

ICONIS MUS XI



VAKUUMIST

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

49 let
DVTS

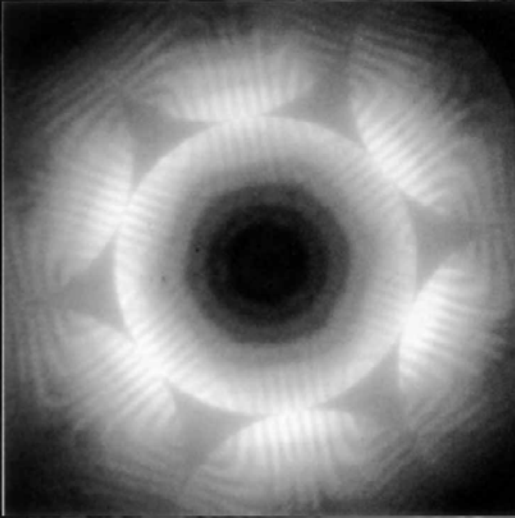
LJUBLJANA, DECEMBER 2008

ISSN 0351-9716

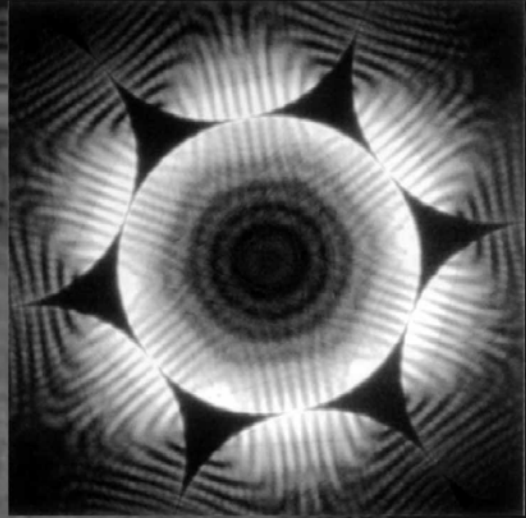
LETNIK 28, ŠT. 4 2008

UDK 533.5.62:539.2:669-982

JEOL Energy-filter high resolution FETEM



Unfiltered



Filtered



Model JEM-2200FS

Model JEM-3200FS

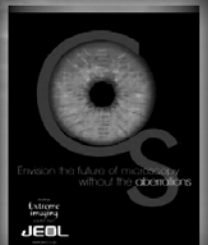


SCAN d.o.o. Preddvor

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-4-2750200

Fax +386-4-2750420 · scan@siol.net

Extreme Imaging



VSEBINA

ČLANKI

- * Elektrokemijske sončne celice (Urša Opara Krašovec, Marko Berginc, Mateja Hočevar, Marko Topič) 4
- * Selektivni barvni premazi za sončne fasade (Boris Orel, Lidija Slemenik Perše, Angela Šurca Vuk, Ivan Jerman, Dušan Merlini) 9
- * Termični pršilni postopki nanašanja prevlek (Peter Panjan) 17
- * Kapucinski vakuum sredi 17. stoletja (ob 800-letnici frančiškanskega reda, 2. del) (Stanislav Južnič) 23

IN MEMORIAM

- * Dr. Tomislav M. Nenadović (1935–2008) (Biljana Gaković) 31

DRUŠTVENE NOVICE

- * Tečaj osnove vakuumske tehnike, 8.–9. januar 2009 (Janez Kovač) 32
- * Predavanje Retorika za predavatelje vakuumske tehnike (Jože Gasperič) 34

Obvestilo

Člane DVTS prosimo,
da čim prej poravnate
naročnino za leto 2008
v višini 25,00 EUR

SPONZOR VAKUUMISTA:

– **Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo**

VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

Uredniški odbor: dr. Miha Čekada, 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, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Miha Čekada

Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (01) 477 66 00

Elektronska pošta: info@dvts.si

Domača stran DVTS: <http://www.dvts.si>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol

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

Naklada: 400 izvodov

ELEKTROKEMIJSKE SONČNE CELICE

Urša Opara Krašovec, Marko Berginc, Mateja Hočvar, Marko Topič

Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Elektrokemijske sončne celice so predvsem zaradi enostavne in cenene tehnologije, ki temelji na sitotisku, alternativa konvencionalnim sončnim celicam. Sedaj največji izkoristek elektrokemijske sončne celice v velikosti 1 cm^2 ob uporabi hlapnega elektrolita, potrjen v referenčnem laboratoriju pri standardnih preskusnih pogojih (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5), je 10,5 %. Razvoj paste za pripravo učinkovite plasti TiO_2 nam je omogočil izdelavo celic z učinkovitostjo pretvorbe 10,3 % ob uporabi hlapnega oziroma 7,3 % ob uporabi nehlapnega topila v elektrolitu, kar nas je uvrstilo v svetovni vrh.

