaton je bilo več: nepraktično in celo nevarno delo s steklom, neustreznost oz. neprilagojenost ventilov in enostavnejše delo s komponentami iz nerjavnega jekla.

Doseganje UVV danes ne pomeni posebnega problema. Ustrezne komponente, ki so narejene iz avstenitnega nerjavnega jekla, povežemo med seboj s »conflat« prirobnicami. Po predhodnem črpanju do visokega vakuumu in segrevanju na 200 - 300°C za nekaj ur dosežemo v tesni posodi območje UVV. Končni tlak je določen z razmerjem med hitrostjo razplinjevanja vodika, ki je glavnina preostale atmosfere, in črpalno hitrostjo. Ta pa je omejena z odprtino priključka črpalke. Obe sta za dan sistem nespremenljivi in končnega tlaka z izboljšavo same črpalke ni moč bistveno znižati.

Načelo konstruktorjev današnjih UVV sistemov je, da mora imeti UVV črpalka čim večjo odprtino. Značilen zgled dinamično črpanega sistema: sodobna turbomolekularna (TM) črpalka lahko v posodi z dotokom vodika $Q = 4,8.10^{-8}$ mbar l/s vzdržuje tlak v območju $\approx 1.10^{-10}$ mbar. Črpalna hitrost črpalke s premerom 15 cm ($A \approx 176$ cm²) je $S(N_2) = 500$ l/s in $S(H_2) = 480$ l/s, kar je četrtna prevodnosti odprtine. Njena cena je ≈ 28000 DEM /2/. Če meri skupna notranja površina posode 1 m², je Q določen s specifično hitrostjo razplinjevanja $q_{out} \approx 10^{-12}$ mbar.l/cm²s. V letu neprekinjenega delovanja (~ 3.107 s) počrpa le ≈ 1 mbar l ($\approx 0,1$ mg) vodika. Kljub izboljšavam današnjih črpalk le-te v nekaj letih delovanja dosežejo mejo, ko je menjava ležajev upravičena. Podoben zgled za nujnost vgradnje zmogljive in drage UVV črpalke srečamo tudi v primeru krio in ionsko-getrsko črpanih sistemov. Priprava UVV in njegovo vzdrževanje že zato nista poceni. Veliko poenostavitve in pocenitev bi pomenila predhodna izbira oz. obdelava materiala, kjer bi bilo začetno razplinjevanje vodika nižje za nekaj velikostnih razredov. Cena (TM) črpalke s $S(N_2) = 33$ l/s je le tretjina cene zgoraj omenjene črpalke s $S(N_2) = 500$ l/s /2/. Nekoliko dražja predobdelava, z edinim pogojem, da je zanesljivo učinkovita, torej zlahka zniža ceno izdelave in vzdrževanja UVV sistema.

Pregled postopkov za doseganje in merjenje EVV v sistemih (izdelanih tudi iz nerjavnega jekla) je bil pred leti v reviji Vakuumist podrobno predstavljen /3/. Odgovor, katere postopke čiščenja in predobdelave je treba izvesti, da EVV zanesljivo in čim enostavneje dosežemo, pa je ostal delno nedorečen.

Pri izdelavi termičnih izolacijskih posod (kriogenika, optoelektronika) se zadnja leta namesto stekla vse bolj uveljavlja nerjavno jeklo. Postopki izdelave spojev morajo zagotavljati izjemno tesnost, hkrati pa sme biti

specifična hitrost razplinjevanja vodika enaka kot pri doseganju EVV, to je pod $q_{out} \approx 10^{-14}$ mbar.l/cm²s. V praksi zahtevo omilijo z uporabo getrov, vendar bi pomenilo zagotavljanje trajnosti brez njih veliko poenostavitev in pocenitev izdelave.

Preglednica v omenjenem poglavju P. Redheada /1/ na strani 651 navaja le nekaj meritev, ko je v UVV posodah iz nerjavnega jekla uspelo doseči to območje, po predhodni predobdelavi in dragem žarjenju. Metoda, ki so jo najpogosteje uporabili za določitev q_{out} , je bila t.i. metoda nabiranja, uporabljen je bil viskoznošni merilnik na vrtečo se kroglico (angl. spinning rotor gauge, SRG). Po zaprtju posode se tlak zaradi razplinjevanja vodika povečuje linearno s časom, kar kaže, da je tlak daleč od ravnovesnega tlaka. Enako odvisnost sicer pripisujemo puščanju, le da v primeru vodika limita ni poznana.

2 Teoretični modeli napovedi razplinjevanja vodika

Med mnogimi navodili za pripravo UVV je zadnja desetletja za uporaben teoretični model napovedi razplinjevanja vodika med procesiranjem in po njem veljal t.i. difuzijsko omejen model (DOM) /4/. Hitrost sproščanja je odvisna od gradienta koncentracije, ki se med termičnim procesiranjem spusti na dovolj nizko raven.

Difuzija vodika v nerjavnem jeklu je razmeroma dobro razumljen proces. Nekatera intersticijska mesta med metalurškim postopkom v reduktivni atmosferi izdelave zavzame vodik. Atomi se naključno gibljejo znotraj kovinske mreže in se pri nizkem zunanjem tlaku lahko sproščajo v zunanjo atmosfero. Proces je endotermen in bi v neskončnem času torej privedel do izenačitve z okolišnjim parcialnim tlakom vodika. Tega je v zraku približno 10^{-4} mbar. Dva bistvena podatka, potrebna za DOM sta: topnost in difuzivnost. Topnost je izmerjena za širok razpon temperatur in parcialnega tlaka vodika dokaj točno. Opisana je z izrazom: $K_s = K_{s0} \exp(-E_s/kT)$, $K_{s0} = 2,6 \cdot 10^{19}$ atomov H/(cm³.bar^{1/2}), aktivacijska energija $E_s = 0,086$ eV. Difuzivnost pa opišemo z izrazom $D_H = D_0 \exp(-E_D/kT)$, $D_0 \approx 0,012$ cm²/s in aktivacijsko energijo $E_D \approx 0,57$ eV. Podatki so bili izmerjeni preko permeacije vodika pri visoki temperaturi in veliki razliki tlakov. Največkrat je bil tlak na visokotlačni strani med 100 in 1000 mbar, na nizkotlačni pa je bil VV ali UVV. Rezultati objav več avtorjev, v primerjavi z lastnimi podatki, dobljenimi po izvorni merilni metodi, so zbrani v preglednem članku /5/. Napaka DOM, ki je najbolj vplivala na razmišljanja konstruktorjev UVV sistemov, je bila napoved hitrosti permeacije zračnega vodika. Ta je slonela na ekstrapolaciji vrednosti, dobljenih iz opisanih eksperimentov. Permeacija sama pa ni bila nikoli izmerjena niti pri tankih stenah ravno zaradi dosti nižje pričakovane vrednosti, kot jo predpostavlja DOM /6,7/.

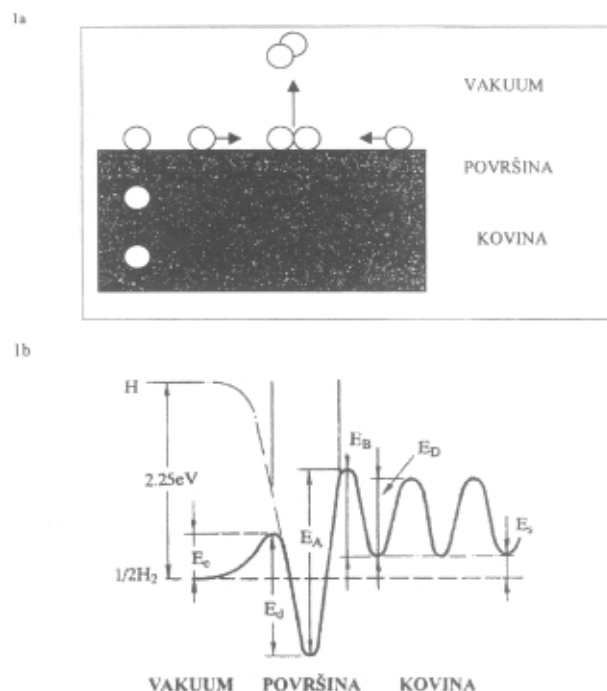
Rešitve difuzijske enačbe so pogosto z zgledi vezane na difuzijo toplote v snovi. Za različne robne pogoje in različno geometrijo so rezultati zbrani v matematičnih učbenikih /8/. Za matematični zapis vpeljemo brezdimenzijsko krajevno in časovno koordinato. Za razsežno ploščo, ki se razplinjuje na obe strani, je prikladno debelino označiti z $2d$. Za merjenje koordinat pa je primerno izbrati za krajevno koordinato x/d , in za čas v t/t_0 , kjer je t_0 t.i. časovna konstanta, $t_0 = d^2/D$.

Enota brezdimenzijskega časa $1Fo = D.t_0/d^2$ je pogosto imenovana po Fourieru. Ti dve enoti omogočata izračun koncentracije iz začetne porazdelitve za poljubno debelo ploščo ob poljubnem času $t > 0$.

Difuzivnost vodika D_H je eksponentno odvisna od temperature, česar pri prenosu toplote skoraj ne srečujemo. Kljub vsemu lahko Fo ohranimo za dobro definirano merilo oz. stopnjo termične obdelave nerjavnega jekla. Vpeljemo ga z naslednjo definicijo, ki velja za poljuben potek temperature med procesiranjem:

$$Fo = \frac{1}{d^2} \int_0^{t_0} D_H(T(t)) dt \quad (1)$$

Prav tako se robni pogoj, ki nastopa pri difuziji vodika, razlikuje od tistih, ki jih pogosteje srečamo v zvezi s prehajanjem toplote. Razlog je v mehanizmu reakcije, ki je drugega reda. Vodik je v mreži raztopljen v atomarni obliki, zato mora molekula pri vstopu v kovino disociirati. Njena vezavna energija je 4,5eV, kar pomeni, da je disociacija pri sobni temperaturi mogoč, a malo verjeten proces. V bližini čiste površine kovine pa vez lahko razpade in atoma vodika (ne molekula) se hkrati adsorbirata. Verjetnost za adsorpcijo je za atomsko čisto površino kovine v UVV merljiva količina, podana kot koeficient lepljenja. Vodik pa ne ostane na površini, saj se lahko v kovini raztopi. Pri zviševanju temperature tako del asociativno desorbira, del pa z difuzijo ponikne v kovinsko rešetko (kovine z eksotermno reakcijo uporabljamo za getre). Opis koncentracije v poljubnem trenutku postane dosti bolj zamotan



Slika 1: Rekombinacije vodikovih atomov na površini kovine: a) shematski prikaz procesa b) potencialna energija vodikovega atoma v vakuumu in v kovini. Stanja na površini in tik pod njo so v pomoč pri ROM.

kot v primeru adsorpcije molekule, brez disociacije in raztapljanja, kot npr. molekula CO. Meritev hitrosti desorpcije v UVV ob kontroliranem segrevanju je ustaljen postopek za določitev vezavne energije oz. adsorpcijske izoterme, t.i. TDS (thermal desorption spectroscopy).

Rekombinacija je ime za združevanje dveh atomov vodika v molekulo, ki se sprosti v vakuum, slika 1a. Na atomski skali lahko podamo energijo vodikove molekule (v plinu) oz. atoma (v kovini) dokaj dobro z doslej navedenimi podatki. Problematična je le površina oz. mejna plast med čisto kovino in vakuumom, kjer energijska stanja in število razpoložljivih mest nista poznani. Potencialna energija vodikovega atoma, merjena od nivoja atoma v nevzbujeni vodikovi molekuli, je za nerjavno jeklo shematsko prikazana na sliki 1b. Oblika potenciala je ena od možnih, ki lahko pojasnijo nekatere merjene vrednosti /9/.

Če smo torej med metalurškim postopkom v kovino vgradili (za mehanske lastnosti zanemarljiv) delež vodika, lahko le-ta ves čas izhaja le z rekombinacijo. Na sicer čistih »tehničnih površinah« je povezava med koncentracijo in hitrostjo razplinjevanja še teže določljiva kot na atomsko čistih, saj so prekrte s plastjo oksida in drugih spojin. Pri eksperimentih v zvezi s pripravo visokoenergijske plazme so kinetiko sproščanja vodika z različno obdelanih površin vseeno izmerili. Z ionskim curkom so vnesli izbrano število ionov in spremljali pojevanje hitrosti jedrske reakcije /9/. Izmerjen razpon vrednosti t.i. rekombinacijskega koeficienta K_L (oznaka privzeta iz /9/) za različne predobdelave presega štiri razrede velikosti že pri temperaturi nad 200°C. Meritve pri nižjih temperaturah niso bile opravljene, ekstrapolirane vrednosti pa lahko zajamejo šest redov velikosti.

Rekombinacijsko omejen model (ROM) se v tehniki priprave UVV in EVV do danes ni uveljavil. Pri meritvah je bilo med interpretacijo rezultatov in naslanjanjem na DOM zaslediti več nedoslednosti, saj je neujemanje očitno. Delno pa se da vzrok pojasniti tudi s težavnostjo samih meritev. Preskusne posode so bile opremljene z debelejšimi prirobnicami, vsi deli niso bili enako dobro obdelani itd.

V primeru enakomerno debele stene debeline $2d$ in enakomernega segrevanja je definicija Fourierovega števila veljavna za celo posodo. Pri hitrem ogrevanju na zgornjo temperaturo procesiranja T_{zg} (žarjenja ali zgolj pregrevanja med črpanjem) in hitrem ohlajanju daje dober približek za Fo (en. (1)) pri postopku, ki traja t_{zg} , naslednji izraz:

$$Fo = \frac{D(T_{zg}) \cdot t_{zg}}{d^2} \quad (2)$$

Pri DOM predpostavljamo, da je koncentracija vodika na vakuumski strani ves čas enaka 0, hitrost razplinjevanja q_{out} pa določa gradient. Po rekombinacijsko omejenem modelu pa predpostavljamo, da je hitrost razplinjevanja enaka produktu rekombinacijskega koeficienta K_L in kvadrata koncentracije tik pod površino.

$$q_{out}(t) = K_L \cdot C^2(t) \Big|_{\frac{x}{d} \rightarrow 0} \quad (3)$$

Merilo, ali je proces rekombinacije počasnejši, kot ga narekuje gradient koncentracije, je formalno določljivo. Po analogiji z Biotovim številom (8), ki ga poznamo iz prenosa toplote, ga za izbrano temperaturo zapišemo:

$$C^* = \frac{D(T)}{K_L(T) \cdot d} \quad (4)$$

C^* pomeni torej koncentracijo, od katere naprej se plošča razplinjuje po enačbi (4). Po DOM bi v času $\sim 3Fo$ ploščo zapustil zadnji vodikov atom, ker model ne upošteva rekombinacije. Ne glede na dejanske vrednosti K_L , dosežemo C^* v času, ki je krajši od $3Fo$, možno pa je tudi, da poteka razplinjevanje v tem režimu ves čas. Po ROM modelu postane koncentracija vodika v tem času izenačena, lahko pa je še dokaj visoka. Namesto difuzijske enačbe v tem primeru rešujemo preprosto enačbo prvega reda:

$$q_{out}(t) = -d \cdot \frac{dC(t)}{dt} = K_L \cdot C^2(t) \quad (5)$$

Rezultat integracije enačbe (5) od $C(t=0)=C^*$, po hkratni uvedbi istih brezdimenzijskih časovnih Fo enot, podaja izraz za povprečno koncentracijo:

$$C(Fo) = \frac{C^*}{1 + \frac{C^* \cdot K_L \cdot d \cdot Fo}{D_H}} = \frac{C^*}{1 + Fo} \equiv \frac{C^*}{Fo} \quad (6)$$

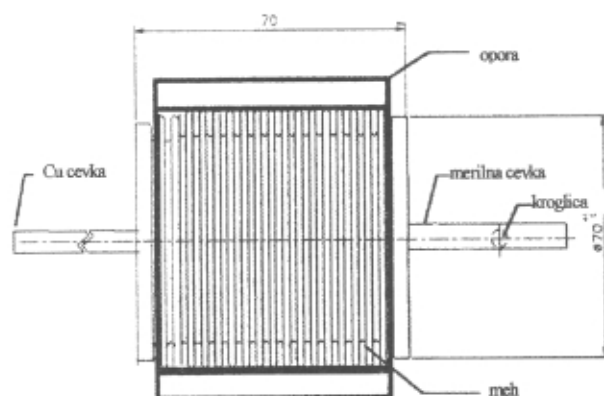
Nadaljnje razplinjevanje tako ostane pri sobni temperaturi nespremenjeno še dolgo. Za znižanje koncentracije za red velikosti, torej hitrosti razplinjevanja iz enačbe (3) za dva reda, bi bilo treba opraviti termični cikel vreden $10 Fo$. Pri sobni temperaturi in 2 mm debeli steni je to več deset let, pri 200°C je treba segrevati 2500 ur ali žariti na 650°C vsaj 2,5 ure. Za 20 mm debelo steno (prirobnice) pomeni isti čas procesiranja le 0,1 Fo . Če je debelih sten le desetina vse notranje površine, postane ta del kljub pregrevanju z izenačeno temperaturo prevladujoč prispevek k skupnemu razplinjevanju. Ta poenostavljena analiza na osnovi enačbe (6) kaže na smiselnost spremembe razmišljanja načrtovalcev in konstruktorjev UVV sistemov. Izenačitev debeline stene na spodnjo mejo konstrukcijske trdnosti pomeni najenostavnejšo pot do cenejšega UVV in EVV. Nerjavno avstenitno jeklo ostaja zaradi sprejemljive cene, dobrih mehanskih lastnosti in znanih tehnik izdelave, varjenja in površinske obdelave, še naprej najprimernejši konstrukcijski material. V takem sistemu zadošča za desorpcijo vode, torej povrnitev v območje UVV, le nekaj ur segrevanja na 150°C /10/.

Izmerjene vrednosti K_L z razponom aktivacijskih energij od 0,37 eV do 1 eV, podane v /9/, onemogočajo

določitev primerne t.i. kritične koncentracije C^* . Matematičnih izračunov zato ne moremo uporabiti za zanesljivo napoved dejanskega razplinjevanja vodika med procesiranjem in po njem.

3 Eksperimentalni del in rezultati

Kljub velikemu interesu za EVV pa v vakuumski literaturi ni bilo zaslediti opisa poskusa, kjer bi bila nakazana prednost tanke stene oz. kjer bi lahko preverili veljavnost enačb (3) in (6). V ta namen so bile izdelane enostavne celice, v celoti izdelane iz tanke pločevine z izrazito neugodnim razmerjem med površino in prostornino (slika 2). Vsi spoji so bili varjeni, z izjemo trdo spajkanega priključka črpalne Cu-cevke, kjer je bila uporabljena spajka, ki je vsebovala 30% zlata. S to izbiro je odpadla skrb za permeacijo in absorpcijo v paladiju, ki se pogosto uporablja pri spajkanju v UVV. Sestavni deli so bili pred varjenjem čiščeni le v detergentu pri povišani temperaturi v ultrazvočni kopeli, izprani z demineralizirano vodo in sušeni na 80°C.



Slika 2: Shema preskusne celice. Dimenzije so v mm. Zunanji premer Cu-črpalne cevke je 6mm (znotraj 5mm), merilne pa premer 7mm.

Črpane so bile na UVV sistemu. Do tlaka 10^{-6} mbar, pri katerem je bil z vgrajenim kvadrupolnim spektrometrom (QMS) opravljen preizkus netesnosti s helijem, je črpala le TM črpalka. Med nadaljnjim črpanjem z ionsko getsko črpalko so bile celice enakomerno segrete. Podatki o času in temperaturi so zbrani v prvih treh stolpcih tabele 1. Med hladno zavaritvijo črpalne Cu-cevke je bil tlak v sistemu v območju 10^{-8} mbar določen z razplinjevanjem nepregretyh delov in s permeacijo polimernih tesnil v ventilih.

Meritve razplinjevanja s SRG so bile izvedene na zraku v termostatisirani posodi, kjer nastavljena temperatura znotraj območja sobne temperature ni odstopala več kot 0,1°C. Rezultati meritev q_{out} v 4. stolpcu tabele 1 so izraženi že v specifičnih enotah, mbar.lH₂/cm²s. V nekaterih celicah je bilo naraščanje tlaka izmerjeno še po nekaj tisoč urah. V vseh primerih se je hitrost razplinjevanja znatno znižala. V 5. stolpcu je čas od zapiranja do ponovljene meritve, v 6. pa pripadajoče izmerjene vrednosti. Zniževanje hitrosti je moč razložiti bodisi s približevanjem k ravnovesnemu tlaku, bodisi z osiromašenjem vrhnje oksidne plasti.