Dye sensitized solar cells

ABSTRACT

Manufacturing of dye sensitized solar cells is based on cheap screen printing technology. The highest reported efficiency of small area (1 cm^2) dye sensitized solar cells based on acetonitrile electrolyte that has been confirmed in certified laboratory under standard test conditions (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5) is 10.5 %. The development of new paste for the preparation of efficient TiO_2 layers enabled us manufacturing of high efficient cells with the conversion efficiencies of 10.3 % for acetonitrile and 7.3 % for ionic liquid based electrolyte.

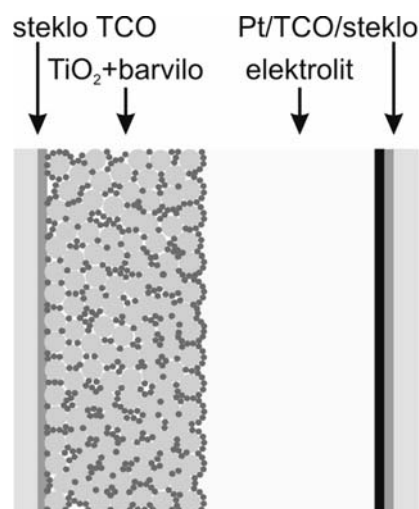
1 UVOD

Sončne celice kot ekološka alternativa klasičnim energijskim virom v svetu utrjujejo svoje mesto kot vir električne energije v splošni rabi in tudi s tržnega vidika postajajo vse bolj zanimive, kar dokazuje okoli 30-odstotna letna rast proizvodnje fotonapetostnih modulov. Poleg že ustaljenih fotonapetostnih modulov iz kristalnih silicijevih sončnih celic se z vedno večjim, sedaj že znatnim deležem na trgu ($>10 \%$), pojavljajo tudi moduli, osnovani na tankoplastnih sončnih celicah. Za tankoplastne sončne celice (oz. module) je značilna manjša poraba materiala in cenejši postopek izdelave le-teh, medtem ko je njihova učinkovitost pretvorbe sončne energije v električno navadno nižja. Tankoplastne sončne celice so lahko osnovane na siliciju z različno stopnjo kristaliničnosti, kadmijevem teluridu (CdTe), baker-indij-galijevem selenidu (CIGS), mednje pa uvrščamo tudi organske, kot tudi elektrokemijske sončne celice. V nadaljevanju je predstavljena tehnologija elektrokemijskih sončnih celic, katerih izdelava temelji na sitotisku. Nizka cena proizvodnje, optična polprepustnost celic in neobčutljivost njihove učinkovitosti pretvorbe za smeri vpadne svetlobe skupaj z dekorativnimi možnostmi, ki jih omogoča sitotisk, uvršča elektrokemijske sončne celice med kandidate tudi za različne arhitekturne rešitve steklenih površin v sodobnih stavbah.