Za razjasnitev te dileme je bilo nekaj celic dodatno segretyh v UVV posodi v visokem vakuumu, čas in temperatura sta v 7. stolpcu. Tlak, merjen s SRG, je narastel na vrednosti v območju 0,1 mbar, (ekvivalent H₂). Ker je odčitek SRG merilnika v področju izmerjenih tlakov močno odvisen od sestave plina, jo je bilo za potrditev ROM treba določiti. Z dodelavo UVV sistema, v katerem so bile celice segrete, se je dalo celice v visokem vakuumu odpreti in s QMS določili sestavo plinov. Parcialni tlak vodika, določen po korekciji SRG-odčitka, je bil pri večini celic v območju 10^{-2} mbar, stolpec 8. Zniževanje hitrosti razplinjevanja v prvih nekaj tisoč urah je bilo torej posledica izplinjevanja zgolj vrhnje oksidne plasti in ne približevanje ravnovesnemu tlaku, ki je bil dva razreda višji, kot je nakazovala hitrost pojemanja. Preostali plini so bili CO, CO₂, metan in sledovi vode. Pri določitvi deleža vode smo bili v območju ozadja preostale atmosfere, ker sistem pred-

Tabela 1: Pregled intenzivnosti termične obdelave, (stolpci 1-3), dosežene hitrosti začetnega razplinjevanja, (stolpec 4), čas od ločitve od črpalke, (stolpec 5), hitrosti razplinjevanja po času t_1 , (stolpec 6), čas, temperatura in F_0 segrevanja v VV, (stolpec 7), parcialni tlak vodika v celici po vakuumskem segrevanju, (stolpec 8), razmerje med izmerjeno vrednostjo hitrosti razplinjevanja in ROM, (stolpec 9).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
celica številka	t_0 h	t_{zg} °C	F_0	$q_{out} \cdot 10^{-14}$ mbar.l/s.cm ²	t_1 h	$q_{out} \cdot 10^{-14}$ mbar.l/s.cm ²	$t_2/T_{zg}F_0$ h/°C	$p \cdot 10^{-2}$ mbar	q/q_{ROM}
1	22	212±2	≅ 22	1	7900	0,6	150/16/52	4,4	5
2	17	205±2	≅ 12	2	8500	0,8	310/5/46	8,5	2,6
3	17	285±2	≅ 98	0.12	7000	0,07	310/5/46	0,6	1,9
4	20	200±2	≅ 13	1.3	5000	0,5	235/16/27	2,2	6,2
5*	16	220±2	≅ 16+14	0.63	3000	0,05	320/19/220	4,7	5,2
6*	18	215±2	≅ 18+14	0.5	3200	0,04	353/14/305	1,2	12
7	1.4	404±3	≅ 70	0.03	4000	0,03	300/4/30	>0,05	1,5

* pred črpanjem sta bili celici oksidirani na zraku za 14 F_0 .

hodno ni bil pregret. Pri drugih plinih pa je napaka znotraj 10%. V celici 7, ki je bila še med črpanjem segreta nad 70 Fo, deleža ni bilo mogoče določiti, a ni presegal 10^{-4} mbar. Primerjava med izmerjeno začetno vrednostjo in napovedjo ROM iz enačb (6) in (9) je izražena kot kvocient v stolpcu 9. Ujemanje je zadovoljivo znotraj istega reda velikosti, kar je mnogo boljši rezultat, kot ga daje DOM.

Primerjava spremembe sestave površine, ki lahko vpliva na K_L , je bila opravljena med segrevanjem vzorca iz iste pločevine, kot so bile izdelane celice, v UVV analitskih posodah za AES analizo /11/. Rezultati so potrdili domnevo, da se sestava spremeni že med nekajurnim segrevanjem na 250°C. Na površini se izloči ogljik, kar lahko vpliva na sproščanje CO in CO₂, saj sta poleg vodika znaten del preostale atmosfere v UVV in EVV. Za razlago njune prisotnosti navajajo v literaturi nepopolno čiščenje, naši rezultati pa kažejo, da se ogljik na površini izloči med vsakim segrevanjem UVV posode, njegova odstranitev pa ni preprosta.

4 Sklep

Med iskanjem odvisnosti med intenzivnostjo termične obdelave nerjavnega jekla (tip AISI 304 ali 316) in hitrostjo razplinjevanja pri sobni temperaturi, ki jo lahko pričakujemo po njem, se je izkazalo, da velja razmeroma enostaven model. Če obdržimo kot univerzalno merilo intenzivnosti Fo število, potem velja, da koncentracija po taki obdelavi pade na vrednost C^*/Fo . Za vrednost začetne koncentracije C^* smemo vzeti $C^* \approx 5 \cdot 10^{18}$ atomov H/cm³, kar pomeni, da je začetna hitrost razplinjevanja $q_{out}(294K) \approx 5 \cdot 10^{-12}$ mbar.l/cm²s. Pričakovane vrednosti q_{out} za različne Fo pa so: $q_{out}(10 \text{ Fo}, 294 \text{ K}) \approx 10^{-14}$ mbar.l/cm²s in $q_{out}(100 \text{ Fo}, 294 \text{ K}) \approx 10^{-16}$ mbar.l/cm²s. Ujemanje med ROM in meritvami je pri sedmih celicah zadovoljivo. Hitrost permeacije zračnega vodika pa je zaradi omejitve s površinsko reakcijo ravno tako nekaj redov veli-kosti nižja kot pri DOM.

Zahtevo za intenzivno obdelavo lahko najlažje realiziramo s primerno tanko in enakomerno debelo steno, ki še zagotavlja trdnost UVV in EVV sistema. Dodatna prednost je, da lahko intenzivna pregrevanja (do 100 Fo), kjer temperatura ne presega 450°C, izvedemo na zraku, zato odpade zahteva za vakuumsko žarjenje.

Z miniaturizacijo vakuumskih komponent, ki smo ji priča zadnje desetletje, ta zahteva glede na nedvomne prednosti (pocenitev), marsikje ne bo pomenila resne omejitve. Doseganje UVV ne bo več povezano z dragimi postopki predobdelave in dragih metod čiščenja. V zadnjem času je počasi v zavest vakuumistov vendarle prodrlo spoznanje, da je čiščenje v detergentu, ki mu sledi izdatno izpiranje, enakovredno dragim in ekološko spornim organskim kopelim, katerih sestavni del so bili do nedavna tudi klorirani ogljikovodiki.

Zahvala

Predstavljeni rezultati so nastali na projektu J2-9084, ki ga financira MZT.

5 Literatura

- /1/ P. Redhead: UHV and EHV v knjigi: J.M. Lafferty: Foundations of Vacuum Science and Technique, John Wiley&Sons, Inc., 1998
- /2/ Vacuum technology 2000, prodajni katalog firme Pfeiffer, 1999
- /3/ J. Gasperič: Ultra in ekstremni visoki vakuum, Vakuumist, 14/3, 1994, 10
- /4/ R.J. Elsey: Outgassing of vacuum materials - II, Vacuum, 25/8, 1975, 347
- /5/ D.M. Grant, D.L. Cummings, D.A. Blackburn: Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction, J. Nucl. Mater., 149, 1987, 180
- /6/ V. Nemanič, T. Bogataj: Outgassing of a thin wall stainless steel, Vacuum, 50, 3-4, 1998, 431
- /7/ B.C. Moore: Atmospheric permeation of austenitic stainless steel, J. Vac. Sci. Technol., A 16, 5, 1998, 3114
- /8/ J. Crank: The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975
- /9/ S.M. Myers, W.R. Wampler: Trapping and surface recombination of ion-implanted deuterium in stainless steel, J. Appl. Phys, 56, 6, 1984, 1561
- /10/ K. Jousten: Dependence of the outgassing rate of a "vacuum fired" 316LN SS chamber in bake out temperature: Vacuum, 49, 4, 1998, 359
- /11/ V. Nemanič, J. Kovač, B. Praček, M. Jenko, Dj. Mandrino: Študij pojavov na površini nerjavnega jekla pri termični obdelavi v vakuumu, KZT, v pripravi za tisk

OSNOVE LIOFILIZACIJE (III. del)

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

Basics of freeze drying (Part III)

ABSTRACT

In the third part of the article various techniques of freezing and drying are explained and apparatuses are briefly reviewed. Various procedure modes and equipment realizations for freeze-drying of biological materials are reviewed. Design of main complexes for experimental and industrial plants is described.

POVZETEK

V tretjem delu prispevka opisujemo različne tehnike zamrzovanja in sušenja. Podrobno predstavljamo različne izvedbe postopkov in naprav za sušenje bioloških snovi v zamrznjenem stanju. Opisana je konstrukcijska zasnova glavnih sklopov eksperimentalnih in industrijskih naprav.

1 Izvedbe naprav in oprema /2-6/

V prejšnji številki smo predstavili fizikalne osnove liofilizacije. Tokrat si bomo na kratko ogledali tehnične izvedbe dveh glavnih faz liofilizacije: zamrzovanja in sušenja s sublimacijo ledu. Shema liofilizatorja, ki omogoča vse variacije pri nastavljanju zamrzovalnih in sušilnih okoliščin, je prikazana na sliki 1. V drugem delu prispevka bomo opisali tudi različne metode, ki se uporabljajo za kontrolo procesov liofilizacije. Zadnji del prispevka pa je posvečen opisu postopkov sterilizacije naprav za liofilizacijo.

1.1 Zamrzovanje

Glede na mesto razlikujemo zamrzovanje v ločeni napravi ali v samem sušilniku. Ločeno je predvsem pri majhnih laboratorijskih napravah ali pa pri največjih za živilsko industrijo. Za farmacevtsko proizvodnjo pa je zamrzovanje navadno na istih ploščah kot potem sušenje. Glede na metodo pa imamo naslednje glavne možnosti: i) izparevalno zamrzovanje, ii) zamrzovanje v hladilni kopeli, iii) zamrzovanje na hlajenih ploščah. Delitev je možna tudi po metodi ustvarjanja mraza. Tu le omenimo termoelektrično hlajenje /1/, primerno za majhne in tanke vzorce tkiv. Pri improviziranih majhnih laboratorijskih napravah se lahko uporabljajo mešanice alkohola in suhega ledu, ki dajejo temperature v področju od -20 do -80°C. Podobno se uporablja potapljanje v tekoči dušik, je pa to energijsko potratna metoda in primerna le za majhne količine. Vsi drugi liofilizatorji, od laboratorijskih do industrijskih, pa uporabljajo kompresorske hladilne naprave. Le pri velikih industrijskih napravah (npr. za živilsko industrijo) uporabljajo tudi absorpcijske naprave na amoniak. Za naprej bomo upoštevali samo možnost kompresorskega hlajenja.

a) Zamrzovanje z izparitvijo

Zamrzovanje z izparitvijo dela vode iz tekoče raztopine pod vakuumom se uporablja za ampule, včasih tudi za

bučke z malo vsebine. Ko izpari okrog 20% vode, ostanek zamrzne zaradi odvzema izparilne toplote. Ta stopnja koncentracije raztopin pred zamrznitvijo navadno ni škodljiva za produkt. Da se tekočina ne bi penila in da bi dobila čim večjo površino, navadno izvajajo med zamrzovanjem zmerno centrifugiranje. V bučki, ki se vrti okrog svoje osi, se tekočina dvigne v tanko plast ob steni, kar je ugodno tudi za kasnejše sušenje. V skupini ampul, zataknenih v nosilni okvir, se tekočina dvigne na zunanjo stran v obliki klina, ki ima tudi večjo površino, centrifugalna sila pa zaduši mehurje in pene.

b) Zamrzovanje v kopeli

Zamrzovanje v kopeli ima to prednost, da je lahko dokaj hitro tudi za večje količine snovi. Za kopel je najprimernejši alkohol (včasih je primeren tudi aceton, kjer se zaradi majhne viskoznosti temperatura dobro izenačuje). Kopel se ohlaja s hladilnim agregatom, vanjo je potopljena kača njegovega izparilnika.

V kopeli zamrzujejo tekočine (npr. krvno plazmo) v večjih bučah oz. posebnih steklenicah. Med počasnim vrtenjem se drži steklenica zelo poševno, da zaradi težnosti tekočina obliva steno in na njej postopoma zamrzne v obliki lupine. Kadar je vrtenje hitro, pa je os steklenice navpična, tekočina se dvigne ob steni zaradi centrifugalne sile in zmrzne.

c) Zamrzovanje na ploščah

Zamrzovanje na ploščah, na katere postavljamo produkt, navadno v steklenicah, je najbolj razširjeno in v industrijskih napravah za farmacijo praktično edino uporabno. Plošče so praviloma hlajene s hladilno napravo in so lahko nameščene kar v sušilni komori. V tem primeru zamrznjenega produkta ni treba prenašati iz ene naprave v drugo. Na dobro hlajenih ploščah na temperaturo -50°C in pri debelini plasti produkta okrog 10 mm je mogoče doseči hitrosti ohlajanja največ 4°C/min. Pri liofilizaciji raztopin brez živih celic je zaželeno, da so kristalčki ledu (in kasneje pore) dovolj veliki in med seboj povezani, sicer so težave pri sušenju. Srednji premer kristalčkov takoj po zamrznitvi je v tesni zvezi s hitrostjo ohlajanja: medtem ko je npr. pri 3°C/min okrog 4 µm, je pri 30°C/min le še 1 µm.

Splošna težnja je, naj se občutljive biološke snovi, kot so npr. beljakovine, čim manj časa zadržujejo v fazi zamrzovanja, ko koncentracija elektrolitov v preostali tekočini narašča in povzroča denaturacijo velmolekul. Zato je zaželena čim hitrejša zamrznitev, kristalizacija pa se lahko dokonča ali preuredi že v zamrznjenem stanju. Pri hitri zamrznitvi ali v omejenih majhnih področjih materiala s celičasto strukturo se lahko podhlajena tekočina strdi v steklast led, ki je zelo neugoden za liofilizacijo, ker ne pušča por. Zato ga skušamo naknadno kristalizirati s termično obdelavo.

Zelo hitra in zelo globoka zamrznitev, s čim manjšimi kristali ali brez njih, je potrebna za mikroskopske preiskave tkiv in celic. V ta namen je navadno potreben tekoči dušik.

Tudi raztopine z živimi celicami, bakterijami in virusi je navadno treba hitro zamrzniti, da se celice ne mudijo

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

Temperatura kondenzacijske površine naj bi bila okrog 20°C nižja od tiste, pri kateri sublimira produkt, da se ustvari zadosten padec tlaka za transport pare od cone sublimacije skozi porozno suho snov, eventualno še skozi filter in vrat steklenice ali ampule in skozi vakuumski vod. Za kondenzacijsko površino velja, kot smo izvedeli, grobo pravilo, naj bo 2-krat večja od površine polic za produkt. Tako plast ledu ne bo nikoli debelejša od 10 mm, kar je nekako meja za zadostno odvajanje toplote skozi led.

Za odtajanje nabranega ledu imajo nekateri kondenzatorji vgrajen električni grelnik, v industriji pa pogosto odmrzujejo z vročo paro.

b) Količinske zahteve za kondenzator in črpalko

Kondenzator mora pobirati ogromen tok pare, ki ga mehanska črpalka zmerne velikosti ne zmore. Zato mora biti tudi vakuumski vod od sušilne komore do kondenzatorja primerno dimenzioniran, naprej od kondenzatorja do črpalke pa je lahko veliko ožji. Tako nastaja zastoj, ki daje pari čas, da večkrat zadene hladne površine kondenzatorja in se na njih kondenzira. Le nezaten delež pare gre naprej v črpalko. Na začetku sušenja je parni tok večji kot proti koncu. Za farmacevtske produkte računajo, da v prvi četrtini časa izpari pol šarže; iz živil, ki se včasih sušijo pri višjih tlakih od 1 mbar, lahko že v prvi uri izpari 1/4 do 1/3 mase. Če vzamemo polnjenje 4 kg ledu, lahko torej na začetku računamo s hitrostjo odparevanja do 1 kg/h. Vsak kg da pri tlaku 0,1 mbar in 0°C kar 12600 m³ pare, torej mora biti efektivna črpalna hitrost kondenzatorja 3500 l/s. Sam kondenzator sicer to zahtevo precej presega, saj ima več tisoč cm² kondenzacijske površine, vsak cm² pa ima lahko črpalno hitrost za paro od 5 do 10 l/s. Poskrbeti pa je treba tudi za dovolj širok dostop pare do kondenzatorja. Pri nizkih tlakih sušenja je bolje, da je kondenzacijska površina nameščena kar v sušilni komori, brez cevne povezave.

Za črpanje pare se praviloma uporabljajo kondenzatorji, ki jih hladijo z dvostopenjskimi kompresorskimi hladilnimi agregati na okrog -60°C ali nižje. Hladilne cevi v kondenzatorju so v vlogi izparilnika za freon; postavljene so horizontalno in naj imajo rebrasto površino, da se tudi debelejša plast ledu zadovoljivo ohlaja. Kondenzator je lahko nameščen kar v sušilni komori ob strani polic. Tako dosežemo veliko črpalno hitrost in zato krajši čas sušenja, vendar se rob polic preveč ohladi zaradi sevanja. Bolj priporočljive so dvokomorne naprave s kondenzatorjem v posebni komori. Le tako lahko uporabljamo barometrično metodo določanja temperature v zmrznjenem vzorcu in ugotavljamo tudi konec sušenja. Razen tega lahko odtajamo kondenzator med zamrzovanjem novega produkta.

Za reduciranje zračnega tlaka (na okrog desetino vrednosti, ki jo ima v komori para) je nujno potrebna mehanska črpalka. Njena kapaciteta se ravna po zahtevi, da je v 10 do 15 minutah sposobna izčrpati ves sistem od atmosfere do parnega tlaka, ker bi v daljšem času lahko prišlo do tajanja produkta. V poštev pridejo oljno tesnjenje dvostopenjske rotacijske črpalke, ki morajo imeti ventil za dodajanje zraka (»gas ballast«). Pri velikih napravah ali pri zahtevanem nižjem tlaku je potrebna pomoč dvorotorske črpalke (roots). Uporabljali so tudi večstopenjske parne ejektorje, ki lahko z zelo veliko črpalno hitrostjo nadomestijo tudi kondenzator, vendar

so energijsko neekonomični in porabijo veliko hladilne vode.

c) Potrebna hladilna moč za kondenzator

Kondenzator se hladi z direktnim vbrizgavanjem freona. Temperatura mora biti vsaj -50°C pri začetnem velikem parnem toku. Pa vzemimo, da imamo šaržo 4 kg in da na začetku izhaja parni tok 1 kg/h. Za zamrznitev 1 kg pare, za katero predpostavimo, da ima okrog 0°C, je treba odvesti sublimacijsko toploto, ki je vsota talilne (335 kJ) in izparilne toplote iz tekočega stanja (2243 kJ). Razen tega je treba nastali led še ohladiti do -50°C (105 kJ). To troje skupaj da hladilno moč 745 W. Če upoštevamo še izgube skozi izolirane stene kondenzatorja (okrog 0,5m²), kot smo to storili pri zamrzovalni komori, dobimo potrebno hladilno moč okrog 800 W pri -50°C. V kasnejši fazi sušenja parni tok precej upade, s tem pa tudi potrebna hladilna moč. Dani hladilni agregat bo lahko tedaj dosegel nižjo temperaturo kondenzacijske površine.

d) Sušilne komore

Najbolj preprosta sušilna komora so kar steklene buče ali ampule s produktom, ki jih po več naenkrat priključimo prek razcepne rogovile na sistem za črpanje. V tem primeru je sušilna komora kar vsaka steklenica zase. Steklenice (ali ampule) so izpostavljene sobnemu zraku in se od njega ogrevajo. Dodatnega ogrevanja ni in na hitrost sušenja ne moremo vplivati, do pregreteja pa tudi ne pride. Način je uporaben za manj zahtevne produkte, pri katerih se ni treba bati vsakega delnega taljenja evtektikov. Nekateri laboratorijske naprave imajo sušenje pod poveznikom iz akrilnega stekla. V tem primeru že vsebujejo plošče za produkt, ki se lahko kontrolirano električno ogrevajo, v boljšem primeru pa s tekočim grelnim in hladilnim medijem, katerega temperaturo uravnava poseben termostat (npr. v območju od -30 do +50°C). Omenimo še napravo s termoelektričnim hlajenjem in gretjem, ki je primerna za liofilizacijo manjših vzorcev bioloških tkiv. Posušene ampule je treba navadno zataliti z gorilnikom pod vakuumom ali v inertni atmosferi. V ta namen jim po potrebi naknadno zožijo vratove in jih priključijo na gumijaste nastavke sekundarnega sušilnika, da so potem dostopne za odtalitev. Stekleničke pod poveznikom pa lahko zapremo tako, da s primernim sistemom vanje vtisnemo zamaške.

Za farmacijo, zlasti za proizvodnjo, pridejo najbolj v poštev sušilne komore z votlimi ploščami, v notranjosti katerih kroži hladilni in ogrevalni medij. Nanje se postavljajo steklenice, skledice, ampule s produktom. Tu se odvije ves proces, vključno zamrzovanje. Temperaturo polic spreminjamo po programu, ki je primeren za dani produkt. Sistem mora biti skrbno konstruiran, kajti v farmacevtski industriji je lahko vrednost enega polnjenja večja od investicije v napravo. Zaradi zahtev po sterilnosti naj bodo komora in police iz nerjavnega jekla (iz posebnega razloga z dodatkom titana). Če se sterilizira s paro, mora komora zdržati ta nadtlak. Da se lahko steklenice zamašijo v komori s hidravliko, morajo biti tudi police dokaj močne, za lažje čiščenje pa morajo biti gladke.

Gretje je treba skrbno regulirati, da ostane produkt zmrznjen (temperaturo je treba držati npr. kakih 5°C pod točko taljenja). Po drugi strani je treba tlak pare vzdrževati na primerni višini, da je prenos toplote v produkt čim bolj ugoden. Le z natančno regulacijo

temperature plošč dosežemo neoporečno in hkrati čim hitrejše sušenje, torej primerno produktivnost. Ogrevanje se seveda mora prilagajati poteku sušenja, proti koncu mora biti veliko manjše kot na začetku.

Temperatura polic naj bo nastavljiva vsaj od -50 do $+80^{\circ}\text{C}$, razlike na ploščah pa naj ne presegajo $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Plošče imajo včasih vgrajena ločena tokokroga za hlajenje in gretje, veliko bolje pa je, če teče po prekatih v nerjavečih ploščah en sam medij, ki ga hladijo zunaj v protitočnem menjalniku ali ogrevajo s pretočnim grelcem. Kot medij se je najbolj obneslo silikonsko olje nizke viskoznosti. Hitrost hlajenja prilagodimo produktu – od $0,2$ do $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

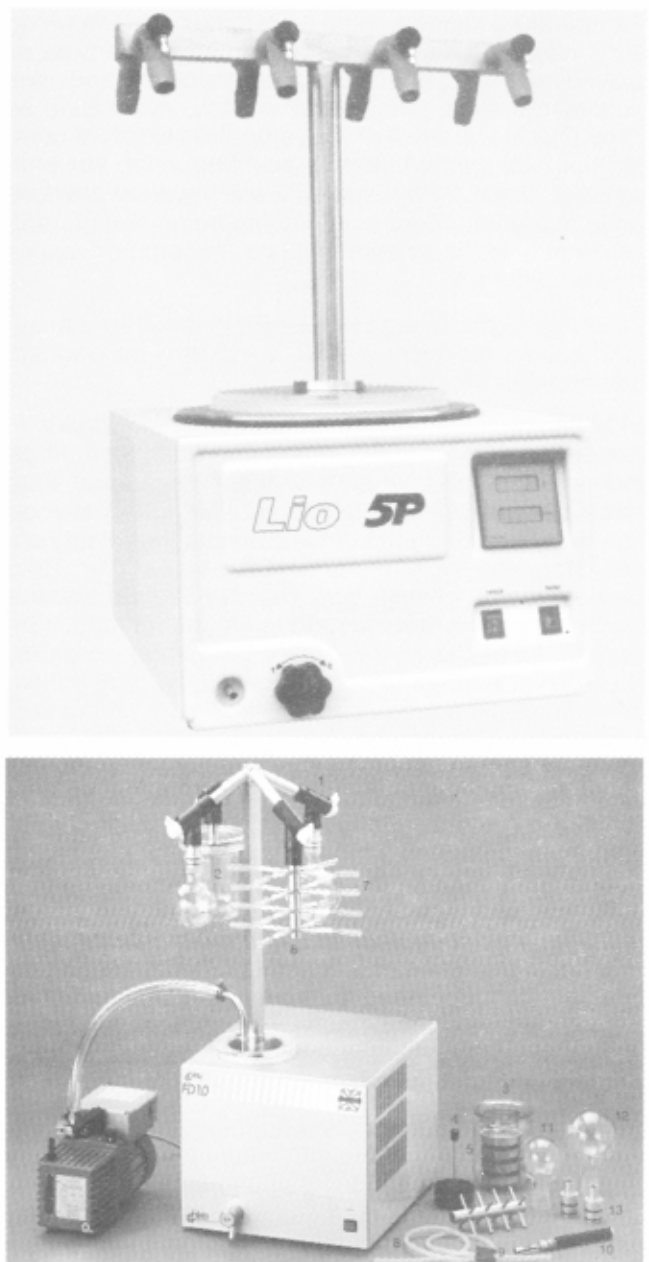
e) Zahteve pri sušenju

Produktu v komori je treba med sušenjem dovajati toploto, ki se porablja za sublimacijo. Ta toplota je enaka, kot smo jo izračunali pri kondenzatorju, le da jo je tam treba odvajati. Brez rezerve za izgube je za izparevanje $1\text{kg}/\text{h}$ (od ledu pri -40°C do pare pri 0°C) potrebna ogrevalna moč 740 W . Problem je, kako spraviti to toploto do sublimacijske cone v produktu, ne da bi ga prizadeli. Zamrznjen produkt namreč ne smemo nikjer segreti nad temperaturo začetnega taljenja. Eden od mehanizmov segrevanja je sevanje. Prevajanje toplote od plošč skozi plin je malenkostno pri tlakih pod $0,01\text{ mbar}$, pomembno pa postane pri tlaku okrog $0,5\text{ mbar}$. Če vzdržujemo tlak na primerni višji vrednosti, lahko čas glavnega sušenja skrajšamo za 30 do 50% . To lahko dosežemo na tri načine: s krmiljenjem priprtosti ventila proti kondenzatorju, s krmiljenjem temperature kondenzatorja, ali pa s kontroliranim vpuščanjem suhega zraka ali inertnega plina v komoro. Pri prvih dveh se parni tlak v komori poveča, še vedno pa ne doseže ravnovesnega za temperaturo sublimacije. S tem se nekoliko zmanjša Δp od sublimacijske fronte do površine produkta, in če bi ostalo pri tem, bi parni tok celo upadel. Pri konstantni temperaturi police pa se mora produkt segreti na višjo (še dopustno) temperaturo, in sicer sprva zaradi manjše porabe toplote za sublimacijo, dodatno pa zaradi večjega prevajanja toplote skozi paro pri višjem tlaku. S tem pa se izhajanje pare iz produkta poveča, tlak v komori se dodatno poveča in ko se doseže novo ravnotežje, je tudi iztok pare v kondenzator večji, kot je bil prvotno. Tlak v komori je pri tem še vedno pod ravnovesnim na fronti sublimacije, slednji pa mora ostati pod mejo, ki ustreza temperaturi začetnega taljenja.

1.3 Sekundarno sušenje

Ko led izgine in zato tlak znatno pade, moramo še več ur črpati za primerno desorpcijo vode iz produkta. Tlačna regulacija ne pride več v poštev, regulirati pa je treba temperaturo plošč (v splošnem od 30 do 60°C). Zelena vsebnost vlage se ravna po produktu in njegovi zahtevani dobi trajanja oz. uporabnosti. Za manjše zahteve zadošča kar črpanje prek kondenzatorja, če lahko dosežemo v njem vsaj -70°C . Ta je zdaj toplotno le malo obremenjen in lahko doseže svoj temperaturni ekstrem.

Za zelo suh produkt je potreben vakuum 10^{-3} mbar in trajanje črpanja 12 ur . Potrebna je že difuzijska črpalka, ker ima rotacijska premajhno črpalno hitrost. Za laboratorijske potrebe zadošča, da na sušilnik prigradimo



Slika 3: Laboratorijska izvedba liofilizatorja podjetja Kambič (zgoraj) in podjetja Heto (spodaj)

adsorpcijsko past, polnjeno s P_2O_5 (ki se zamenja) ali zeolitom (ki se da regenerirati pri 250°C ob prepihovanju s suhim zrakom). Zlasti prva snov je zmožna posrkati paro do zelo nizkega tlaka (reda 10^{-5} mbar). Tako past je treba priključiti med dva zaporna ventila – proti komori in proti črpalki. Med uporabo je treba past in skozi njo tudi komoro izčrpavati z mehansko črpalko, da zrak ne ovira transporta pare. Kondenzator je treba pri tem ločiti od komore, sicer bi bil v teh razmerah le vir pare.

2 Preiskovalne in kontrolne metode

Za študij vedenja produktov pri zamrzovanju so razvili metodo t.i. termične analize. Njen princip je, da s termoelementom natančno sledimo poteku temperature v vzorcu pri enakomernem ohlajanju in ponovnem

enakomernem dovajanju toplote. Na krivulji temperature v odvisnosti od časa, ki jo registrirajo, se pojavijo rahle nepravilnosti (konice) pri vsaki endo- ali eksotermni spremembi v vzorcu. Zaradi boljše občutljivosti merijo diferencialno, ugotavljajo torej le razlike termopetosti med študiranim in referenčnim vzorcem, postavljenim v identične razmere. Za ugotavljanje evtektičnega taljenja je bolj uporabna faza ponovnega ogrevanja. Za preučitev vpliva posameznih sestavin raztopine delajo diferencialne meritve z več primerjalnimi snovmi. S to metodo ugotavljajo tudi razne prekrizalizacije snovi, npr. transformacijo steklastega ledu. Tako je mogoče ugotoviti optimalne razmere za potek zamrzovanja, za t.i. termično obdelavo produkta. Lahko se izognemo številnim tipanjem in bolj ali manj neuspešnim poskusom liofilizacije. Za rutinsko uporabo pride bolj v poštev spremljanje električnih lastnosti produkta, zlasti upornosti. Možno pa je izkoristiti tudi dejstvo, da je dielektrična konstanta vode 81, ledu pa le 3 do 4 (v frekvenčnem področju, ki pride v poštev). Snov, pri kateri se spreminja temperatura, damo med plošči kondenzatorja in merimo kapacitivnost pri izbrani frekvenci.

Med metodami za ugotavljanje temperature evtektičnosti je merjenje električne upornosti ena najboljših. Ko tekočina zamrzuje, se ji upornost veča; zlasti strmo naraste, ko zmrznejo še zadnji kanali in s tem preneha prevajanje po ionih raztopine. Pri raztopini NaCl se to zgodi med -34 in -39°C , še nižje upornost le počasi narašča. Krivulje upornosti pri ohlajanju niso vedno ponovljive, motijo pojavi podhladitve ali npr. amorfna zamrznitev. Pri ogrevanju pa nastopi strm padec upornosti omenjene raztopine šele okrog -21°C , kar je ravno evtektična temperatura. Ta pojav je ponovljiv in je znak za začetno taljenje. Pri sestavljenih raztopinah sicer ni jasno definirane evtektične točke, vendar krivulja pri ponovnem ogrevanju preparata kaže področje, v katerem se strjena preostala koncentrirana raztopina (pogosto v amorfnem stanju) postopno tali, komponenta za komponento. Na krivulji se tudi opazi, kadar pride do rekristalizacije. Z zelo občutljivo napravo se tudi dokaže, da malo preostale tekočine navadno še ostane, strdi se šele pri zelo nizki temperaturi. Tako lahko dobimo z merjenjem upornosti važne informacije o vedenju preparata pri zamrzovanju in sušenju in imamo možnost spremljanja njegovega stanja med procesom. Električno dobljen podatek o stanju preparata se celo lahko uporabi za avtomatsko krmiljenje procesa.

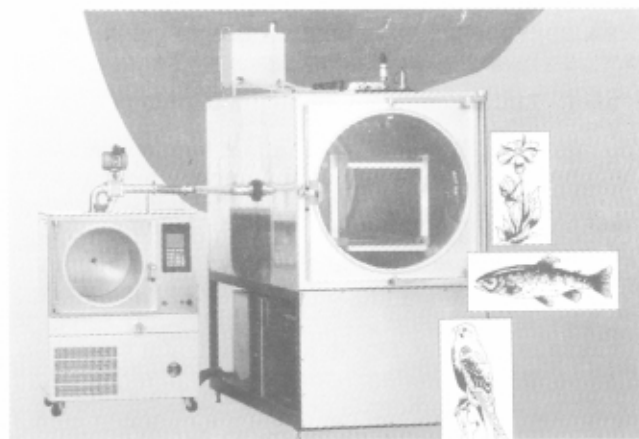
Na tej osnovi so razvili pri podjetju Leybold-Heraeus t.i. evtektični monitor, ki ga že dolgo prodajajo. Naprava ima merilno sondo z elektrodama (za izmenično napetost) in platinski uporovni termometer (električno izoliran), ki ju je treba vstaviti v vzorec. Za preiskovalne namene je treba imeti zraven še majhno zmrzovalno napravo za hlajenje in ogrevanje po določenem programu.

Merilno celico je mogoče vstaviti tudi v komoro liofilizatorja in spremljati produkt med procesom: sprva upornost zmeroma upada zaradi ogrevanja, po umikanju sublimacijske fronte pa narašča in je pri povsem suhem produktu zelo velika. Tako imamo lahko stalno kontrolo, da ne pride do taljenja. Možno je tudi, da s spremljanjem stanja v reprezentativnem vzorcu produkta krmilimo proces. Ogrevanje se tedaj avtomatsko

prilagaja, da vzdržuje upornost konstantno ali da sledi vnaprej izbrani krivulji.

Za študijske namene obstaja še drug monitor, opremljen z mikroskopom, s katerim direktno opazujejo formiranje kristalov v vzorcu. Ta se ohlaja v kontroliranih razmerah, ki jih omogoča oprema samega monitorja. Vzorec je v vakuumu, med objektiv in krovno steklo pa pihajo dušik, da ne pride do kondenzacije. Območje je od -100 do $+100^{\circ}\text{C}$, hitrost hlajenja ali gretja od 1 do 25°C/min . Na razpolago je tudi kamera.

Če polnjenje liofilizatorja ni homogeno in ni mogoče najti reprezentativnega vzorca, je bolj primerna kontrola na osnovi merjenja ravnotežnega tlaka vodne pare. V ta namen je treba za kratek čas izolirati komoro od črpanja, da tlak naraste do nasičene vrednosti pri temperaturi površine sublimacije. Tako zelo hitro dobimo povprečno temperaturo sublimacije, pri čemer zajamemo ves produkt, zlasti najtoplejše zamrznjene dele.



Slika 4: Liofilizator za konzervatorske namene, ki so ga izdelali v podjetju Heto

To, t.i. barometrično metodo ugotavljanja temperature je patentiralo podjetje Leybold-Heraeus. Med sušenjem je zaradi črpanja parni tlak v komori vedno nižji od nasičenega. Če pa komoro ločimo od kondenzatorja s posebnim ventilom, ki se hitro zapira, se tlak že po nekaj sekundah približa ravnotežnemu. Ugotavljamo ga z vakuummetrom (na toplotno prevodnost) in je merilo za sublimacijsko temperaturo. Pri tem mora biti netesnost komore zanemarljiva. Meritev je mogoče v določenih presledkih avtomatično ponavljati, vmes pa se produkt praktično nemoteno suši. Kolikor je ugotovljena temperatura višja ali nižja od želene, se gretje avtomatsko popravi. To najbolj zanesljivo in natančno metodo spremljanja sušenja uporablja omenjeno podjetje pri večini svojih liofilizatorjev.

Ko je sublimacija pri kraju, se porast tlaka močno zmanjša. Tako nam da metoda merjenja porasta tlaka tudi signal, da je glavno sušenje končano. Pri sekundarnem sušenju seveda ne moremo na tej osnovi ugo-

tavljati temperature vzorca, pač pa lahko približno ugotovimo ravnotežni tlak pare nad osušenim preparatom. Za to je treba ločiti črpalko za nekaj minut. Če poznamo desorpcijsko izotermo vzorca, lahko s tem tudi približno določimo vsebnost preostale vlage.

Druga metoda za določanje vlage med samim sekundarnim sušenjem je merjenje rosišča, vendar je treba poznati izoterme za razne produkte. Nadaljnje metode zahtevajo poseg v proces in vzorec. Tako npr. lahko vzorec tehtamo prvič in še po dodatnem sušenju v eksikatorju s P_2O_5 ali molekularnim sitom, morda pri zvišani temperaturi.

Objektivna metoda za določanje vsebnosti vode je Karl-Fischerjeva. Temelji na reakciji joda in SO_2 , ki sta raztopljena v brezvodnem mediju iz piridina in metanola. Če pride zraven nekaj vode, jod oksidira SO_2 v SO_3 , sam pa se reducira v brezbarven jodovodik HJ.

Piridin ima nalogo, da prej raztaplja SO_2 , nato pa kemično veže nastajajočo kislino HJ in tako omogoča napredovanje reakcije. Metanol je topilo za jod, kasneje pa tvori ester žveplene kisline. Če pri preiskavi postopno dodajamo vzorec (ob stalnem mešanju), preide rjava barva joda pri končani titraciji v rumeno. Razvita je tudi električna metoda ugotavljanja titracijske točke, ki je bolj natančna, kot je opazovanje barve.

3 Sterilizacija naprav za liofilizacijo /7/

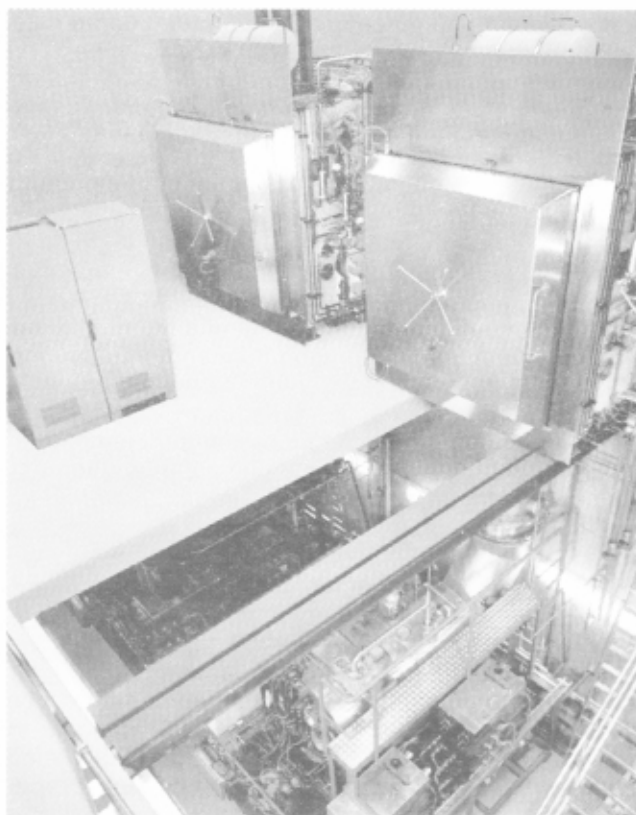
Po daljši uporabi pride v poštev umivanje naprave z antiseptičnimi sredstvi. Zato mora konstrukcija omogočati dostop do vseh notranjih delov komore. Bolj pogosto pa je potrebna hitra in preprosta sterilizacija naprave s kondenzatorjem in povezovalnim vodom vred. To se pri industrijskih napravah navadno izvaja z nasičeno paro pri temperaturi okrog $126^{\circ}C$, ki ji ustreza tlak 2,5 bar. Dokler je kondenzator še hladen, je treba izčrpati sistem do okrog 0,5 mbar. Nato vpustimo paro v komoro (s posebej zavarovanimi vrati) in kondenzator, ki ga na ta način hkrati odtajamo. Kondenzat odteka skozi nepovratni ventil, ki se odpre šele, ko nastane v sistemu nadtlak. Za tem je treba sistem osušiti s črpanjem npr. s črpalko na vodni obroč. Končno je treba pred vložitvijo novega produkta komoro ohladiti, zato morajo biti njene stene in vrata v tem primeru opremljene s hladilnimi kačami.

Manjši liofilizatorji pa niso grajeni za nadtlavno paro, zato je treba uporabiti drugačen način sterilizacije. Metoda mora v velikem deležu uničiti tudi spore mikrobov, ki so najbolj odporne. Suha vročina ni posebno učinkovita: pri $150^{\circ}C$ je treba vse(!) dele držati vsaj 2 uri, kar ni preprosto. Najbolj primerna je t.i. plinska sterilizacija, ki sicer tudi zahteva določeno vlago, vendar znatno nižje temperature in ne nadtlaka. Cenena metoda je še obsevanje z UV svetlobo (254 nm) iz nizkotlačnih Hg-razelektrivnih cevi /8/, vendar pride v poštev bolj za delovni prostor kot za notranjost naprav. Doza 5 mJ/cm^2 je navadno zadostna, da se 90% bakterij ne more več razmnoževati.

Pri plinski sterilizaciji se uporabljajo kemikalije v obliki plinov in par. Večinoma so toksične, včasih vnetljive, utegnejo povzročati korozijo. Naštejmo jih po vrstnem redu po pogostosti v splošni uporabi, npr. v bolnišnicah, za sterilizacijo hrane ipd.: etilenoksid, propilenoksid, formaldehid, metilbromid, beta-propiolakton.

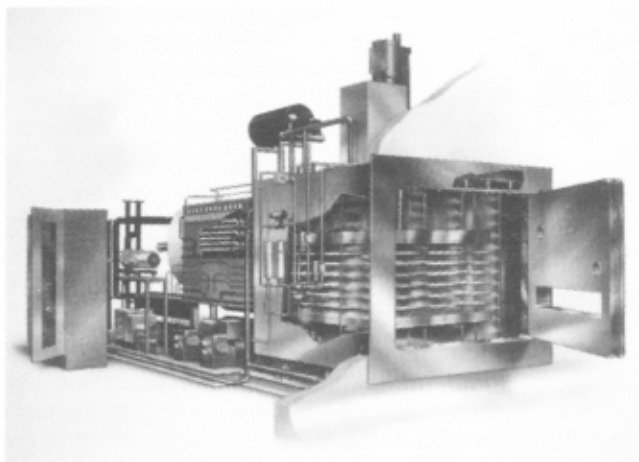
Etilenoksid (C_2H_4O) ima vrelišče $10^{\circ}C$, v zraku se vname v širokih mejah od 3,6 do 60 vol.% in zato zahteva razredčenje npr. s CO_2 . Je dokaj strupen – največja koncentracija v zraku (za dihanje) je 50 ppm. Za sterilizacijo uporabljajo koncentracije od 400 do 1000 mg/l, vendar je potrebna še prisotnost vodne pare, in to relativna vlažnost med 25 do 50%. Pri koncentraciji 40 vol.% v vlažni atmosferi je po nekih podatkih potreben čas za sterilizacijo pri $65^{\circ}C$ dobrih 20 min, pri $98^{\circ}C$ pa že pod 1 min. Nato se plin zlahka odstrani s pretokom pare ali evakuiranjem. Ne razjeda kovin, ne kvari tesnil.

Propilenoksid (C_3H_6O): vrelišče $34^{\circ}C$, vnetljivost med 2,1 in 21,5 vol.%. Za varno uporabo ni vedno nujno razredčenje. Za sterilizacijo se vzame 800 do 2000 mg/l, potrebna vlažnost je med 25 in 50%. Je manj toksičen (dopustna koncentracija 150 ppm), a tudi manj baktericiden; tudi ne povzroča korozije.