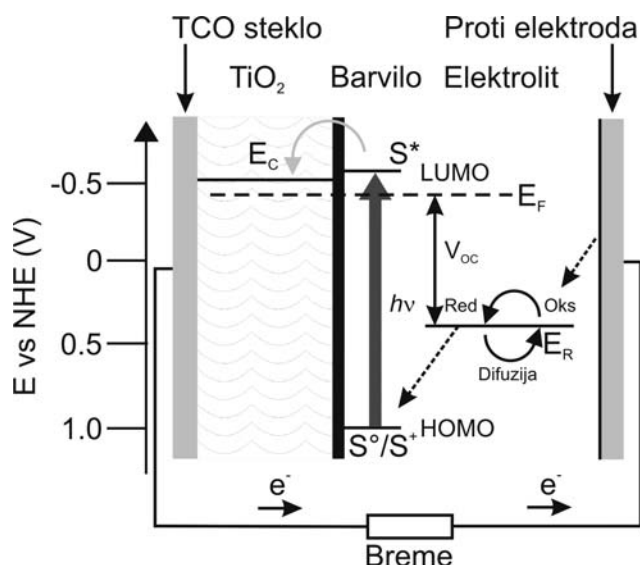
Elektrokemijske sončne celice (DSSC – dye-sensitized solar cell) sta leta 1991 v reviji Nature prvič opisala O'Regan in Grätzel ⁽¹⁾. Sledil je hiter razvoj novega področja in številne raziskave so bile usmerjene v izboljševanje učinkovitosti pretvorbe, njihove stabilnosti, kot tudi v preučevanje temeljnih zakonitosti in lastnosti njihovega delovanja. V zadnjem desetletju so raziskave vedno znova vodile do novih rekordnih učinkovitosti pretvorbe, izboljševala se je njihova stabilnost, zato so lahko te celice danes alternativa konvencionalnim sončnim celicam ⁽²⁾, in to predvsem zaradi enostavne in cenene tehnologije, ki temelji na sitotisku. Sedanji največji izkoristek elektrokemijske sončne celice v velikosti 1 cm^2 ob uporabi hlapnega elektrolita (acetonitril ali propionitril), potrjen v referenčnem laboratoriju pri standardnih preizkusnih pogojih (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5 [Standard IEC 60904-3]), je 10,5 % ⁽³⁾. V zadnjem letu se postavljajo prve proizvodne linije za izdelavo le-teh, kar napoveduje njihov bližnji prihod na trg.

Struktura in delovanje elektrokemijskih sončnih celic

Elektrokemijska sončna celica (slika 1) je sestavljena iz dveh elektrod, ki imata skupno optično prepustno in električno prevodno podlago, to je steklo ali polimerna folija, opláščena s tanko plastjo električno prevodnega in optično prosojnega oksida (TCO-transparent conductive oxide). Sprednja elektroda je fotoaktivna, na TCO-podlago je nanesena porozna plast TiO_2 debeline med $5 \mu\text{m}$ in $15 \mu\text{m}$ ⁽⁴⁾, ki



Slika 1: Prečni prerez elektrokemijske sončne celice z opisom posameznih materialov v celici



Slika 2: Energijski diagram elektrokemijske sončne celice z označenimi energijskimi nivoji posameznih materialov in reakcijami, ki v celici potekajo

jo sestavljajo med seboj dobro povezani nanodelci TiO_2 . Na površino nanodelcev so kemijsko vezane molekule barvila (rutenijevega kompleksa), na katerih poteka absorpcija vpadne svetlobe. Druga (zadnja) elektroda je TCO-podlaga, prevlečena s tanko plastjo platine (~5 nm). Prostor med obema elektrodama zapolnjuje elektrolit z redoks parom trijodid/jodid (I_3^-/I^-).

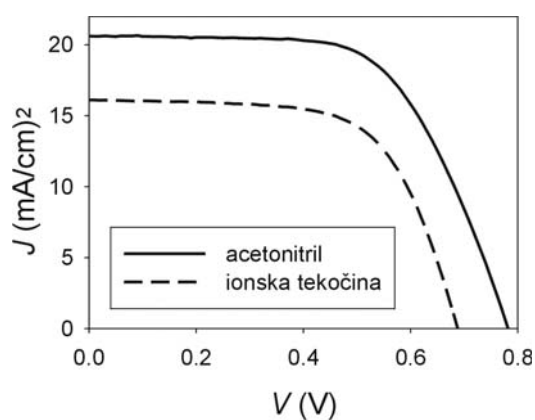
Poleg specifične zgradbe elektrokemijske sončne celice se tudi princip njenega delovanja močno razlikuje od drugih tipov. Energijski diagram elektrokemijske sončne celice je prikazan na sliki 2. Ob osvetlitvi celice molekula barvila (S^0) preide iz osnovnega v vzbujeno stanje (S^*), kar lahko označimo kot prehod elektrona iz najnižje zasedene molekulske orbitale – HOMO v najnižjo nezasedeno molekulske orbitale – LUMO). Sledi prenos elektrona iz energijskega nivoja LUMO v prevodni pas TiO_2 (E_c). Proces je zelo hiter in poteče v nekaj femtosekundah⁽⁵⁾. Prosti energijsko obogaten elektron nato preko mreže TiO_2 in TCO-plasti prehaja preko zunanega tokokroga, kjer opravi koristno delo, do zadnje elektrode. Pozitivno nabita molekula barvila se s prejemom elektrona od jodidnega iona v elektrolitu povrne v osnovno stanje v nekaj nanosekundah⁽⁶⁾. Oksidacija jodidnega iona vodi do nastanka trijodidnega iona ($3\text{I}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{I}_3^-$), ki se s procesom difuzije giblje proti zadnji elektrodi, kjer s platino kot katalizatorjem in pri sočasnem dotoku elektronov iz zunanega tokokroga poteče nasprotna reakcija ($2\text{e}^- + \text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$), to je redukcija trijodidnega iona v jodidnega. Ta se nato zaradi difuzije giblje proti sprednji elektrodi in s tem sklene električni tokokrog elektrokemijske sončne celice. Kot pri vseh sončnih celicah imajo tudi elektrokemijske optične in električne izgube. Električne izgube opi-