Slika 5: Industrijska naprava za liofilizacijo LYOVAC GT 500-D podjetja AMSCO Finn-Aqua

Formaldehid (CH_2O): vrelišče $-21^{\circ}C$, toda v obliki formalina (38% vodna raztopina) pri $90^{\circ}C$. Meje vnetljivosti v zraku: 7 do 73 vol.%, toda nevarnost se zmanjša z velikim procentom vode, ki je navadno prisotna. Za sterilizacijo se navadno vzame le 3 do 10 mg na liter volumna, potrebna pa je visoka vlažnost (čez 75%). Je močno baktericiden, učinkovitost narašča s temperaturo. Je zelo toksičen (največ 5 ppm), vendar ga je po vonju lahko odkriti. Napada medenino, nad $40^{\circ}C$ tudi Al in jeklo, medtem ko sta Cu in nerjaveče jeklo odporna. Rahlo napada tesnilne gume, razen silikonskega kavčuka in vitona. Toda v prisotnosti vlage nastaja iz njega mravljična kislina, ki nekoliko napada tudi nerjavno jeklo (ne pa Cu in viton).



Slika 6: Shema industrijske naprave za liofilizacijo podjetja BOC Edwards Calumatic

Metilbromid (CH_3Br) ima vrelišče pri $4,6^\circ\text{C}$ in praktično ni vnetljiv. Ni učinkovit sterilizant, potrebno je okrog 3500 mg/l in zmerna vlažnost.

Beta-propiolakton ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$): kot brezbarvna tekočina vre pri 163°C in ni nevarnosti, da bi se vnel pri sobni temperaturi. Za sterilizacijo je treba 2 do 5 mg/l in vlažnost nad 75%. Je zelo močno baktericiden; za kompletno uničenje spor je potrebno okrog 40 min pri 27°C in 5 min pri 50°C ob zadostni relativni vlažnosti. Je malo toksičen pa še jedek vonj ima. Tekoč napada medenino, Cu in navadne tesnilne gume; varni so Al, nerjavno jeklo in plastične snovi.

Iz tega pregleda je že jasno, da je za naš namen najprimernejši beta-propiolakton. Priporočljivo je najprej segreti stene komore z vročim zrakom ali še bolje z nizkotlačno paro, dokler ne dosežemo potrebne temperature in vlažnosti. Nato dodamo določeno količino BPL z izparitvijo ali razpršitvijo. Po nekaterih meritvah je BPL okrog 25-krat bolj baktericiden kot formaldehid, 4000-krat bolj kot etilenoksid in 50000-krat bolj kot metilbromid. Ni pa za naprave z vgrajenimi Cu-kačami in neoprenskimi tesnili. Vse naj bo iz nerjavnega jekla, tesnila pa iz vitona. Če imamo v kondenzatorju Cu-kačo, je treba odčrpavati sterilizant po obvodu in skozi past z aktivnim ogljem, ki je pred črpalko. Ni pa težav, če imamo kondenzatorjevo kačo iz nerjavnega jekla: po opravljeni sterilizaciji lahko BPL in vodno paro zamrznemo in kasneje kondenzator normalno odtalimo z vodo, da raztopljeni BPL odteče v kanal.

Etilenoksid za farmacijo ni zanimiv, ker zahteva komplicirane varnostne ukrepe. Bolj na široko se uporablja formaldehid, tudi za sterilizacijo liofilizatorjev. Paro do-

bivajo iz formalina v posodi z vodnim plaščem, ki ga električno ogrevajo z vgrajenim potopnim grelcem (na vsaj 40°C in 30 min v zaprti komori). Zraven je koristno imeti še higrometer. Pare potem pustijo učinkovati 12 ur pri sobni temperaturi. Največji problem pa je nastajanje mravljinčne kisline, ki bi kontaminirala olje v črpalki in povzročila v njej korozijo. Zato je pred črpalko obvezna past z aktivnim ogljem.

Seveda pa periodična sterilizacija naprave sama po sebi še ni dovolj, temveč je treba tudi preprečiti inficiranje produkta med polnjenjem in praznjenjem naprave. Tu poudarimo le pomen vgradnje filtra proti bakterijam na ventil, skozi katerega vpuščamo v komoro plin do atmosferskega tlaka. Tak filter iz impregniranih celuloznih vlaken lahko zadrži celo vse viruse. Periodično ga steriliziramo v avtoklavu.

4 Sklep

Medtem ko je lahko liofilizator za laboratorij zelo preprost, pa mora biti proces v proizvodnji avtomatsko krmiljen in biti reproducibilen. Vsi agregati morajo biti varovani pred možnimi motnjami in tudi napakami pri ravnanju. Že malo večje pilotne naprave zahtevajo regulacijo temperature plošč z ročnim vodenjem temperature ali s programatorjem, ki mu nastavimo podatke. Poleg tega je zaželen elektronska regulacija tlaka v komori, ki ga vzdržujemo na optimalni vrednosti (v odvisnosti od produkta), da dosežemo krajši čas sušenja. Važna je tudi registracija vseh pomembnih parametrov za proces.

V največji meri se da ves proces avtomatsko nadzirati in krmiliti z računalnikom. V spomin se vloži program za produkt ali se le vstavijo parametri, odvisni od produkta (temperature, tlaki, časi), in potem naprava popolnoma sama vodi liofilizacijo in jo sproti optimira na osnovi merjenih podatkov. Tudi metoda porasta tlaka se avtomatsko izvaja, pri čemer ima ugotovljeni tlak prednost pri regulaciji gretja plošč pred temperaturnim programom. Prav tako je mogoče avtomatizirati druge spremljevalne operacije (vpust zaščitnega plina, zapiranje steklenic, izklop naprav, odvajanje kondenzatorja, sterilizacija ipd).

5 Literatura

- /1/ J. Gasperič, Vakuumist, 19, 1, 1999, 30-31
- /2/ M. Heldner, Vakuum in Forsch. und Praxis, 4, 1997, 281-288
- /3/ J.M. Flink, H. Knudsen, An introduction to freeze drying, Heto LabEquipment A/S, Birkerød, 1983
- /4/ Brošura podjetja Leybold
- /5/ Brošura podjetja Edwards
- /6/ Brošura podjetja Heto
- /7/ E.W. Malpas, The sterilization of freeze drying equipment, Vacuum, 17, 1967, 639
- /8/ M. Pribošek, Vakuumist, 11, 2/3, 1991, 20-24

PLAZEMSKO INŽENIRSTVO POVRŠIN

Peter Panjan, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Plasma Surface Engineering

ABSTRACT

The use of plasma surface engineering in industrial applications is rapidly increasing. In many cases they provide new, environmentally compatible solutions for old problems. The different plasma surface technologies can be divided into six groups: plasma diffusion, plasma assisted chemical vapour deposition, physical vapour deposition, ion implantation, plasma polymerization and plasma etching. In this paper some most important examples of plasma surface engineering applications are presented.

POVZETEK

Uporaba plazemskih površinskih tehnologij v sodobni industriji strmo narašča. V številnih primerih prinašajo nove, okolju prijazne rešitve za stare probleme. Različne plazemske tehnologije lahko razdelimo v šest skupin: plazemsko difuzijo, kemijsko nanašanje iz parne faze v plazmi, fizikalno (vakuumsko) nanašanje iz parne faze, ionsko implantacijo, plazemsko polimerizacijo in plazemsko jedkanje. V prispevku so opisani nekateri najbolj pomembni primeri uporabe plazemskih površinskih tehnologij.

1 Uvod

Površine trdnih snovi so že dolgo časa predmet znanstvenih raziskovanj. Šele v zadnjih desetletjih pa so pridobile tudi velik tehnološki pomen. Površina je tista, ki predmet povezuje z zunanjim svetom, zato njene lastnosti odločilno vplivajo na tehnično uporabnost izbranega materiala. Spreminjanje lastnosti površine materiala trdne snovi z namenom, da se izboljšajo njegove tehnične lastnosti, imenujemo inženirstvo površin. Lastnosti površine lahko spremenimo bodisi tako, da spremenimo njeno sestavo in strukturo, ali pa tako, da na površino nanese plast drugega materi-

ala. Z modifikacijo površine materialov poskušamo npr. izboljšati odpornost proti obrabi, povečati korozijsko obstojnost, zmanjšati trenje, izboljšati spajkljivost, spremeniti električno prevodnost ali lomni količnik, izboljšati omočljivost, vplivati na biokompatibilnost materialov za implante ali izboljšati katalitične lastnosti površine.

O industrijski uporabi plazemskih površinskih tehnologij smo že pisali v eni od prejšnjih števil Vakuuma /1/. V tem prispevku opisujemo nekatere nove primere uporabe. Hkrati podajamo tudi ekonomski in ekološki vidik omenjenih tehnologij.

2 Osnove plazemskega inženirstva površin

Za začetek inženirstva površin lahko štejemo kemotermično obdelavo kovin, ki jo poznamo že več tisočletij. V prvi polovici prejšnjega stoletja so se pojavili prvi postopki elektrokemijskega nanašanja tankih plasti. Klasični postopki inženirstva površin so še difuzijski postopki (cementiranje, nitriranje) in kemijski postopki (fosfatiranje, bruniranje). Do pravega razcveta inženirstva površin pa je prišlo šele v zadnjih desetletjih, ko so se pojavili: plazemska difuzija (nitriranje, cementiranje, nitrocementiranje), kemijski postopki nanašanja tankih plasti iz parne faze (CVD), fizikalni (vakuumski) postopki (PVD) nanašanja tankih plasti, kemijski postopki nanašanja tankih plasti iz parne faze v plazmi (PACVD), ionska in plazemska implantacije ionov, modifikacije površin z laserjem ali elektronskim curkom itd.

Če primerjamo plazemske postopke inženirstva površin s tradicionalnimi, ugotovimo, da ima vsak od

Tabela 1 Uporabnost postopkov površinskega inženirstva s tehnološkega, ekološkega in ekonomskega vidika.

	Onesnaževanje	Temperatura	Adhezija	Investicija v opremo	Variabilni stroški ¹	Profitabilnost ²
Nitriranje						
Nitriranje v solnih kopelih	-	-	+	30	200	100
Plinsko nitriranje	+	-	+	80	120	100
Plazemsko nitriranje	+	+	+	100	100	100
Ionska implantacija	+	+	+	500	100	100
Nanos prevlek						
Elektrokem. nanos	+	+	-	30	200	100
CVD	—	—	+	100	150	300
PVD	+	+	+	400	300	500
PACVD	+	+	+	200	150	500

- slaba stran postopka; + dobra stran postopka; ekonomski parametri so podani v indeksih

¹ Variabilni stroški so materialni stroški, energija in stroški operaterja

² Indeks profitabilnosti je izračun glede na povečanje obstojnosti in kvalitete izdelka

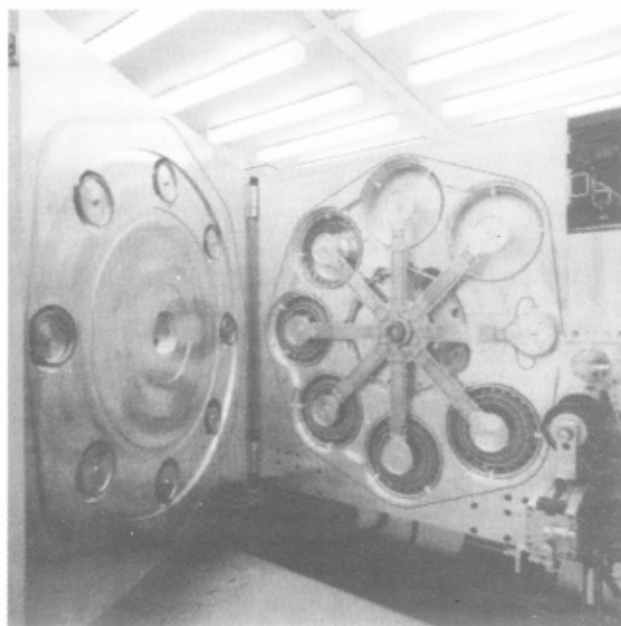
njih svoje prednosti in slabosti /2/. Tako so npr. nitriranje v solnih kopelih in elektrokemijski postopki nanašanja zaščitnih in funkcionalnih prevlek z ekološkega vidika nesprejemljivi, medtem ko so plazemski postopki oplemenitenja površin praktično neoporečni /3/. Po drugi strani pa pri tehnologijah oplemenitenja površin, ki temeljijo na difuzijskih postopkih, nimamo težav z oprijemljivostjo, pri zaščiti s PVD-prevlekami pa so težave z adhezijo pogostejše. Pri uporabi nekaterih od naštetih postopkov (nitriranje v solni kopeli, plinsko nitriranje, CVD) smo omejeni tudi z visoko delovno temperaturo, ki lahko povzroči degradacijo mehanskih lastnosti podlage. **Ekonomska analiza** naštetih postopkov pokaže, da je strošek investicije v opremo za plazemske postopke inženirstva površin veliko večji kot za tradicionalne. Tudi materialni stroški ter stroški energije in delovne sile so nekoliko višji. Ne glede na to, pa je indeks profitabilnosti plazemskih tehnologij zaradi bistveno večje učinkovitosti nekajkrat večji od indeksa tradicionalnih postopkov.

Večina sodobnih postopkov obdelave površin poteka v vakuumu, pri nizki temperaturi podlag in v plazmi. Reakcijski medij so plini in pare izbranih materialov. Ker se v plazmi nahajajo visokoenergijski delci (prosti radikali, nevtralni delci, ioni in elektroni), ki spodbujajo in omogočijo kemijske reakcije pri nizki temperaturi podlag, ponuja plazma številne možnosti za sintezo novih materialov. Področja uporabe plazemskega inženirstva površin so zelo različna. *Plazemska difuzija* se uporablja za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo in korozijo. *Kemijsko nanašanje iz parne faze* v plazmi (PACVD) se uporablja v mikroelektroniki ter za nanos keramičnih zaščitnih prevlek na orodja in strojne dele. *Vakuumske (PVD) postopki* se uporabljajo za nanos keramičnih trdih zaščitnih prevlek na orodja in strojne dele, za pripravo optičnih in dekorativnih prevlek in tankih plasti za mikroelektronska vezja. *Plazemska polimerizacija* se uporablja v optiki in za nanos difuzijskih zapornih prevlek na folije za pakiranje. S *plazemskim jedkanjem* izdelujemo mikroelektronska vezja in čistimo kovinske površine. Plazma se uporablja tudi za aktivacijo površine plastike pred nanosom tankih plasti, lepljenjem ali tiskanjem, za obdelavo sintetičnih tkanin, volne in svile pred barvanjem, za predelavo odpadkov ter za sterilizacijo kovinskih delov in drugih materialov, ki se uporabljajo v medicini (npr. za implantate).

3 Primeri uporabe plazemskih površinskih tehnologij /4,5/

Uporaba postopkov inženirstva površin je v razvitih državah sveta vezana predvsem na avtomobilsko, letalsko, vesoljsko, elektro in (mikro)elektronsko industrijo ter industrijo optičnih naprav. Na področju inženirskih prevlek prevladujejo še naprej tradicionalni postopki nanašanja (npr. elektrokemijski). Vse pogostejše pa se uporabljajo postopki, ki temeljijo na uporabi hladne plazme.

Eno pomembnejših področij uporabe plazemskih površinskih tehnologij je proizvodnja **trdih diskov** (slika 1). Samo v letu 1999 bodo izdelali približno 5 milijard trdih diskov. Vrednost proizvodnje le-teh se ocenjuje na več milijard dolarjev. Osnova trdega diska je 20-60 nm debela tanka plast kobaltove zlitine z visoko koercitivnostjo (okrog 2500 Oerstedov), ki jo nanašajo s planarnim magnetronskim naprševanjem.



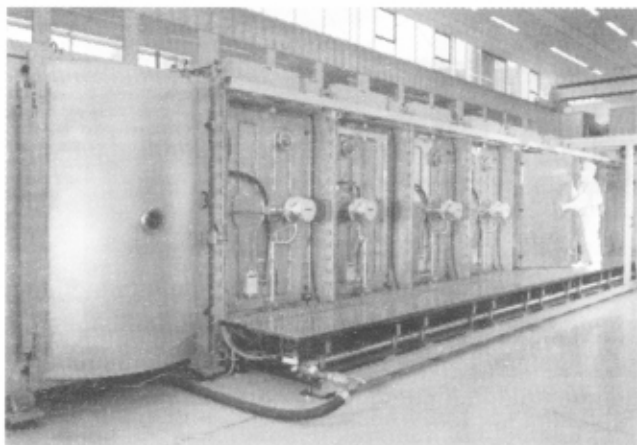
Slika 1. Balzers-Leyboldova naprava CIRCULUS M12 za nanašanje magnetnih tankih plasti na trde diske /4/

S plazemskim postopkom se nanašajo tudi diamantu podobne prevleke, ki ščitijo površino diska pred poškodbami. Ker je od debeline diamantne prevleke odvisna gostota spominskih elementov, poskušajo pripraviti čim tanjše zaščitne plasti. Veliko obetajo tudi nekatere nove vrste prevlek. Tako bosta mogoče ogljikov nitrid ali titanov diborid že kmalu zamenjala amorfni diamant. Še boljše nadomestilo bi bila dvo-funkcionalna plast, ki bi bila hkrati obrabno odporna in magnetna.

Velik ekonomski pomen ima tudi proizvodnja **optičnih pomnilnikov** (CD-jev). Obseg letne proizvodnje, ki raste eksponentno, se ocenjuje na več kot 20 milijard dolarjev. Osnova CD-plošče je tanka plast aluminija ali zlata, ki jo na podlago iz polimera nanesejo s planarnim magnetronom. V primeru t.i. DVD (Digital Video Disc)-plošč, je struktura tankih plasti bolj zapletena. Razvoj na tem področju je zelo intenziven, zato se tehnološki postopek izdelave diskov spremeni na vsaki dve leti. V sodobnem »in-line« sistem, kjer hkrati poteka brizganje plastike, nanašanje tanke odbojne in zaščitne plasti, izdelajo do 20000 CD-jev na dan. Vrednost letne proizvodnje naprav za izdelovanje CD-jev pa je več kot 160 milijonov dolarjev.

Zelo obetavno tržišče so tudi **ravni zasloni** (slika 2). Vrednost letne proizvodnje je približno 40 milijard dolarjev. Ravni zasloni so narejeni iz večplastne strukture, ki je sestavljena iz prepustne električno prevodne plasti indij-kositer oksida (ITO), SiO₂-zaporne plasti, kovinske plasti za povezave, plasti črnega kroma (CrNO), Si₃N₄ in α -silicija.

Plazemske površinske tehnologije so nepogrešljive v **polprevodniški** industriji. Vrednost letne proizvodnje mikroelektronskih vezij je več kot 150 milijard dolarjev in se podvoji na vsakih 5 let. Tudi v tem primeru je planarni magnetron osnova za pripravo metalizacijskih in drugih plasti, ki jih potrebujemo pri izdelavi mikro-



Slika 2. Balzers-Leyboldova naprava
NEW ARISTO 1200 za nanašanje tankih plasti
na ravne zaslone /4/

elektronskega vezja. Z enakim postopkom nanašamo tudi tanke plasti na senzorje, upore, kondenzatorje, glave termičnih tiskalnikov itd.

Tankoplastne tehnologije so že več desetletij osnova **optike in optoelektronike**. Vrednost proizvodnje tankih plasti na tem področju je približno 500 milijonov dolarjev. Za pripravo optičnih tankih plasti se uporablja ionsko prekrivanje (ion plating) in nanašanje tankih plasti z ionskim curkom. Oba postopka omogočata nanos zelo stabilnih tankih plasti z veliko gostoto.

V zadnjem desetletju poteka intenziven razvoj funkcionalnih prevlek za **arhitekturna stekla** /6/. Elektrokromne prevleke zmanjšajo izgube toplote skozi steklo (pozimi) oz. preprečijo prenos toplote v prostor (poleti). S takšnimi prevlekami lahko prihranimo 1000-krat več energije, kot jo porabimo za njihovo izdelavo. V Evropi je obseg letne proizvodnje arhitekturnih stekel, prekritih z elektrokromnimi plastmi, približno 40 milijonov m². Sodobni naprševalni sistemi omogočajo nanos prevlek na steklene podlage dimenzij do 3,1 x 6 m. Zmogljivost takšne naprave je 8 milijonov m² prevlek na leto. Kapacitete obstoječih naprav na svetu pa so približno 120 milijonov m² prevlek.

Eno od pomembnejših področij uporabe plazemskega inženirstva površin je **zaščita orodij in strojnih delov** pred obrabo in korozijo. Vrednost svetovne proizvodnje trdih zaščitnih prevlek je približno 850 milijonov dolarjev. Trde prevleke nanašamo z ionskim prekrivanjem ali naparevanjem s katodnim lokom.

V svetu poteka intenziven razvoj novih, bolj univerzalnih trdih zaščitnih prevlek v obliki **večkomponentnih, kompozitnih materialov** v enojnih plasteh ali **večplastnih strukturah oz. superstrukturah** /7/. Raziskovalci poskušajo kombinirati tudi različne postopke zaščite površin hkrati (npr. plazemsko nitiranje in nanos PVD zaščitne prevleke - **duplex postopek**).

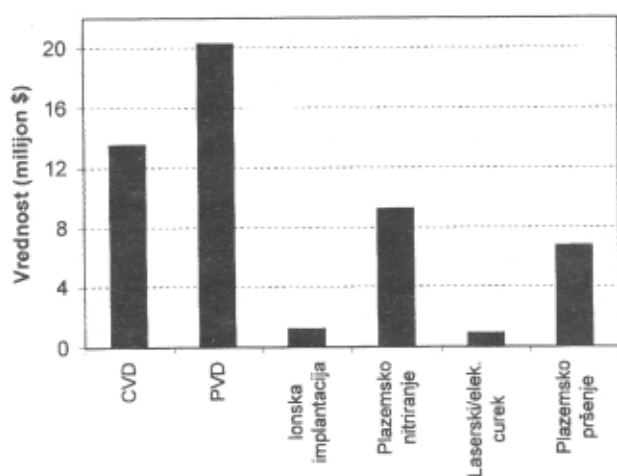
Veliko laboratorijev raziskuje **visokotemperaturne zaščitne prevleke** (npr. za orodja za tlačno litje aluminijevih zlitin), prevleke, ki bi omogočile obdelavo materialov **brez hladilnih in mazalnih sredstev** (to so vodne emulzije mineralnih olj), ki so ekološko nevarne in zdravju škodljive /8/. Poraba takšnih sredstev je zelo velika. V Nemčiji npr. ocenjujejo, da jih porabijo okrog milijon ton na leto. Najobetavnejša je visokotemperaturna trda prevleka TiAlN, ki omogoča obdelavo brez hlajenja in mazanja. TiAlN-prevleka je zelo trda, slabo prevaja toploto (orodja se manj segrejejo) in je oksidacijsko zelo obstojna. Zelo intenziven je tudi razvoj **samomazivnih zaščitnih prevlek** /9/. Danes se komercialno uporabljata dve vrsti takšnih prevlek: MoS₂ in WC/C. Trdo mazivo bi lahko vgradili tudi preko difuzijske reakcije z ionsko implantacijo, ali pa bi ga dodali v obliki nanodelcev. Raziskujejo možnost implantacije primernih ionov v keramično plast, na katere bi se lahko vezale polarne molekule aditiva ter pri tem oblikovale samomazivno plast.

Pomembno področje raziskav so tudi **biokompatibilne prevleke za implante** /10/, ki se uporabljajo v ortopediji. Umetni sklepi so mehanski sistemi, ki se uporabljajo kot nadomestki obolelih sklepov. Sestavljeni so iz kovinske komponente in polietilenske čašice. Nasprotno od mnogih drugih triboloških sistemov pa umetni kolčni ali kolenski sklepi navadno kažejo zelo nizek nivo obrabe in lahko zelo uspešno delujejo vrsto let. Kljub temu pa v nekaterih primerih nastane povečana obraba, ki v končni fazi pripelje do potrebe za predčasno zamenjavo sklepa oz. do predčasnega operativnega posega. Da bi zmanjšali število takih primerov, skušajo obrabo umetnih sklepov zmanjšati z različnimi tehnikami za modifikacijo površin. Dejavniki, ki vplivajo na dolgoročno delovanje umetnih sklepov so: (a) obraba in posledična tvorba obrabnih polietilenskih in kovinskih delcev, ki v tkivu povzročajo različne biološke reakcije in povzročijo omajanje implanta, (b) mikroabrazija površine pasivne plasti kovinske komponente ali triplastna abrazija zaradi ujetih delcev kostnega cementa, (c) sproščanje kovinskih ionov v okoliško tkivo in posledični sistemski efekti, (d) strižna napetost na polietilensko čašico. Modifikacije površine kovinskih komponent umetnih sklepov vključujejo različne postopke obdelave. Najpogostejše se uporablja zlitina Ti₆Al₄V, ki je biokompatibilna in ima majhen elastični modul. Za izboljšanje obrabne odpornosti te zlitine so primerne trde keramične prevleke (TiN ali diamantu podobne prevleke) in ionska implantacija dušikovih ionov. Za izboljšanje biofiksacije zlitine pa se uporabljajo postopki nanašanja različnih bioaktivnih osteogenih materialov, kot so kalcij-fosfatna keramika, različna biostekla in podobno.

Plazemske površinske tehnologije se uporabljajo tudi pri razvoju t.i. **»pametnih prevlek«**. Takšne prevleke naj bi imele sposobnost, da se odzovejo na zunanje spremembe. Primer so npr. termokromne prevleke, katerih prepustnost za svetlobo izbrane valovne dolžine se samodejno spreminja s temperaturo. Drug primer so npr. materiali z oblikovnim spominom, ki si zapomnijo svojo izvirno obliko, v katero se v določenih razmerah povrnejo tudi po navidez trajni deformaciji.

4 Ekonomski pomen plazemskih površinskih tehnologij

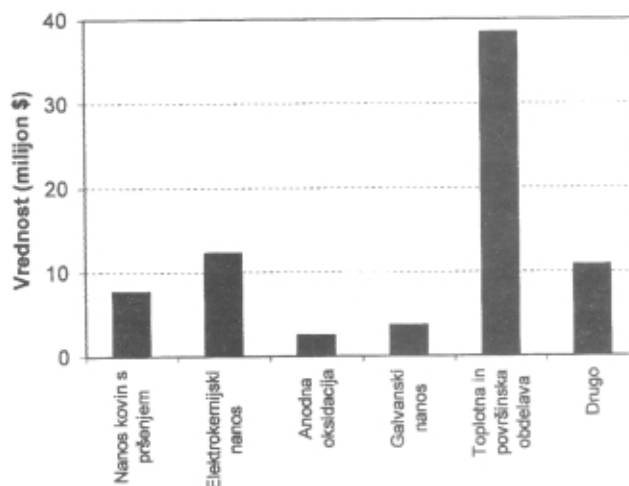
V literaturi najdemo več študij tržišča za plazemske površinske tehnologije /11-13/. V tem prispevku povzamemo nekatere bistvene ugotovitve. Pomembna značilnost omenjenih tehnologij je visoka stopnja rasti proizvodnje, ki je bila v letu 1995, po oceni BCC Inc. (Velika Britanija), okrog 11,5% /12/. Po oceni iste institucije je bilo v letu 1995 svetovno tržišče na področju plazemskih površinskih tehnologij ocenjeno na 8,7 milijard dolarjev. Na osnovi teh podatkov menijo, da bo leta 2000 vrednost proizvodnje omenjenih prevlek približno 15 milijard dolarjev. Bolj natančne študije so bile narejene za Veliko Britanijo. Rezultati teh raziskav so predstavljeni na sliki 3 /13/. Na sliki 4 pa so za primerjavo prikazane ocene vrednosti proizvodnje funkcionalnih prevlek, ki jih pripravimo s tradicionalnimi postopki nanašanja.



Slika 3. Struktura trga in vrednost proizvodnje, ki temelji na tradicionalnih postopkih inženirstva površin v Veliki Britaniji /13/

5 Sklep

Plazemske tehnologije so nedvomno tiste, ki bodo zaznamovale začetek 21. stoletja. V študiji, ki jo je pripravilo nemško ministrstvo za znanost in tehnologijo, so plazemske površinske tehnologije uvrščene med petnajst tehnologij, ki bodo temelj razvoja na začetku 21. stoletja. Nekatere od njih so se že uveljavile na industrijskem nivoju, druge pa so se šele začele uvajati. Prodor plazemskih tehnologij na področje inženirstva površin v veliki meri zavira konzervativna miselnost uporabnikov v industriji, ki zelo počasi sprejemajo nove in za njih še "nepreizkušene" tehnologije. Zato je za uspešno uvajanje novih tehnologij treba ne samo razviti industrijski postopek, ampak ga tudi uspešno tržiti. Trženje pa po ocenah nekaterih strokovnjakov stane trikrat več kot razvoj industrijskega postopka oplemenitenja površin.



Slika 4. Struktura trga in vrednost proizvodnje, ki temelji na plazemskih postopkih inženirstva površin v Veliki Britaniji /13/

Zahvala

Za koristno diskusijo pri pripravi tega prispevka se zahvaljujem dr. Ingrid Milošev z Instituta Jožef Stefan, Vojtehu Leskovšku, dipl. ing. z Instituta za kovinske materiale in tehnologije ter Karlu Požunu z Instituta za elektroniko in vakuumsko tehniko.

6 Literatura

- /1/ P. Panjan, T. Kralj, M. Mozetič, M. Maček, Vakuumist, 18 (1998) 3, 4-12
- /2/ S. Bull, Surface engineering in UK academia, Surf. Eng., 13 (1997) 3, 177-178
- /3/ R. Grun, Economical and ecological aspects of plasma surface engineering, Surface and Coating Technology, 60 (1993), 613-618
- /4/ H. Heidsieck, Status of vacuum and plasma technology, Surf. Coat. Technol., 112 (1999), 324-338
- /5/ H. Kaufman, Industrial application of plasma and ion surface engineering, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995), 23-28
- /6/ B. Orel, U. Opara, F. Švegl, U. L. Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gaberšček, A. Krainer, Vakuumist, 26 (1996) 1, 10-18
- /7/ P. Panjan, Vakuumist 18 (1998) 2, 12-16
- /8/ H.K.Tonshoff, A. Mohlfeld, PVD coatings for wear protection in dry cutting operations, Surface and Coatings Technology, 93 (1997), 88-92
- /9/ V. Derflinger, H. Brandle, H. Zimmermann, Surf. Coat. Technol., 113 (1999), 286-292
- /10/ P. Favio, R. Agostino, Surf. Coat. Technol., 98 (1998), 1102-1106
- /11/ A. Matthews, R.J. Artley, P. Holiday, The future is bright for surface engineering, Materials World, June 1998, 346-347
- /12/ UK surface engineering industry worth £21.3 billion in 2010, Surf. Eng., 14 (1998) 2, 91
- /13/ M. Sarwar, Application of advanced surface engineering treatments to multi-point cutting edges, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998), 612-619

O ZGODOVINI VAKUUMSKE TEHNIKE NA SLOVENSKEM (I. del)

Slovenski vakuumisti nekoč in danes

Stanislav Južnič*

On the history of vacuum technique in Slovene area (Part I)
Slovene Vacuumists Before and Now

ABSTRACT

To honor the fortieth anniversary of the Slovenian Vacuum Society we publish a short review of development of knowledge and research of vacuum among Slovenians in past centuries. In the first part we discuss teaching about vacuum on high and middle schools in Slovene area between end of XVIth and middle of XIXth century. We end this part with the first discoveries about vacuum that were made among Slovenians.

POVZETEK

V počastitev 40. obletnice DVTS objavljamo kratek oris razvoja poznavanja in raziskovanja vakuuma med Slovenci v preteklih stoletjih. V prvem delu razprave obravnavamo pouk o vakuumu na višjih in srednjih šolah na Slovenskem med koncem 17. in sredo 19. stoletja. Razpravo zaključujejo prva odkritja, povezana z vakuumom, ki so nastala med Slovenci.

1. Uvod

Okrogla obletnica DVTS je priložnost, da opozorimo na slovenski prispevek k razvoju vakuumске tehnike. V zadnjih šestih letih smo v Vakuumistu sicer že obravnavali večino dogodkov, ki jih povzema ta razprava. Ob 40-letnici DVTS pa jih prvič priobčujemo v strnjeni obliki.

2. Knjige o vakuumu v Ljubljani ob koncu 17. stoletja

Najstarejše podatke o poznavanju vakuuma na nekdanjem Kranjskem nam kaže razširjenost knjig o vakuumu. Mayrjev katalog knjig je leta 1678 strankam v Ljubljani ponujal 2566 del različnih strok.¹ Mayr je prodajal tudi dela tedaj najpomembnejših jezuitskih raziskovalcev vakuuma: 4 knjige Athanasiusa Kircherja (1602-1680), 3 dela Honorata Fabra (1607-1688), med njimi njegova pisma,² in 6 del profesorja matematike v Würzburgu, jezuita Kasparja Schotta (1608-1666). Med laičnimi raziskovalci vakuuma v Mayrjevi ponudbi izstopajo predvsem 3 knjige Roberta Boyla (1627-1691), med njimi razprava o zraku, v kateri so bili opisani tudi poskusi z vakuumom.³ Poleg tega je Mayr v Ljubljani ponujal tedaj najpomembnejši znanstveni

Acta Laboratorij Chymici Monacen-	
fis,	8
von der Best Experimenta & Meditationes cir-	
ca naturalium Rerum principia,	8
Beverwicks Schrifften/	fol.
Bittertraut Wehmütige Klag, Thränen der	
löblich höchst bedrangten Arzney-	
Kunst/	4
Böhmen von bewehrten Roß, Arzneyen/	8
Bohn Epistola de Alkali & Acidi Insufficiencia	
pro Principior. seu Elementar. cor-	
por. naturalium munere gerendo,	8
Bolnesti Aurora Chymica,	8
Borrichij Dissertatio de Ortu & Progressu Che-	
miz,	4
Lingua Pharmacopæorum,	4
Hermetis Egyptiorum & Chemicorum	
sapientia,	4
Docimastice metallica clarè & com-	
pendiariò tradita,	4
Botalli Schuß, Wundt vnd Brandhofen Cur/	8
Boyle Tractatus de Aëre,	12
Specimen de Origine & Virtutibus Gem-	
marum,	12
	G 2 Boyle

Slika 1: Stran 51 Mayerjeve knjigotrške ponudbe Ljubljančanom iz leta 1678, ki vsebuje dve deli Roberta Boyla (1627-1691), sicer uvrščeni med "Libri medici", ki pa so po tedanji razdelitvi obsegala tudi kemijo.

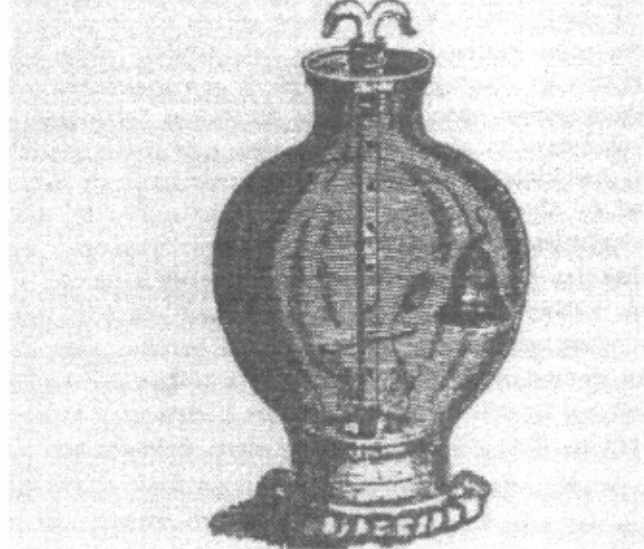
časopis Philosophical Transactions, kjer je tudi Boyle objavljajl svoja dela.⁴

Med ponujenimi Schottovimi deli ni bilo dela "Mechanica hydraulico-pneumatica", kjer je bila leta 1657 prvič opisana zračna črpalka von Guericka. Zato pa je Mayr ponujal Schottovo "Technica curiosa" iz leta 1664, ki je v prvem delu opisovala tudi Guerickovo zračno črpalko in njegove nove poskuse. Ponujali so tudi Schottovo novo "Magia universalis Naturae & Artis", kjer je v 7.

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

- 1 Catalogus Librorum qui Nundinis Labacensibus Autumnalibus in Officina Libraria Joannis Baptistae Mayr, Venales prostant. Anno 1678. Ponatis pri Mladinski knjigi, Ljubljana, 1966.
- 2 Fabri, Tractatus duo de Plantis & de Generatione animalum, posterior de Homine, Paris, 1666; Normbergae, 1677; Epistolae tres de sua Hypothesi Philosophica (Mayr, n.d., str. 53 in 74).
- 3 Boyle, Tractatus de Aëre (Mayr, n.d., str. 51-52); Specimen de Origine & Virtutibus Gemmarum (An essay about the origins and virtue of Gems, 1672); Tractatus de Cosmicis Rerum Qualitatibus (Tractatus about the cosmical qualities of things etc., 1670).
- 4 Oldenburger, Acta Philosophica (Mayr, n.d., str. 84). Henry Oldenburg (1628-1678) je bil tajnik Royal Society in urednik Philosophical Transactions, ki so jih polatinili v "Acta Philosophica". Mayer je torej leta 1678 Ljubljančanom ponujal tudi razmeroma novo glasilo londonske RS, katere član je 14.12.1687 postal tudi Kranjec Janez Vajkard Valvasor.

ie Glocke (der vorher manchmal überhaupt nicht und zu hören war) nun sehr wohl schwach hören. Lie etwas mehr Luft herein, so wurde der Ton immer ehmbär...

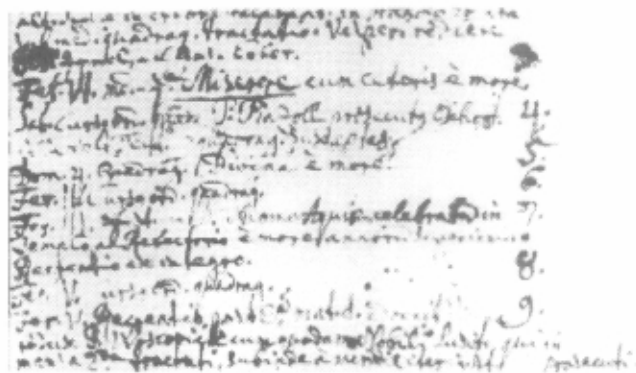


Slika 2: Lesorez iz Boylove knjige s poskusom zvonjenja v vakuumu, kot so ga po letu 1755 študentom kazali tudi v jezuitskem kolegiju v Ljubljani (James B. Conant, *Naturwissenschaft in der Welt*, Julius Betz, Weinheim, 1958, str. 75)

knjigi "Magia Aerotechnica" opisal teorijo Fabra in poskuse drugih jezuitov z vakuumom, v nadaljevanju pa je opisal tudi Guerickove magdeburške poskuse z evakuiranim prostorom med polkrogla. ⁵

Mayr je takoj za Schottovimi deli popisal tudi štiri knjige Sturm, profesorja matematike na univerzi Altorf, katerega izbor iz fizike so pri Jezuitskem kolegiju v Ljubljani nabavili leta 1754. Tudi Sturm se je glede vprašanj vakuuma skliceval predvsem na Fabra, opisal pa je tudi Guerickove poskuse. ⁶

Mayr je ponujal ljubljanskim bralcem tudi Kircherjevo "Ars Magna", ki je najstarejša ohranjena fizikalna knjiga z datiranim ekslibrisom iz knjižnice jezuitskega kolegija v Ljubljani. Jezuiti so jo nabavili leta 1697 iz knjižnice grofa Wolfganga Engelberta Auersperga, dvajset let za Mayerjevo ponudbo in desetletje pred začetkom pouka fizike v Ljubljani leta 1706. Poleg enega prvih opisov luminiscence je Kircher tu opisal tudi Torricelijev poskus z živorebrnim barometrom, s katerim je dokazal obstoj vakuuma. ⁷ Zaradi idrijskega rudnika, kjer so že dve stoletji kopali živo srebro, so bili poskusi z njim za Kranjsko še posebno pomembni.



Slika 3: 89. stran Mayerjeve knjigotrške ponudbe Ljubljancanom iz leta 1678, ki na dnu ponuja tudi 6 del Kasparja Schotta (1608-1666)

Ne vemo, koliko knjig so pri Mayru kupovali Ljubljanci, saj poznamo kataloge večjih knjižnic na Kranjskem šele za 18. stoletje. Gotovo pa ponujane knjige o vakuumu kažejo, da so se naši predniki zanimali zanj že zelo zgodaj. Posebej ponujena Boylova dela, ki tudi danes veljajo za temelje sodobne fizike, kemije in vakuumске tehnike, kažejo, da Ljubljana pred tremi stoletji ni bila provincialno mesto brez stika z napredkom pri raziskovanju vakuuma v tedanjih evropskih središčih.

3. Pouk vakuuma na Jezuitskem kolegiju v Ljubljani (1706-1773)

A) Začetki pouka fizike v Ljubljani v 18. stoletju

Na Jezuitskem kolegiju v Ljubljani so začeli poučevati fiziko leta 1706. Prvi domači avtor fizikalnega učbenika je bil Anton Erberg iz Dola pri Ljubljani, profesor v Ljubljani in zadnji dve leti pred smrtjo tudi rektor kolegija. Za potrebe terezijanskih reform pouka je napisal Splošno in Posebno fiziko, ki sta bili natisnjeni po njegovi smrti. Opisal je poskuse z vakuumom Torricelij, Huygensa in Boyla ter Guerickove poskuse z magdeburškima polkrogla. Vendar se ni otrešal Aristotlovih dvomov o naravnosti gibanja kamna, vrženega skozi vakuum. ⁸

Mlajši bratranec A. Erberga, ljubljanski profesor fizike Bernhard Ferdinand Erberg (1718-1773) iz Dola, je leta 1754 v Ljubljani izdal Fiziko magnetov znamenitega nizozemskega fizika Musschenbroeka. V istem letu so pri ljubljanskem kolegiju kupili vsaj 3 Musschenbroekove knjige, med njimi Esej o fiziki, kjer je praznemu prostoru posvetil celo 3. poglavje prve knjige na straneh 60-74. V nasprotju s kartezijanci je trdil, da je praznega prostora mnogo več od tistega, ki ga zavzemajo telesa. Menil je tudi, da se voda hitreje hladi v

5 Gaspar Schott (1608-1666), *Magia universalis naturae et artis sive recondita naturalium & artificialium rerum scientia...* lat. Heribipoli 1657, Bamberg 1671, Bibliopolae Francofurtensis 1677, str. 518-533 in 554-555 (Mayr, n.d., str. 89). Izvod istega dela so po požaru 1.3.1775 popisali pod številko 605 kot del nekdanje jezuitske knjižnice. Ker ohranjeni izvod v NUK nima ekslibrisa, ni mogoče datirati nabave.

6 Johann Christoph Sturm (1635-1703) *Philosophiae Naturalis & Mathematicum Prof. Publ. Collegium experimentale sive curiosum*, Normbergae, 1676-1685; *Scientia cosmica, sive Astronomia tam Theoretica, quam Sphaerica*, Normbergae, 1670; *Des unvergleichischen Arhimedes*, Normbergae, 1670 (Mayr, n.d., str. 91 in 119); *Physica electiva sive Hypothetica...* Normbergae... 1697, str. XVIII, 38, 40 in 293.

7 Athanasius Kircher (1602-1680), *Ars Magna Lucis et umbrae*, Romae, 1664, str. 26-29 (Mayr, n.d., str. 79). Na naslovnici je ohranjen jezuitski ekslibris iz leta 1697.