šemo kot rekombinacije svetlobno generiranih elektronov, ki večinoma potekajo med prostimi elektroni na površini TiO_2 ali TCO-plasti in ioni I_3^- v elektrolitu ali s pozitivno nabito vzbujeno molekulo barvila⁽⁷⁾. Najštevilnejše so prve rekombinacije in potekajo na časovni skali med 1 ns in 1 ms⁽⁸⁾. Med številnimi procesi v elektrokemijski sončni celici sta difuzija ionov I_3^- v elektrolitu in rekombinacije prostih elektronov z ioni I_3^- dva najbolj omejujoča in temperaturno odvisna procesa elektrokemijskih sončnih celic^(9,10).

2 ELEKTROLIT V ELEKTROKEMIJSKI SONČNI CELICI

Elektrolit visoko učinkovitih elektrokemijskih sončnih celic temelji na acetonitrilu, ki zaradi velikega difuzijskega koeficienta ionov I_3^- omogoča visoke učinkovitosti pretvorbe do 11,3 % na majhni DSSC-celici aktivne površine $<0,2 \text{ cm}^2$ ⁽¹¹⁾, celice izdelane v našem laboratoriju pa dosegajo 10,3 %⁽¹²⁾. Tokovno-napetostni odziv slednje je prikazan na sliki 3. Zaradi velike hlapljivosti acetonitrila morajo biti te celice dobro zatesnjene, sicer je njihova trajnostna doba krajša. V želji po stabilnejših celicah je bilo v zadnjem desetletju mnogo raziskav usmerjenih v iskanje rešitev za zamenjavo acetonitrila z nehlapnimi ionskimi tekočinami, ki se sočasno odlikujejo tudi po veliki stabilnosti v širokem elektrokemijskem oknu.

Tipični predstavniki ionskih tekočin, ki so bili identificirani kot uporabni za aplikacijo v elektrokemijski sončni celici, so 1,3-alkilimidazolijske soli z različnimi anioni (jodid, dicianoamid, tetrafluoroborat, tiocianid, triflorometansulfonat ...) ^(13–17). Elektrolit za elektrokemijske sončne celice vsebuje tri komponente: topilo, vir jodida in jod. Ionske tekočine na osnovi 1,3-alkilimidazolijskega jodida združujejo lastnosti topila in vira jodidnega iona, vendar je njihova viskoznost majhna, kar se izraža na majhnem