8 Anton Erberg (1695-1746), *Cursus philosophicus*, Viennae Austriae 1750. *Tractatus II*, str. 351-353 in 1751. *Tractatus III*, str. 492-497.

praznem prostoru kot na zraku, kar je napačno dokazoval s prenehanjem gorenja v praznem prostoru.⁹ Napaka je bila posledica nepoznavanja vloge kisika pri gorenju, ki so jo raziskali šele Priestley, Scheele in predvsem Lavoisier v naslednji generaciji.

Rečan Franc Tricarico (1719-1788) je leta 1757 poučeval fiziko v Ljubljani. Dve leti pred tem je natisnil 30 izpitnih tez v Gradcu, med katerimi je teze iz fizike postavil za enajstimi tezami iz metafizike. Po opisu razlike med fiziko in kemijo so v 13. tezi študentje morali dokazati obstojnost vakuumu in njegovo razširjenost. Ob svojih tezah je natisnil tudi poljudne fizikalne pogoje francoskega jezuita Regnaulta, v katerih so bili opisani tudi poskusi Torricellija z živorebrnim barometrom, zavračanje ideje "horror vacui" v delih Galileja in Kircherja ter poskusi Pascala, Mariotta, Boyla in Guericka s tlakom in vakuumom.¹⁰

Inocent Taufferer (1722-1794) iz Turna pri Višnji Gori je kot profesor fizike v Ljubljani dal leta 1760 natisniti po 19 izpitnih tez iz splošne in posebne fizike, ki so se končala z dvema tezama iz biologije. V 16. in 17. tezi je pojasnil Torricellijeve poskuse z barometerskimi cevmi, elastični eter in prazen prostor v porah teles.¹¹ Majhni delci teles naj bi z nihanjem povzročali toploto in zvok, okoli njih pa naj bi bil prazen prostor. Svoje ideje o vakuumu je povzel po prvih dveh poglavjih knjige tajnika pariške akademije Mairana, ki jo je kot promotor dal natisniti ob svojih izpitnih tezah. Mairan je opisal vakuum v cevi nad stolpom Hg.¹²

B) Vpliv Boškovičeve fizike v Ljubljani v drugi polovici 18. stoletja do ukinitve Jezuitskega kolegija leta 1773

Sredi petdesetih let 18. stoletja so jezuitje posodobili pouk fizike na ljubljanskem kolegiju. Po letu 1753 so nabavili številne fizikalne knjige tudi nejezuitskih avtorjev, leta 1755 pa so utemeljili fizikalni kabinet z nabavo enainpetdesetih eksperimentalnih naprav za pouk matematike in fizike. 9.3.1758 je ljubljanski kolegij obiskal sloviti jezuitski fizik Rudjer Bošković (1711-1787). V tem času je fizika tudi v ljubljanskem kolegiju dejansko nehala biti del filozofije ob metafiziki in logiki, saj od leta 1764 dalje profesorje fizike v Ljubljani niso več menjavali vsako leto temveč so fiziko predavali po več let zapored.

Med eksperimentalnimi napravami, ki jih je 17.9.1755 popisal tedanji profesor matematike B.F. Erberg, jih je bilo kar 10 namenjenih raziskovanju vakuumu, nadtlaka in upora zraka. Med njimi je bila pnevmatska črpalka z lastno skrinjo in dvojno skledo, s katero so izčrpali zrak iz steklenega zvonika. Tako je že Boyle dokazoval, da vakuum ne prevaja zvoka. Pri poskusih s črpalko so poleg zvonika uporabljali tudi žarečo ploščo, s katero so demonstrirali prevajanje toplotnega sevanja skozi vakuum. Ob črpalki so uporabljali tudi posebno svetilo. Za tesnitev vakuumske posode so uporabljali smolasto zmes svinca in srebra. Tako je kar 6 naprav popisanih na 20., 21., 22., 23., 24. in 28. mestu sestavljalo komplet za raziskovanje vakuumu.

Za demonstracijo delovanja zračnega tlaka so uporabljali tudi Guerickovi magdeburški polkrogli. Dvigovanje curka vode s stisnjenim zrakom so kazali v Heronovem vodometu iz brona, ki je bil znan že v antični Aleksandriji. Nabavili so tudi barometer za meteorološka opazovanja in kartezijanski plavač, pritrjen na polprazno votlo kroglo, ki se je pod pritiskom na zamašek cevi spuščal s površja proti dnu kapljevine.¹³

Vsi ljubljanski profesorji fizike so bili v zadnjem desetletju pred ukinitvijo jezuitskega reda leta 1773 in tudi po njej zagovorniki Boškovičeve fizike. Po Boškoviću je bil vakuum sicer čisto imaginaren, a vendarle ne povsem nič, saj je spreminjal povsem realne razdalje med masami.¹⁴

Dunajčan Karel Dillher (1710-1778), predzadnji rektor ljubljanskega kolegija med leti 1763-1766 in 1769-1772, je leta 1746 v Gradcu kot promotor izdal razpravo o barometru.¹⁵ Delo je sestavljalo 220 oštevilčenih odstavkov. Četrty med njimi je zanikal "horror vacui", deseti pa je pravilno opisal dvigovanje živega srebra v barometru zaradi teže zraka. Sledili so opisi poskusov Kircherja, Boyla in drugih raziskovalcev. V 104. odstavku je bila opisana možnost za redčenje in zgoščevanje zraka s črpalko oziroma tlačilko.

Janez Krstnik Pogrietschnig, rojen leta 1722 na Koroškem, je bil profesor fizike v Ljubljani med letoma 1764-1768. Leta 1765 je dal objaviti svoje teze za izpit iz fizike, ki so jih njegovi študentje dali vezati s knjigami slovitih avtorjev, ob ponatis Asclepijeve astronomske razprave in Boškovičeve fizike.¹⁶ Ravnoesje živega srebra v barometru je pojasnil v 38. in 39. tezi, ne da bi posebej omenil vakuum.¹⁷

- 9 Pieter van Musschenbroek (1692-1761), Leyden 1729, latinski prevod: *Dissertatio physica experimentalis de Magnete*, Labacii 1754; *Essai de physique*, Leyden 1739, francoski prevod nabavljen na jezuitskem kolegiju v Ljubljani leta 1754, str. 60 in 472.
- 10 Noël Regnault (1683-1762), *Physicae Recentioris Origo Antiqua per Dialogos Epistolares Demonstrata*, prevod iz francoščine: Graecii, 1755, str. 67 in 349-357.
- 11 *Tentamen publicum ex universa philosophia... Innocentii Taufferer... Labaci... 1760.*
- 12 Jean Jacques D'Ortous de Mairan (1678-1771), *Dissertation sur les variations du baromètre*, Bordeaux 1715. Latinski prevod: *Dissertatio De Causa variationum Barometri*, Labacii, 1760, 2. poglavje, 2. princip.
- 13 Naprave našete pod številkami 20-24 in 26-29 (Vakuumist 14/1 (1994) str. 27).
- 14 Željko Marković, Rudjer Bošković, Zagreb 1968, I, str. 160.
- 15 *Tractatus Philosophicus de Barometro*, Authore R.P. Laurentio Gobart Societate Jesu. Starejše izdaje Gradec 1706 in Dunaj 1716 (Vakuumist 14/1 str. 30-31).
- 16 Giuseppe Maria Asclepi (1706-1776), *De objectivi micrometri usu in planetarum diametris metiendis. Exercitatio Optico-Astronomica habita in Collegio Romano a Patribus Societatis Jesu Anno 1765. Il Non. Sept. Romae; Boscovich, Theoria Philosophiae Naturalis... Venetiis 1763.*
- 17 *Assertiones ex Universa Philosophia... Gymnasio Labaci... 1765.*

Boškovićevo in Asclepijevo delo je istega leta 1765 in leta 1768 ob svojih izpitnih teazah v Gradcu ponatisnil tudi Dunajčan Leopold Biwald (1731-1805),¹⁸ najpomembnejši pisec fizikalnih učbenikov v tedanji habsburški monarhiji. Med 23.10.1755 in 1757 ter leta 1761 je poučeval na jezuitskem kolegiju v Ljubljani. Njegove teze za izpit iz fizike so bile pozneje večkrat ponatisnjene z neznatnimi spremembami. V njih ni bilo posebnih vprašanj o teoriji vakuumu, toliko bolj pa so Biwaldovi študentje morali poznati poskuse s črpalkami, sifonom in različnimi umetno narejenimi vrelci, s katerimi so pojasnjevali delovanje barometra.¹⁹ Neprozornost teles so pojasnjevali s heterogeno zgradbo delov telesa in z neenakomerno porazdelitvijo masnih delcev in praznih prostorov v telesu.

4. Pouk o vakuumu na liceju v Ljubljani od leta 1773 do ukinitve 20.10.1785

Jurij Vega (1754-1802) je leta 1775 opravil zaključni izpit na liceju v Ljubljani po osemindesetih fizikalnih tezah Štajerca Gregorja Schöttla (1732-1777), ki je poučeval fiziko v Ljubljani med letoma 1769-1773.²⁰ V 13. tezi je od študentov zahteval opis materije, ki naj bi jo poleg snovi sestavljale tudi pore z vakuumom. V 32. izpitni tezi so študentje opisovali širjenje svetlobe skozi vakuum in se pri tem gotovo sklicevali na demonstracijske poskuse z 20 let prej nabavljenimi napravami, ki so jih spoznali med poukom.

V svojih poznejših učbenikih je Vega s pridom uporabil znanje aerostatike, ki si ga je pridobil med študijem v Ljubljani. Leta 1800 je Vega celo poglavje svojega učbenika posvetil zračnim črpalkam, sestavljenim iz bata, veznih posod, table, recipientov in pipe. Napravo je bilo mogoče uporabljati tako za zgoščevanje kot za črpanje zraka. Posebej je opisal Torricellijeve in Guerickejeve poskuse s polkrogla. Menil je, da z Guerickejevo črpalko, ki je ob izumu leta 1654 dosegala okoli 8 mbar, ni mogoče doseči tako dobrega vakuumu kot v Torricellijevem barometru.

Vega je opisal 12 poskusov z vakuumom ob uporabi zračnih črpalk:

- 1) Višino živosrebrnega stolpa je povečeval z izčrpavanjem zraka nad njim.
- 2) Redčil je zrak v cevi, tako da je šlo živo srebro v odprto cev, poveznjeno v posodo z živim srebrom. Ko je v cev spustil atmosferski zrak, je živo srebro padlo navzdol v posodo.
- 3) Ko je črpal zrak, je naraščal zunanji tlak na steno steklene posode. Pri velikem razredčenju je lahko prišlo do deformacije posode.
- 4) S spuščanjem atmosferskega zraka v izpraznjeno posodo je izravnal zunanji in notranji tlak.



Slika 5: Jurij Vega

- 5) Opisal je Guerickov poskus, v katerem 15 konj brez uspeha vleče vsaksebi polkrogli z evakuiranim vmesnim prostorom.
- 6, 7) V razredčenem zraku je sveča ugasnila, žival pa se je zadušila.
- 8) Z redčenjem zraka je zmanjševal jakost zvoka zvonca v vakuumu tako, da je zvonec skoraj povsem potihnil.
- 9) Kartezijanski plavač, ki je bil vstet med nabavami leta 1755, tako kot poskus z zvoncem. Vega ju je gotovo videl med poukom fizike v Ljubljani.
- 10) Kljub močnemu redčenju zraka se voda v recipientih med črpanjem le malo segreje.
- 11) Pivo, mleko in kvasilo izločajo zelo veliko zračnih mehurčkov v razredčenem zraku.
- 12) Nekaj vode je iz recipientov izparelo, ko je zrak nad njo močno razredčil. Nastane povsem prozorna para, ki se kondenzira na stenah, ko v posodo spustimo atmosferski zrak.

Vega je s tehtanjem izpraznjene votle krogle dokazoval, da ima zrak težo. S tehtanjem teles v vakuumu

18 V. Varičak, U povodu državnog izdanja Boškovićeve djela "Theoria philosophia naturalis", Rad 69/230 (1925) str.198-199.

19 Assertiones ex Universa Philosophia... Univer. Graec. Anno 1771 Mense augusto, 35. teza.

20 Tentamen philosophicum ex logica, metaphysica; algebra, geometria, trigonometria, geodesia, stereometrisa (sic!), geometria curvarum, balistica et physica, tam generali, quam particulari, quod anno MDCCLXXV. mense augusto die in archid. academia Labacensi..., str.33-52.

je pokazal povečanje teže, saj ni več vzgona, ki nasprotuje sili teže.²¹

Po ukinitvi jezuitskega reda je fiziko na liceju v Ljubljani 12 let (1773-1785) predaval nekdanji jezuit Anton Ambschel (1751-1821) iz Győra, prav tako zagovornik Boškovičeve fizike, poznejši profesor na dunajski univerzi.

Ambschel je leta 1778 objavil 56 izpitnih tez, med katerimi je obravnaval tudi barometer. Dve leti pozneje je opisal prazne prostore v snovi.²²

5. Vakuum pri pouku fizike na Liceju v Ljubljani v prvi polovici 19. stoletja

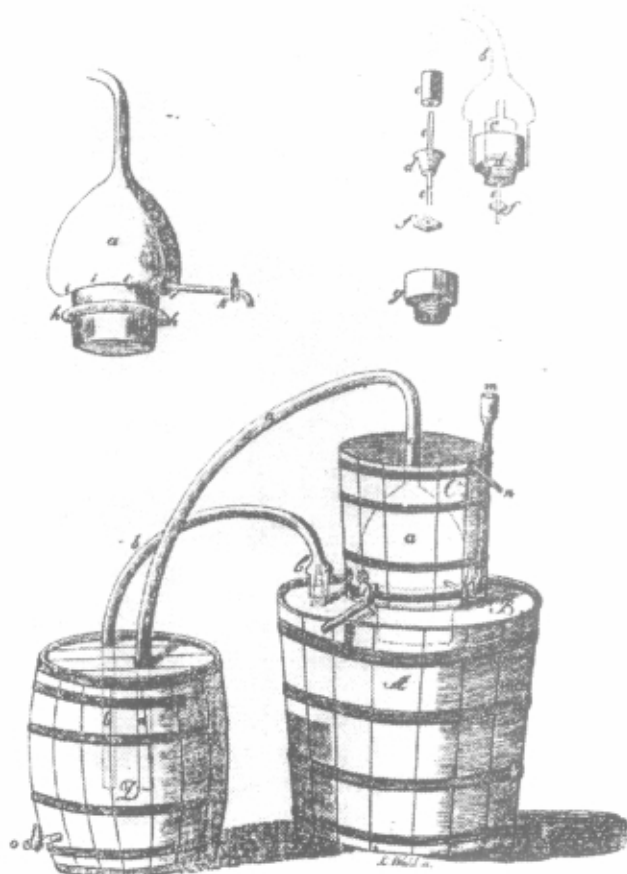
Po ponovni ustanovitvi liceja v Ljubljani 24.4.1788 je začel fiziko predavati nekdanji jezuit Jernej Schaller, rojen leta 1745 v vojvodini Avstriji. Ob njegovi bolezni ga je 15 let pozneje 3.3.1803 za tri leta, do jeseni 1806, nadomestil Philip Neumann (1774-1849) iz Moravske, poznejši profesor popularne astronomije na Joanneumu v Gradcu in fizike na Dunaju. V Gradcu je med leti 1808-1812 izdal učbenik *Compendiaria Physica*, v nemškem prevodu *Lehrbuch der Physik*. Knjigo so takoj po natisu nabavili tudi pri licejski knjižnici v Ljubljani. Nekdanji Neumannov licejski študent Janez Krstnik Kersnik (1783-1850), ded slovitega pisatelja, jo je uporabljal pri latinskem pouku fizike v prvem letniku Filozofske fakultete Akademije v Ljubljani 1810/11.²³

Kersnik je bil gotovo med slovenskimi profesorji fizike z najdaljšim stažem, saj je poučeval fiziko od 10.12.1808 do smrti, skoraj 42 let. Med francosko zasedbo je bil profesor fizike na Écoles centrales v Ljubljani, prestolnici Ilirskih provinc. Leta 1811 je popisal naprave v fizikalno-kemijskem kabinetu v Ljubljani.²⁴ Med številnimi napravami za raziskovanje plinov in vakuumu je popisal tudi Magdeburški polkrogli, ki sta še poldrugo stoletje po iznajdbi ostali najbolj priročni za demonstracijo vakuumu pred študenti.

Po restavraciji je Janez Kersnik leta 1825 poučeval fiziko na ljubljanskem liceju po učbeniku piarista Remigia S.Döttlerja. Döttler je prevzel predavanja fizike in mehanike na dunajski univerzi po Ambschlu (1804-1809) in katedro obdržal do svoje smrti leta 1812. Döttlerjev učbenik je temeljil na Boškovičevi dinamiki in se je delil na splošno in posebno fiziko.²⁵ Guerickove poskuse, posledice redčenja in zgoščevanja zraka ter izdelavo različnih Torricellijevih cevi ali barometrov je obravnaval v prvem poglavju posebne fizike.²⁶

Hummel z Moravske je bil poldrugo desetletje Kersnikov kolega, saj je predaval elementarno matematiko v prvem letniku liceja v Ljubljani od leta

1835 do odhoda v Gradec. Na graški univerzi je leta 1850 postal prvi profesor fizike in katedro obdržal do upokojitve 31.5.1867. Še pred imenovanjem za suplenta in leta 1837 za pravega profesorja v Ljubljani je Hummel leta 1821 sestavil napravo za izboljšano vrenje vina in piva.²⁷ V napravi za vrenje je uporabljal tesnila in recipiente, značilne za tedanje naprave z vakuumom in nadtlakom.



Slika 6: Hummlova naprava za vrenje vina v: *Abhandlung über die Weinbereitung nach Elisabeth Gervais. Frey übersetzt aus dem Französischen von Anton Alb. Freyherrn v. Maston... Nebst einem Anhang der Hummel'schen Anfindung des Wein- und Bier-Apparates, zu Folge k. k. Privilegiums. Mit einer Abbildung der zur Weinbereitung gehörigen Geräthschaften. Laibach... nedatirano, Kleinmayr, slika za str.56)*

Leta 1833 je Hummel objavil razpravo o preprostem kondenzatorju, imenovanem elektrofor, kjer so zbirali

21 Vega, *Vorlesungen über die Mathematik*, IV Bd. Anleitung zur Hydrodynamik, Wien 1800, poglavja 62-66, 70-74, 76 (str.141), 80 (str. 146-147), 81 in 82 (str.149).

22 Ambschel, *Dissertatio de motu*, Labacii 1780.

23 Bibliotheca Lic. Reg. Laibach. Catalogi Supplementum, nedatirano, št. 17; Vlado Schmidt, *Zgodovina šolstva in pedagogike na Slovenskem*, II, DZS, Ljubljana 1964, str. 97.

24 *Vakuumist* 14/1 (1994) str. 27-28.

25 *Elementa physicae mathematico-experimentalis*, in usum auditorum suorum conscripta a Remigio Döttler... Vieniae et Tergesti 1815, Tomus I, str. 12-15 in 33. Nemška izdaja 1812.

26 Döttler, n.d., Tomus II, str. 4-25 (pogl. 313-321).

27 Carl Hummel (1801-1879), *Abhandlung über die Weinbereitung nach Elisabeth Gervais. Frey übersetzt aus dem Französischen von Anton Alb. Freyherrn v. Maston... Nebst einem Anhang der Hummel'schen Anfindung des Wein- und Bier-Apparates, zu Folge k. k. Privilegiums. Mit einer Abbildung der zur Weinbereitung gehörigen Geräthschaften. Laibach... nedatirano, Kleinmayr, str. 49-56.*

električni naboj, pridobljen s trenjem.²⁸ Elektrofor so uporabljali kot elektrostatični generator, pozneje pa ga je izboljšal Američan Robert Van de Graaff (1901-1967). Stoletje po Hummlovem odhodu iz Ljubljane v Gradec so leta 1954 na IJS v laboratoriju Edvarda Cilenška uporabljali električni del Van de Graaffovega pospeševalnika lastne izdelave.²⁹

6. Vakuum na slovenskih srednjih šolah v dobi velikega napredka vakuumske tehnike v drugi polovici 19. stoletja: razprševanje kovin v fizikalnem kabinetu Karla Robide na gimnaziji v Celovcu

Stefanov gimnazijski profesor v Celovcu Robida je menil, da je vakuum popoln električni izolator. Vendar popolnega vakuuma ni mogoče doseči.³⁰

Robida ni mogel opraviti tehtnih poskusov brez primernih črpalk in tesnil, saj leta 1857 še ni nabavil Geisslerjeve elektronke. Zato se je skliceval na poskuse berlinskega profesorja Petra Theodorja Riessa (1805-1883) iz leta 1838, ki so bili sicer na zelo slabem glasu pri dunajskih raziskovalcih. Ni omenil podobnih raziskovanj berlinskega profesorja Paula Ermana (1764-1851) iz leta 1802.³¹ Oba sta menila, da so trajne le magnetne lastnosti snovi (naravnega magnet), ne pa električne. Zato se vsaka snov sčasoma razelektri.

Robida je tri desetletja pred Hertzom objavil kvalitativne meritve detekcije elektromagnetnega valovanja naelektrenega Fechnerjevega elektroskopa in Zambonijevega suhega člana. Grailichov asistent na dunajskem Fizikalnem inštitutu Pietro Blaserna (1836-1918) je leta 1858 brez uspeha ponovil Robidov poskus detekcije elektromagnetnih valov s Fechnerjevim elektroskopom po drgnjenju kovinske plošče z violinskim lokom. Zavrnil je domnevno odkritje elektromagnetnih valov, saj ni mogel ponoviti Robidovih rezultatov. Trdil je, da Robidove meritve niso bile izpeljane korektno.

Robida je z vibracijsko teorijo longitudinalnih valov elektrike pojasnjeval tudi pojave pri praznjenju petdesetih elementov Grovejeve celice skozi elektrodi iz platine v izčrpani posodi. Kot prvi slovenski raziskovalec je razpršil koničasto elektrodo iz platine in "naredil bel okrogel madež iz velikanskega števila zrn platine, ki so se pri visoki temperaturi prijala plošče... Madež je bil tem bolj bel, čim tesneje so delci platine ležali drug na drugem".³² Robidova razprava je bila objavljena le 5 let za Grovejevim odkritjem razprševanja kovin in nekaj mesecev pred Plückerjevimi opisi,³³ zato ga velja podrobno citirati:

"Odložena izločena snov tvori kolobar zelo pravilne oblike na negativni plošči pri koničasti pozitivni (elektrodi). Središče kolobarja je projekcija konice na ploščo. To se zgodi tako pri vodoravni, kot pri navpični postavitvi plošče, tako da gre za določeno usmeritev gibanja snovi od pozitivnega proti negativnemu polu. S (praznjenjem) petdesetih elementov Grovejeve celice v močno izčrpanem zraku, ko je plošča iz platine pozitivna, konica pa negativna, se na prvi pojavi sprva modrikasti, popolnoma okrogli madež takoj pod Nobilijevimi kolobarji.³⁴ Na atmosferskem zraku opazimo isti madež pol manjšega premera in mnogo manj živih barv. Ko pola obrnemo, dobi plošča od pozitivno naelektrene konice bel okrogli madež, sestavljen iz velikanskega števila zrn platine, ki so se pri visoki temperaturi prijala plošče. Madež je v razredčenem zraku veliko večji kot v vakuumu. Konice iz železa, srebra in bakra so dajale podobne rezultate. Pozitivne elektrode iz srebrnih in bakrenih plošč kažejo zelo razločne vdolbine. Konica in plošča iz bakra dajeta lok v lepi zeleni svetlobi. Če sta obe konici iz enake kovine, bo le pozitivna žarela po vsej dolžini.

Neeff je eksperimentalno ugotovil, kateri pol oddaja svetlobo in kateri toploto. Z mikroskopom je razločil dve različni vrsti svetlobe. Prvo sestavljajo nemerljivo majhne točke živahnega leska, ki obtičijo na platini, ko je plošča ali konica platinastega vodnika negativni pol. Svetlobne točke so zelo tanke konice hrapave površine, katerih svetlobo pri torni elektriki imenujemo svetlobo konice. Drugo vrsto svetlobe je Neeff imenoval ogenj, ki se kaže v šibki vijolični barvi. Na konici se kaže kot svetleča ovojnica, na plošči pa leži v njeni ravnini. Podoben svetlobni pojav se premika tudi od negativnega pola. Čim manj izrazit je svetlobni pojav, tem bolj je bel. Čim izrazitejši je, tem bolj se kaže vijoličen. Ker svetloba nastopa izljučno na negativnem polu, se po Neeffu toplota oddaja predvsem na pozitivnemu polu. Možno je trditi,³⁵ da izvir svetlobe najbolj vidimo pri uporabi Ruhmkorffa. Krogi iz Pt sta v vakuumu pola indukcijskega toka. Negativna kroglja bo svetla in relativno mrzla, pozitivna pa temna in relativno topla.

Z vibracijsko teorijo pojasnimo termično delovanje elektrike. Intenzivno nihanje izvirov toka se združi s tvorbo maloštevilnih elementarnih valov in preko teh nosi delce, ki niso primerni za električno nihanje. Zato pride do toplotnega in svetlobnega nihanja in sicer negativno električnega kot svetlobnega nihanja in pozitivno električnega kot toplotnega nihanja.

Nihanje delcev snovi povzroča toploto. Od tod imamo toploto pri trenju, trku, udarcu. Toplotno nihanje, ki povzroča elektriko, smo si ogledali v 5. poglavju.

28 Erscheinungen und Theorie des Electrophors, (Baumgartner's) Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften, Wien, 2 (1833) str. 213-235.

29 Vakuumist 15/2 (1995) str. 21.

30 Karel Lucas Robida (1804-1877), Vibrations-Theorie der Elektricität, Izvestja gimnazije Celovec, 1857, str. 5, 11 in 12.

31 Robida, n.d., 1857; Ferdinand Rosenberger, Die Geschichte der Physik in grundzügen mit synchronistischen Tabellen, III. del, Braunschweig, 1890, str. 775.

32 Robida, n.d., 1857, str. 4, 31 in 33; Joseph Wilhelm Grailich (1829-1859) Vibrationstheorie der Elektricität von Prof. K. Robida, recenzija v Zeitschrift für die österreichischen Gymnasien 9 (1858) str. 426.

33 William Robert Grove (1811-1896), On the Electro-Chemical Polarity of Gases, Phil. Trans. 142 (1.4.1852) str. 90 Julius Plücker (1801-1868), Über die Einwirkung des Magnetes auf die elektrische Einladung in verdünnten Gasen, Ann. Phys. 103 (27.12.1857) str. 105.

34 Leopold Nobili (1784-1835), profesor fizike v Nadvojvodskem muzeju v Firencah.

35 Pariški matematik Franç. Napoleon Marie Moigno (1804-1884).

Nasprotno tu opazujemo električno nihanje, ki povzroča toplotno nihanje. Pri topljenju električnih vodnikov povzroča električno nihanje s toplotnim nihanjem naraščanje prostornine in premikanje delcev. Pri tem je temperatura vodnika pod tališčem in se odbijajo že stopljene površinske plasti. Zdi se, da te plasti kopičijo snov le na negativni elektrodi, zmanjšujejo pa na pozitivni. Moigno ni opazil segrevanja pozitivne elektrode in tudi ne odletavanja nihajočih delcev v smeri nihanja, ki se nanašajo na negativno elektrodo.

Svetlobno nihanje, pri katerem manj intenzivno žarčenje svetlobe vzbuja električno nihanje, smo omenili v 4. poglavju o elektrokemiji. Svetlobno nihanje se zaradi električnega nihanja usmerja proti negativnemu polu. Svetlobni valovi nastajajo iz električnih elementarnih valov in prekrivajo površino negativne plošče pola ter ovijejo konico negativnega pola. V 11. poglavju opisano razlago električnega toka potrjuje nastanek kolobarjev ali okroglih madežev na elektrodi. Če je ena elektroda plošča, druga pa konica, potem središče kolobarja sovpada s podaljškom konice. (Svetlobni) madež na pozitivni plošči je v razredčenem zraku živo moder in večji kot na atmosferskem zraku. (Toplotni) madež na negativni plošči je sestavljen iz zrn platine in je v razredčenem zraku večji kot v vakuumu. Svetloba se laže širi v redkejšem, toplota pa v gostejšem zraku. Madež je tem bolj bel, čim tesneje delci platine ležijo drug na drugem in tem bolj vijoličen, čim bolj se razmahne svetlobno nihanje. Svetlobni lok med poloma obdrži obliko elementarnih valov v vodniku in ima pri

VII. On the Electro-Chemical Polarity of Gases.
By W. R. Grove, Esq., M.A., F.R.S.

Received January 7.—Read April 1, 1852.

THE different effect of electricity upon gases and liquids has long been a subject of interest to physical inquirers. There are, as far as I am aware, no experiments which show any analogy in the electrification of gases to those effects now commonly comprehended under the term electrolysis. Whether gases at all conduct electricity properly speaking, or whether its transmission is not always by the disruptive discharge, the discharge by convection, or something closely analogous, is perhaps a doubtful question; but I feel strongly convinced that gases do not conduct in any similar manner to metals or electrolytes.

In a paper published in the year 1849*, I have shown that hydrogen or atmospheric air intensely heated, showed no sign of conduction for voltaic electricity even when a battery of very high intensity was employed.

In the Eleventh, Twelfth and Thirteenth Series of FARADAY'S Experimental Researches, the line of demarcation between induction across a dielectric and electrolytic discharge is repeatedly adverted to; induction is regarded as an action on contiguous particles, and as a state of polarization anterior to discharge, whether disruptive, as in the case of dielectrics, or electrolytic, as in electrolytes. See §§ 1164—1298—1345—1368, &c.

Mr. GASSIOT, in a paper published in the year 1846†, has shown that the static effects, or effects of tension, produced by a voltaic battery, are in some direct ratio with the chemical energies of the substances of which the battery is composed. In other words, that in a voltaic series, whatever increases the decomposing power of the battery when the terminals are united by an electrolyte, also increases the effect of tension produced by it, when its terminals are separated by a dielectric.

In none of the above papers, and in no researches on electricity of which I am aware, is there any experimental evidence that the polarization of the dielectric, or may be chemical in its nature, that, assuming a dielectric to consist of two substances having antagonist chemical relations, as for instance, oxygen and hydrogen: the particles of the oxygen would be determined in one direction, and those of the hydrogen in the other; the only experimental result bearing on this point which I am acquainted, is the curious fact which was observed by Mr. GASSIOT at

* Philosophical Transactions, 1849, p. 35.

† Philosophical Transactions, 1846, p. 29.

Slika 7: Naslovnica Grovejeve razprave o odkritju razprševanja kovin (Phil. Trans. 142 (1852) str. 87)

slabih vodnikov veliko plasti. Tam kjer se srečajo pozitivni in negativni električni valovi, se na pri vrhu konveksno krivijo".³⁶

Nedvomno je Robida opazoval katodno razprševanje, saj se je material odlagal na pozitivni elektrodi in izhajal iz negativne konice.³⁷ Zaradi Grailichove kritike to Robidovo delo ni imelo posebnega odmeva. Veliko večji vpliv je imela Robidova poznejša atomistika in še posebno polemika s Clausiusom v znameniti fizikalni reviji iz Leipziga,³⁸ ki je gotovo vplivala tudi na njegovega nekdanjega gimnazijskega dijaka Stefana. Ta se je prav tedaj začel uveljavljati na Dunaju, kjer je nasledil zgodaj umrlega Robidovega kritika Grailicha.

Vibrations-Theorie der Elektricität.

Von Professor Karl Robida.

—•••••

ENTWURF.

Die bestehende Fluidumhypothese der Elektricität, mag man sie nach Franklin oder nach Symmer anlegen, kann den Physiker nicht befriedigen, und zwar wegen der Inconsequenz bei der daraus geschöpften Erklärung mancher Erscheinungen, z. B. jener des Elektrophors; ferner wegen der Unmöglichkeit irgend eine Erklärung vieler Erscheinungen aus dieser Hypothese zu geben, z. B. der elektrischen Induction, der elektrischen Wirkungen; endlich wegen des Widerspruches, in welchem manche Erscheinung mit den Grundgesetzen dieser Hypothese steht, z. B. die innige Berührung der Elektromotoren, somit auch der gewekten ungleichnamigen Elektricitäten und demnachgewiesenen Neutralisirung dieser Elektricitäten.

Dieser Bedenken haben mich veranlasst, auf eine Theorie der Elektricität zu sinnen, welche sich der Naturwissenschaft besser anschliesst und von den berührten Mängeln frei ist. Seit Anfang des laufenden Jahres habe ich die Vibrations-Theorie der Fluidumhypothese substituiert, und die elektrischen Erscheinungen aus ihr zu erklären versucht. Bei diesen Versuchen schien mir manche Erscheinung mit Schwingungen unvereinbar, und ich war öfters daran, diese Theorie wieder aufzugeben. Allein sie drängte sich mir neuerdings auf, und bei längerem Nachdenken fand ich die unmöglich scheinende Erklärung. Meine Vibrations-Theorie lautet: Die elektrischen Erscheinungen beruhen auf entgegengesetzten Longitudinalschwingungen der Theilchen elektrischer Körper in der Fortpflanzungsrichtung der Elektricität.

V. J. Jahrgang.

Slika 8: Naslovnica Robidove razprave o vibracijski teoriji elektrike, tiskane v Izvestjah gimnazije Celovec leta 1857)

7. Sklep

Slovenske dežele v preteklosti in še posebej v drugi polovici 18. stoletja niso bile zelo oddaljene od osnovnih tokov razvoja fizike. Tudi v raziskovanju vakuumu smo tvorno sodelovali v evropskem in svetovnem pretoku idej. Enega največjih uspehov pa so slovenski raziskovalci vakuumu dosegli sredi preteklega stoletja v delu Stefanovega gimnazijskega učitelja fizike Robide, benediktinca iz Male vasi pri Ježici, ki ga omenjajo tudi podrobnejše zgodovine fizike.

36 Robida, n.d., 1857, str. 31-33.

37 Robida, n.d., 1857, str. 31.

38 Robida, Zur Theorie der Gase, Z. Math. Phys. 9 (1864) str. 218-221; Rudolf Clausius (1822-1888), Ueber den Einfluss der Schwere auf die Bewegungen der Gasmoleküle, Z. Math. Phys. 9 (1864) str. 375-376; Robida, Einige Bemerkungen zur Abhandlung des Prof. Dr. Krönig in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie Bd. 123, S. 299 ff.: "Condensation der Luftarten", Z. Math. Phys. 10 (1865) str. 227-232.

NASVETI

Kontrola čistosti površine podlag z metodo merjenja kota omočljivosti

Osnova vseh postopkov površinskega inženirstva so čiste površine podlag. Pri tem pa ni samo vprašanje, kako očistiti površino, ampak tudi kako kvantitativno izmeriti čistoto le-te. Ena od enostavnejših metod temelji na merjenju kota omočljivosti izbrane tekočine. Kot omočljivosti je namreč odvisen od sestave oz. kontaminacije površine podlage, t.j. od njene površinske energije. Če je površinska energija trdne snovi manjša od površinske napetosti podlage (npr. vodna kapljica na povoskani površini), potem se oblikuje kapljica sferične oblike, ki ima najmanjšo površino. Če pa je površinska energija trdne snovi večja od površinske napetosti tekočine, potem se kapljica razmaže po površini. Primer je voda na steklu.

Če izmerimo profil majhne kapljice, potem lahko izračunamo površinsko napetost. Profil kapljice je določen s kontaktnim kotom, ki ga določa tangenta na površino kapljice v točki, kjer se stika s površino (slika 1). Kontaminanti na površini podlag imajo v splošnem drugačno površinsko energijo kot material podlage. Le-ta je rezultat nesimetričnih vezi atomov oz. molekul na površini, ki so v kontaktu s parami.



Slika 1: Kontaktni kot vodne kapljice na površini z veliko površinsko energijo (levo) in na površini z majhno površinsko energijo (desno)

Površina z veliko površinsko energijo poskuša zmanjšati svojo energijo tako, da adsorbira material z majhno energijo, npr. ogljikovodike. Površinska energija hkrati določa tudi velikost kapljic. Čim večja je površinska energija, tem večje kapljice se lahko oblikujejo. Mimogrede omenimo, da površinske napetosti določajo tudi mehanizem rasti vakuumskih tankih plasti.

Drobna kaplica na površini ravne podlage ima obliko, ki je določena z ravnotežjem površinskih napetosti na tromeji tekočina/para/trdna snov. Na mejni črti, kjer se tekočina dotika podlage, imamo tri snovi: zrak (1), kapljevino (2) in trdno snov (3). Zato tam delujejo tri površinske napetosti: γ_{TP} , γ_{KP} in γ_{TK} . Na mejni črti torej delujejo tri sile, ki imajo smer tangente na ustrezno površino. Ker mejna črta miruje, je vsota vseh sil enaka nič. To zahtevo zapišemo za komponente sil: $\gamma_{TP} + \gamma_{KP} \cos(\pi - \theta) - \gamma_{TK} = 0$. Iz te enačbe izhaja:

$$\cos \theta = (\gamma_{TP} - \gamma_{TK}) / \gamma_{KP}$$

Kot θ imenujemo mejni kot ali kot omočljivosti. Vrednosti $\cos \theta$ so med -1 za popolno neomakanje (mejni kot večji kot $\pi/2$ oz. $\gamma_{TK} - \gamma_{TP} > 0$) in 1 za popolno

omakanje (mejni kot manjši od $\pi/2$ oz. $-\gamma_{TK} + \gamma_{TP} > 0$), prehod med obema je pri $\cos \theta = 0$. Za majhne vrednosti γ_{TK} in velike γ_{TP} je razlika $(\gamma_{TP} - \gamma_{TK})$ velika, zato je favorizirana tvorba meje med trdno in tekočo fazo - tekočina omoči podlago. Nasprotno pa je v primeru, da je γ_{TK} majhna, tudi razlika $(\gamma_{TP} - \gamma_{TK})$ majhna. Tekočina slabo omoči podlago. Iz tega sledi, da se podlage z veliko površinsko energijo (npr. kovine) laže omočijo kot tiste z majhno površinsko energijo (npr. polimeri). Iz poznane vrednosti γ_{KP} in izmerjenega kota θ lahko določimo razliko $(\gamma_{TP} - \gamma_{TK})$. Mejni koti nekaterih kapljev in na različnih podlagah so izpisani v tabeli 1.

Tabela 1: Mejni koti nekaterih kapljev in na različnih podlagah

Kapljevina	Podlaga	Mejni kot
voda, glicerol, eter, etanol, CCl ₄	steklo	0°
živo srebro	steklo	140°
voda	srebro	90°
voda	parafin	107°
metiljodid	kremen	33°
voda	naparjena tanka plast fluoroogljika	122°
voda	polipropilen (neobdelan)	106°
voda	polipropilen (plazemsko obdelan)	70°
voda	diamantu podobna prevleka (DLC)	67,5°

Številni polimeri imajo zelo majhno površinsko energijo, zato tiskanje s črnilom po njihovi površini ni možno, ker črnilo ne omoči površine polimera. S posebnimi postopki (npr. s koronsko plazmo, plamenom) lahko povečamo površinsko energijo polimera. Tako je npr. površinska energija polipropilena, ki je bil obdelan s koronsko plazmo, 46 mN/m (kot omočljivosti deionizirane vode je 70°), medtem ko je površinska energija polipropilena, ki ni bil obdelan s plazmo, 33 mN/m (kontaktni kot 106°).

Površinsko energijo trdnih snovi lahko spreminjamo tudi z dopiranjem le-teh z različnimi elementi. Slika 2 prikazuje, kako se spreminja kot omočljivosti diamantu podobne prevleke (DLC), če jo dopiramo različnimi elementi. Medtem ko dopiranje z dušikom in kisikom zmanjša kot omočljivosti, ga dopiranje s silicijem ali fluorom poveča.

Z merjenjem kontaktnega kota lahko zaznamo tiste kontaminante na površini podlage, ki imajo drugačno površinsko energijo kot material podlage. Občutljivost te metode je zato določena z razliko med površinskima energijama obeh materialov. Značilne vrednosti povr-

Tabela 2: Površinska energija oz. površinska napetost nekaterih tehnično zanimivih trdnih snovi in kapljevina

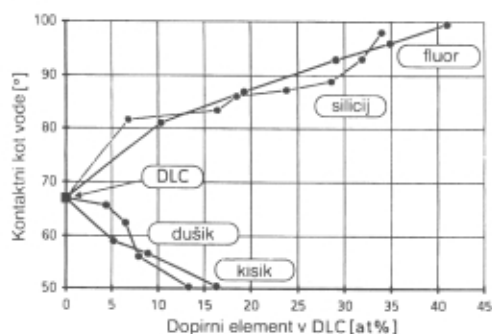
Trdna snov	Površinska energija ¹ (mN/m)	Kapljevina	Površinske napetosti ¹ (mN/m)
volfram (20°)	4400	živo srebro (20°)	480
železo (20°)	2400	voda (0°)	75
baker (20°)	2000	voda (100°)	58,9
srebro (20°)	1500	ogljikov tetraklorid (20°)	29,7
aluminij (20°)	1100	nafta (20°)	26
silicij (20°)	1400	acetone (20°)	23,7
kremenovo steklo (20°)	260	tekoč helij (4 K)	0,12
led (20°)	71	etilni alkohol (20°)	22,8
polistiren (20°)	33	olivno olje (20°)	33
polivinil klorid (20°)	39	milnica (20°)	25
politetrafluoretilen (teflon) (20°)	18,5	glicerol (20°)	59

¹ V termodinamskem smislu je pojmovna razlika med površinsko energijo in površinsko napetostjo majhna, zato se pogosto zamenjujeta.

šinskih energij nekaterih tehnično zanimivih podlag so zbrane v tabeli 2.

Metoda je primerna npr. za detekcijo olja na kovinskih podlagah, ki imajo veliko površinsko energijo. Na čisti kovinski površini je kontaktni kot vodne kapljice zelo majhen. Če pa površino kovinske podlage prekriva tanka plast organskega materiala (npr. maziva), ki ima zelo majhno površinsko energijo, je kontaktni kot zelo velik. To velja tudi v primeru, ko je podlaga prekrita samo z eno molekularno plastjo organskega materiala.

Kako izvedemo meritev kontaktnega kota vodne kapljice? Z injekcijsko iglo brizgnemo deionizirano vodo na površino podlage, ki jo postavimo pod optični mikroskop. Kapljico osvetlimo s strani. Sliko kapljice optično povečamo in opazujemo njeno silhueto. Okular mikroskopa zavrtimo tako, da se pomožna črta na okularju pokrije s tangento na kapljico v stičišču le-te s podlago. Na kotomeru nato odčitamo kontaktni kot. Pri tem pa se ne moremo izogniti subjektivni napaki, ki je lahko 5-10°.



Slika 2: Kot omočljivosti vodne kapljice na površini diamantu podobne prevleke v odvisnosti od vsebnosti dopirnih elementov

Novejši merilni sistemi te vrste uporabljajo precizno optiko in digitalno kamero, ter računalniško opremo. S kamero posnamemo profil kapljice, z računalniškim programom pa nato analiziramo sliko in določimo njeno obliko oz. kontaktni kot.