Slika 3: Tokovno-napetostna karakteristika elektrokemijskih sončnih celic, pripravljeneh z dvema različnima elektrolitoma na osnovi acetonitrila (polna črta) oz. ionske tekočine (črtkana črta), izmerjena pri standardnih preizkusnih pogojih (100 mW/cm^2 , 25°C , AM 1.5)

difuzijskem koeficientu ionov I_3^- v elektrolitu, zato je v tem primeru v elektrolitu potrebna višja koncentracija joda v primerjavi z elektrolitom na osnovi acetonitrila. Višja koncentracija jodidnega iona v elektrolitu veča verjetnost rekombinacij generiranih elektronov v sončni celici, kar posledično znižuje tok in učinkovitost pretvorbe sončne celice. Da bi se izognili problemu z rekombinacijami, so se uveljavile binarne mešanice ionskih tekočin, od katerih se ena z visoko viskoznostjo uporablja kot topilo, druga pa kot vir iona I^- . Do sedaj je najvišja objavljena učinkovitost pretvorbe take elektrokemijske sončne celice preseгла 7,3 % za majhno celico (0,158 cm²) z uporabo mešanice dveh ionskih tekočin 1-etil-3-metil-imidazolijevega tetracianoborata in 1-propil-3-metil-imidazolijevega jodida v volumenskem razmerju 7:13⁽¹⁶⁾. Z identičnim elektrolitom smo tudi v našem laboratoriju izdelali celice s 7,3-odstotno učinkovitostjo pretvorbe, pri čemer je bila ploščina celice 0,2 cm². Tokovno-napetostni odziv slednje je prikazan na sliki 3.

Razvoj elektrolita je šel tudi v smeri strjevanja elektrolita bodisi z organskimi^(18,19) in/ali organsko-anorganskimi mrežami⁽²⁰⁻²³⁾, bodisi z dodajanjem anorganskih nanodelcev v elektrolit^(10,24). V zadnjem primeru prihaja do organiziranja strukture elektrolita z nanodelcem v centru, ki mu sledijo imidazolijevi kationi, adsorbirani na površini anorganskega nanodelca, na zunanem robu pa sledi kontinuirna izmenjujoča veriga ionov I^- in I_3^- ⁽¹⁰⁾. Transport naboja preko take organizirane strukture ne temelji več le na difuziji, temveč tudi na t. i. reakciji izmenjave elektronov v organizirani strukturi v ionski tekočini. Tu prihaja do preskakovanja elektronov prek verige I^-/I_3^- , kar omogoča hitrejši prenos naboja v elektrolitu⁽²⁵⁾ in s tem do 20-odstotnega relativnega povečanja učinkovitosti pretvorbe tovrstnih sončnih celic^(10,24).

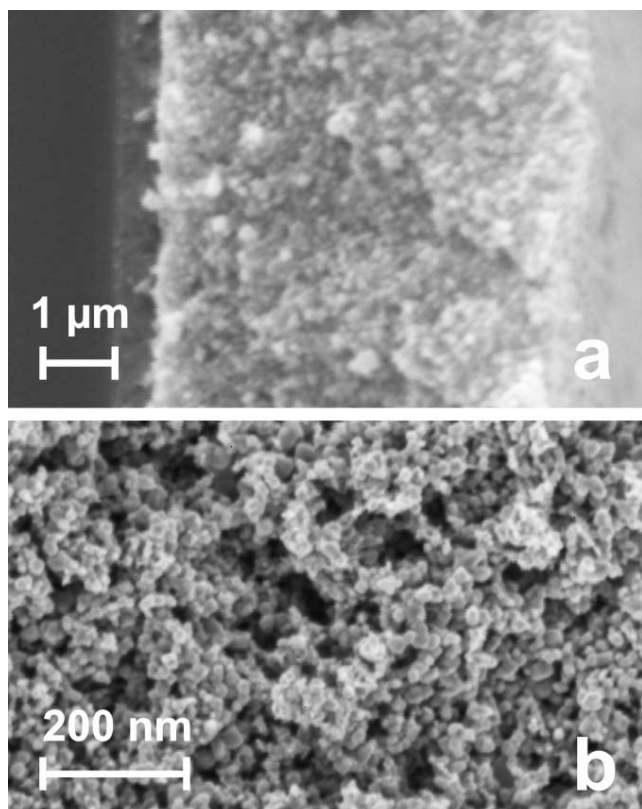
3 FOTOAKTIVNA PLAST

Znanstveni preboj sončnih EK-celic je bil dosežen z oplaščenjem nanokristalinične elektrode titanovega oksida z organokovinskim kompleksom barvila, v katerem poteče primarna pretvorba svetlobne energije v električno⁽¹⁾. Velika notranja površina plasti titanovega oksida, ki jo pridobimo z uporabo nanokristaliničnih delcev anatasa, omogoča adsorpcijo velike količine barvila in s tem zagotavlja odlično absorpcijo svetlobe. Poleg odlične absorpcije svetlobe, ki zagotavlja številčno generacijo prostih elektronov, je za učinkovito delovanje sončnih EK-celic pomemben tudi učinkovit prenos prostih elektronov v plasti titanovega oksida do prevodnega kontakta. Slednji zahtevi zadostimo z dobro medsebojno povezavo nanodelcev v plasti in dobro adhezijo plasti titanovega oksida na prevodno podlago.