Opisana metoda merjenja kontaktnega kota se pogosto uporablja tudi v industrijski proizvodnji. Najbolj znana primera sta analiza čistosti silicijevih rezin in ravnih zaslonov pred pričetkom procesiranja le-teh.

Poleg omenjene metode kontrole čistosti površine obstajajo še druge, ki temeljijo na istem principu. Ena od teh je splakovanje gladke in ravne površine z vodo. Če so na površini hidrofobni kontaminanti (npr. ostanki olja), potem površina odtekačnega curka vode ni zvezna. Če pa je površina podlage čista, je površina curka gladka. Pri naslednjem preizkusu čistosti kap-nemo na stekleno površino kapljico tekočine. Če je površina čista, ima veliko površinsko energijo, zato se tekočina razleže po površini. V primeru vode je kontaktni kot manj kot 5°. Pri uporabi te tehnike moramo biti pazljivi na ostanke hidrofilnih kontaminantov (npr. ostanki mila), ker je v takšnem primeru kontaktni kot majhen, čeprav je površina kontaminirana. Še enostavnejši je preizkus čistosti površine, ki temelji na kondenzaciji par, ki jih "dahnemo" na podlago.

Pri tem opazujemo nukleacijski vzorec. Ta pojav srečujemo v kopalnici, ko se med tuširanjem na površini ogledala kondenzira vlaga. Na mestih, kjer je površina zrcala umazana, opazimo značilen vzorec. V praksi izvedemo preizkus tako, da stekleno površino ohladimo in jo postavimo v prostor z visoko vlažnostjo. Neenakomernost nukleacije ocenimo z očesom.

Poleg opisanih enostavnih postopkov kontrole čistosti površine, obstajajo številni drugi, ki pa so dragi, zahtevni in zamudni. Temeljijo pa na uporabi površinskih analitskih tehnik, kot so Augerjeva elektronska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija in sekundarna masna spektroskopija. Te metode so bile v Vakuumistu že večkrat opisane.

Literatura

- /1/ D.M. Hudson, Metal Finishing, okt. 1997, st. 26
- /2/ Contact angle, wettability and adhesion, ur. K.L. Mittal, VSP, Utrecht, 1993
- /3/ J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Academic Press, London
- /4/ V. Marinković, Mejne površine, Zbornik predavanj za podiplomski študij, 1997
- /5/ D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Noyes Publications, Westwood, 1998
- /6/ J.E. Klemberg, L. Martinu, Proc. of 41st Ann. Tech. Conf. of Society of Vacuum Coaters, 1998
- /7/ H. Dimingen, Proc. of 1st. Balzers Surface Technology Forum, Bad Ragaz, 1998

Dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39, 1000 Ljubljana

OBVESTILA

6. srečanje slovenskih in hrvaških vakuumistov, 17.6.1999 v Ljubljani

17. junija je Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije organiziralo 6. strokovno srečanje slovenskih in hrvaških strokovnjakov s področja vakuumskih znanosti in tehnike, fizike tankih plasti in površin ter fizike plazme. Z omenjenih raziskovalnih področij so raziskovalci iz obeh držav predstavili 34 prispevkov, največ s področja znanosti o površinah. Na srečanju je sodelovalo tudi pet razstavljalcev: SCAN-Balzers, Strumenti scientifici, MEREL-Varian, Kurt J. Lesker in IEVT. Po koncu predavanj smo si ogledali Laboratorij za fizikalno metalurgijo površin na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT). Srečanje je po mnenju večine udeležencev srečanja v celoti uspelo.

POZDRAVNI NAGOVOR predsednika DVTS

Spoštovane gospe in gospodje, strokovnjaki s področij vakuumskih tehnike in še posebej kolegice in kolegi iz Hrvaške, spoštovani vsi prisotni! Pozdravljam vas v imenu Društva za vakuumsko tehniko Slovenije in v imenu organizacijskega odbora, ki se je letos trudil s pripravami in z izvedbo današnjega srečanja.

V zadovoljstvo nam je, da so sedaj na otvoritvi med nami: direktor Kemijskega inštituta dr. Peter Venturini, gospod Janez Simčič, direktor Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, ter dr. Anton Zalar, direktor Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko, vodja Laboratorija za fizikalno metalurgijo površin na Inštitutu kovinske materiale in tehnologije dr. Monika Jenko, ter starosta slovenskih vakuumistov in naš učitelj dr. Jože Gasperič.

Skupno ugotavljamo in smo veseli, da so se ta naša enodnevna strokovna posvetovanja, ki jih organiziramo izmenoma – enkrat na Hrvaškem, drugič v Sloveniji – kar dobro ukoreninila. Kljub vsakokratnemu strahu, da smo prepozni s 1. obvestilom in da ne bo dovolj udeležbe, smo letos takole zbrani že šestič zapored, in to v kar lepem številu. Še pred mesecem smo planirali, da bo današnje srečanje le dopoldansko in da bi po kosilu organizirali ogled mesta; no pa se je zgodilo povsem drugače: v zadnjih tednih je prispelo še toliko prijav, da smo morali urnik razpotegniti preko celega dneva. Od lanskih 30 je število referentov naraslo na 36. Morda pri tem pomaga tihi dogovor, da si ne bomo prestrogi

sodniki pri ocenjevanju predstavljenih del, ali pa morda dejstvo, da si poleg prezentacije vrhunskih dosežkov želimo približati tudi splošnejšo razvojno raziskovalno problematiko v obeh sosednjih državah in si pri tem pomagati. Ne glede na to je ugotovitev o rasti vzpodbudna, saj pomeni, da se zanimanje za vakuumsko tehniko povečuje.

Včasih, ko se stalno soočamo s težkimi situacijami v gospodarstvu, nam to daje upanje, da bo družba počasi morda le pričela bolj ceniti tehnično znanje in izkušnje – tudi tiste, pridobljene v domačih laboratorijih in tovarnah.

Naj ob tej priložnosti povem še nekaj besed o našem društvu, ki letos praznuje 40-letnico obstoja: Ustanovljeno je bilo leta 1959 in je v času Jugoslavije aktivno delovalo v zvezi JUVAK. Sedaj šteje okrog 140 članov, izdaja revijo Vakuumist, ki izide 4-krat letno in jo prejema okrog 400 naročnikov; sodelujemo in organiziramo strokovna posvetovanja, izvajamo izobraževalne tečaje, občasno izdamo učno knjigo, smo aktivni člani domačih in tujih strokovnih zvez, nudimo svoje znanje, pomoč in dajemo nasvete uporabnikom v gospodarstvu itd.

Že konec lanskega leta smo sklenili, da bomo svojo 40-letnico proslavljali skromno in delovno ob vseh letošnjih aktivnostih po malem, malo bolj slovesno pa na "vakuumskem dnevu" – konferenci o materialih in tehnologijah – oktobra v Portorožu. Tam bomo še nekaj več slišali o zgodovini DVTS-ja ter o smislu našega delovanja. Vabimo Vas, da pridete in sodelujete še Vi. Današnji vakuumski dogodek je v tem smislu le pripravljalni korak, vendar ga že štejemo med dejanja za obeležbo jubileja.

Na koncu bi se rad zahvalil Kemijskemu inštitutu za prijazen sprejem, hkrati pa iskrena zahvala organizacijskemu odboru in vsem drugim članom društva, ki so pripomogli, da je danes tu vse lepo pripravljeno.

Upam in želim, da bi današnje srečanje bilo vsem prijetna sprememba, da bi okrepili stara znanstva, navezali nove stike, da bi kaj novega izvedeli – skratka da bi se vsi v vseh pogledih dobro počutili.

Mag. Andrej Pregelj

Razpis za štipendijo iz Welcheve fundacije za leto 2000/2001

Štipendija se nudi obetavnemu študentu, ki želi študirati vakuumsko znanost, tehniko ali aplikacije na kateremkoli področju. **Štipendija se podeljuje z namenom, da bi vzpodbudila mednarodno sodelovanje. Izbrani-a kandidat-ka bo preživel-a leto dni v raziskovalnem laboratoriju v drugi državi.**

Kandidat si mora organizirati stike in se z izbranim laboratorijem dogovoriti za neki raziskovalni program. Laboratorij se mora nahajati zunaj rojstne dežele kandidata. Raziskave se morajo nanašati na sodobne probleme vakuumske znanosti, tehnike in uporabe. **Izpolniti je treba formular, ki opisuje raziskovalni program in je v njem naveden mentor;** formular, ki ga mora podpisati predstojnik laboratorija, v katerem bo delo potekalo, se odpošlje skupaj z vlogo oz. prošnjo, tako da je razviden sporazum z laboratorijem.

Kandidati za štipendijo morajo imeti univerzitetno diplomu, **zaželen pa je doktorat.** Štipendija se podeljuje za eno leto z začetkom 1. septembra 2000.

Višina štipendije bo približno 15.000 USD. Štipendistu svetujemo, da si poišče še kak drug dohodek kot dodatek k štipendiji. Podaljšanje štipendije ni možno.

Štipendija bo plačana v treh obrokih. Prvi obrok 7.000 USD na začetku, drugi 7.000 USD po šestih mesecih dela in tretji 500 USD po izročitvi končnega poročila. Kratko poročilo se zahteva tudi pred izplačilom drugega obroka.

Kandidati naj izpolnijo prijavo in vse potrebne formularje in jih pošljejo do 15. aprila 2000 na naslov:

Dr F.R. Shepherd
Nortel Networks
043/11/K14, Carling Avenue
Nepean
ON K2H 8E9
Canada

tel.: 001-613-763-3285, faks.: 001-613-763-4147
e-pošta: frsims a nortelnetworks.com

Dodatna pojasnila in originalne prijavnice dobite na DVTS.
Vsak kandidat mora priložiti naslednje dokumente:

- življenjepis
- fotokopije vseh diplom
- ime in naslov izbranega laboratorija
- abstrakt (200 besed), v katerem bo opisano področje raziskav, ki jih želi kandidat opravljati, in pismo, iz katerega bo razvidno, da bo oprema v izbranem laboratoriju na voljo za raziskave

- izjavo, da ne bo kandidat v času štipendiranja kršil nobenega zakona države, iz katere prihaja
- izjavo, da ne bo kandidat v času štipendiranja kršil nobenega zakona v državi, v kateri bo bival, in da se ne bo vključeval v kakršnakoli politična gibanja
- dva priporočila od dosedanjih profesorjev ali direktorjev inštitutov.

Izbrani kandidat mora predložiti dokazilo o znanju tujega jezika, in to jezika države, v kateri bo delal, ali o znanju angleščine. Raziskovalci, ki letos ne bodo izbrani, lahko za Welchevo štipendijo ponovno zaprosijo v letu 2001.

IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE -1999

Vse uporabnike vakuumске tehnike in druge interesente obveščamo, da so v letu 1999 predvideni naslednji strokovnoizobraževalni tečaji:

1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

12.-14. oktober 1999 (tridnevni)

Na tem tečaju je predstavljena vakuumška tehnika na splošno in vsa njena področja (merjenje in ustvarjanje vakuuma, tanke plasti, pomen površin, plazma, vakuumška metalurgija, elektronski materiali in nanotehnologije). Kot prvo slušatelj spozna fizikalne osnove vak. tehnike, potem povezavne elemente (spojke, ventili, tesnila, ...) ter črpalke in merilnike za grobi, srednji, visoki in ultravisoki vakuum. Podane so osnove konstruiranja, pomembnost materialov in čistoče. Poleg pomena in razvoja vakuumске tehnike so predstavljene še tankoplastne in druge vakuumске tehnologije, iskanje netesnih mest (leakdetekcija), analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov. Skupno z vajami ter z ogledom "Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko" ter delno IJS in ITPO zneso to 28 šolskih ur programa.

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

2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

27.-28. oktober 1999 (dvodnevni)

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

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

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

PRIJAVNICA

Podpisani zaposlen v na del. mestu

naslov tel. fax. e-mail

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

Pripombe.....

..... Datum Podpis

3. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV

14. oktober 1999 (enodnevni)

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

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

4. Tečaji "Osnove vakuumске tehnike za srednješolske predavatelje"

(tridnevni, namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) bodo ob četrtkih, petkih in sobotah, predvidoma 9.-11. sept. in 23.-25. septembra 1999. Podroben razpis zanje je objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠŠ 97/98/99).

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

Podrobnosti o tečajih najdete tudi na Internetu.

V spomin Rastislavu Zavašniku

Bil je lep dan. Bil je sončen majski dan. Bil je četrtek, in mi, že daleč razseljeni in pozabljeni IEVT-jevci, stojimo ob žari na viškem pokopališču. Stojimo, nemo stojimo, le misli hitijo nazaj in še bolj nazaj, tja daleč v čase, ko smo zagnano utirali pot vakuumski znanosti v tej deželi naši. In z nami je bil Rasto, kot neki simbol mirnega in razmišljajočega raziskovalca, pojem za resnost, delavnost, ustrežljivost, odprtost, pojem za prijateljstvo, tovarništvo, dobroto. Minevala so leta, desetletja, dnevi svetli in manj svetli, ki risali so nam in Tebi gube na obrazu v skrbi za boljši jutri, za naš takratni skupni inštitutski dom. Ti si vztrajal v tem domu, čeprav že na pogorišču njegove nekdanje slave. Mi pa smo se razbežali, vendar ne tako daleč, da nas Tvoj glas ne bi dosegel. In ostali smo skupaj kot nekoč, prijatelji. Stojimo, nemo stojimo in misli letijo nazaj. Neustavljivo. Nove misli, novi spomini in Ti med njimi: pokončen, miren, delaven, vedno pripravljen vsakemu izmed nas priskočiti na pomoč. Spet bomo se razšli, vsak v svoj kraj, na svoje delovišče, na svoje pogorišče, in zaman bomo čakali na Tvoj glas.

Jože Gasperič



Rastislav Zavašnik je bil rojen 10.11.1937 v Ljubljani. Maturiral je leta 1956 na V. gimnaziji na Poljanah ter diplomiral l. 1963 na Fakulteti za elektrotehniko, Oddelku za šibki tok, Univerze v Ljubljani. Od leta 1962 do svoje upokojitve je bil raziskovalec v Oddelku za vakuumsko tehniko IEVT. Ukvarjal se je z merilno tehniko, razvil nekaj vrst vakuumskih elementov in merilnikov ter monopolni masni spektrometer. Utrdil je pot tehniki iskanja vakuumskih netesnosti na IEVT. Bil je prizadeven in delaven član ožjega vodstva Društva za vakuumsko tehniko Slovenije in Jugoslovanskega komiteja za vakuumsko tehniko. Umrli je na svojem domu na Viču 22. maja 1999.



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

KOMORE za tehnološke postopke in RR namene:

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

VENTILI standardnih dimenzij za različne namene, preizkušeni na tesnost:

- kotni, ravni, ploščni
- pregrejni 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/ljiev>

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 vakuumske črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 m³/h)
- Roots vakuumske črpalke - RUVAC (150 do 13000 m³/h)
- Membranske in ejektorske vakuumske 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

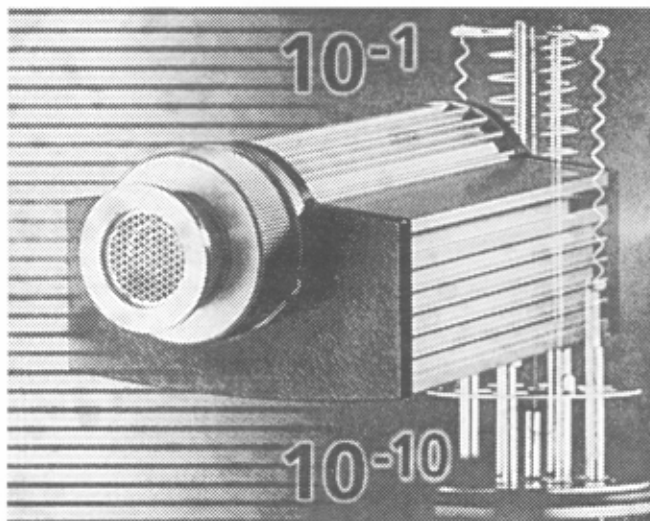
- Varnostni, dozirni
- Kroglični, loputni in UVV
- Prehodni in kotni KF, ISO-K, ISO-F

Vakuumski elementi in prirobnice

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



Turbo-Drag-Pumpen
der MC/T-Reihe



Mehanske in električne prevodnice Merilniki vakuumu 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

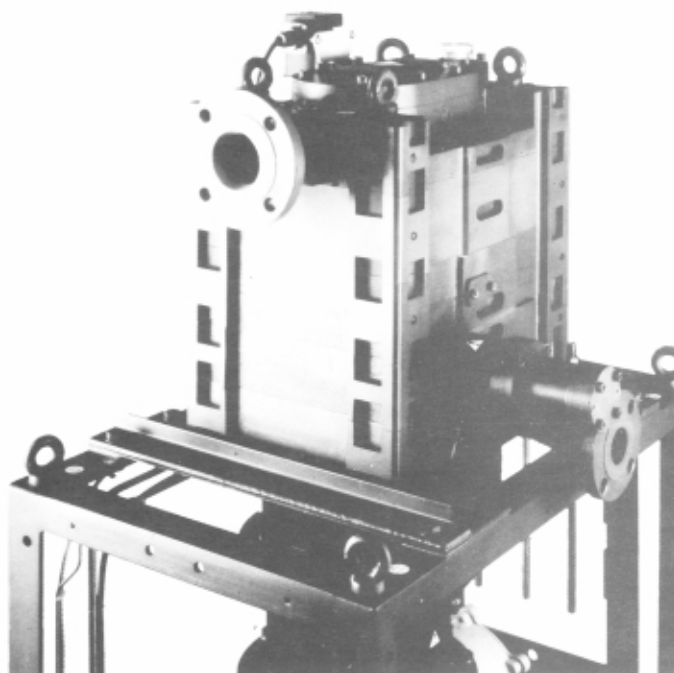
čiste, suhe črpalke



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**

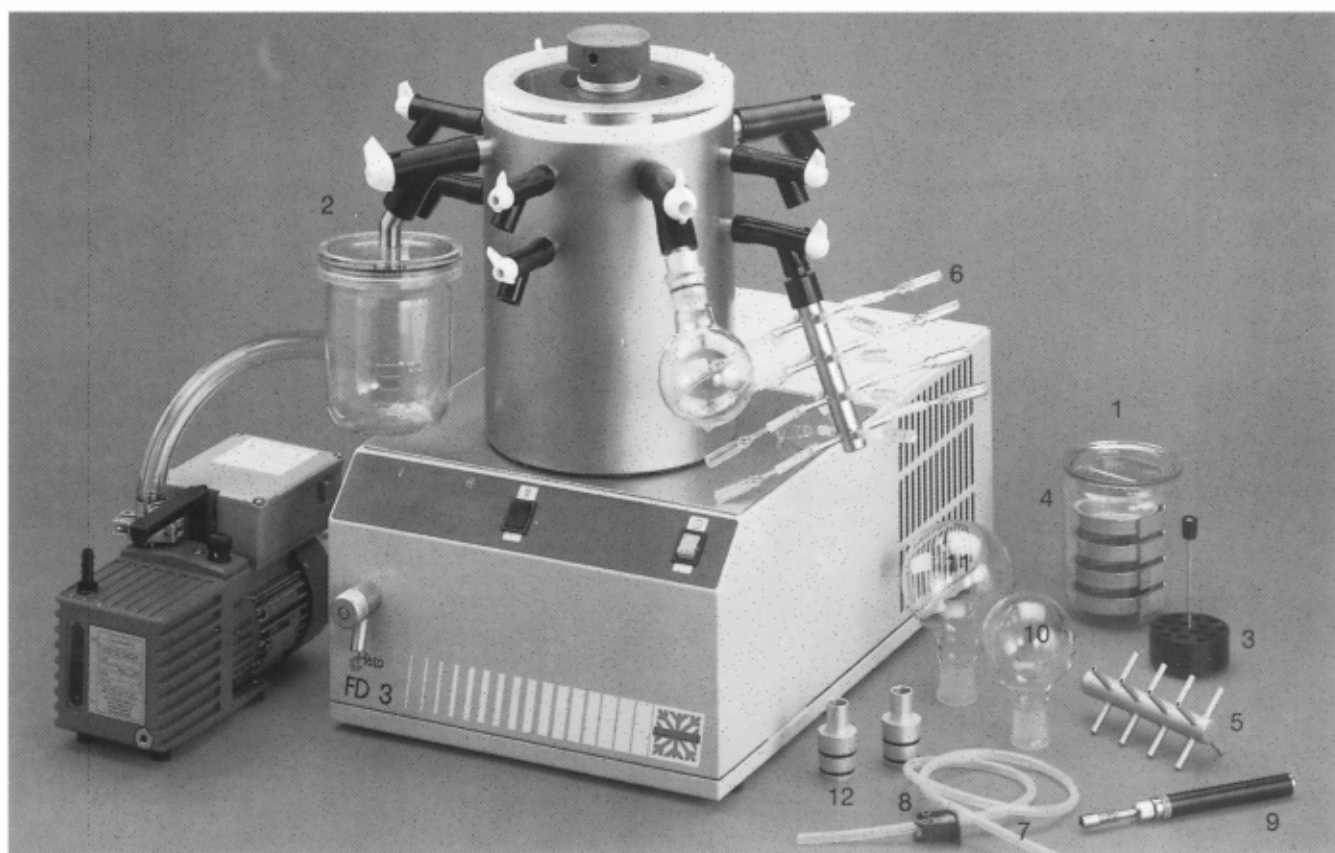
Zastopnik: **TERVAK**
Slavko Sulčič

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