Osnovno pasto TiO_2 , ki je primerna za nanos s sitotiskom, sestavljajo naslednje komponente: nanokristalinični delci TiO_2 , terpinovo olje (topilo), metilceluloza (vezivo) in metilhidroksi benzojska kislina, ki se uporablja kot dispergator za nanokristalinične delce TiO_2 ⁽²⁶⁾. Po nanosu plasti s sitotiskom ali "raklanjem" in po termični obdelavi plasti nad 350 °C dobimo porozno plast TiO_2 , ki se odlikuje po veliki notranji površini. Pomanjkljivost omenjene plasti je slaba medsebojna povezava nanodelcev in slab oprijem plasti na transparentno prevodno podlago, kar se neposredno pozna na manjši učinkovitosti pretvorbe sončne celice.

Za izdelavo visokoučinkovitih elektrokemijskih sončnih celic je P. Wang s sodelavci predlagal⁽²⁷⁾ izdelavo plasti TiO_2 v štirih korakih. V prvem se podlaga (steklo, prevelečeno s prevodno plastjo $SnO_2:F$) potopi v vodno raztopino titanovega (IV) klorida za 30 minut pri 70 °C. Pri tem se na podlagi izoblikuje tanka kompaktna plast titanovega oksida, ki zagotavlja dober kontakt med prevodno podlago in naslednjo plastjo titanovega oksida. V drugem koraku sledi nanos osnovne paste nanokristaliničnega titanovega oksida (delci TiO_2 velikosti 20 nm anatasne modifikacije), kot je opisana zgoraj, s sitotiskom. Tretja plast je prav tako nanesena s sitotiskom, le da so v tem primeru v pasti večji delci titanovega oksida (400 nm). Posamezne plasti so pred nanosom naslednje plasti termično obdelane s postopnim segrevanjem do 500 °C, kar omogoča ohranitev nanoporozne strukture TiO_2 -elektrode z veliko notranjo površino. Četrti korak je obdelava triplastne TiO_2 -elektrode z alkoholno raztopino titanovega (IV) klorida, ki zagotovi povezovanje nanodelcev titanovega oksida v porozni plasti. Ta rešitev je tehnološko zelo kompleksna in neekonomična, saj izdelava TiO_2 -elektrode poteka v štirih stopnjah, pri čemer so uporabljene različne tehnike nanosa plasti in različni izhodiščni materiali.

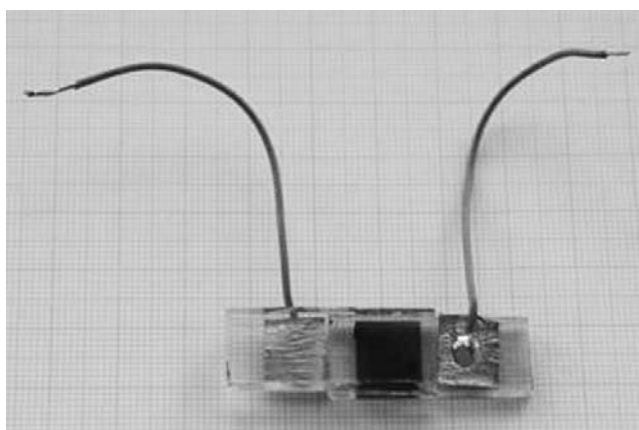
V našem laboratoriju smo za izdelavo visokoučinkovitih elektrokemijskih sončnih celic razvili pasto, ki zagotavlja pripravo plasti TiO_2 z veliko notranjo površino in sočasno dobro povezavo nanodelcev med seboj ter dobro adhezijo plasti na prevodno podlago v enem koraku⁽²⁸⁾. Problem je rešen z vmešanjem nanokristaliničnega prahu TiO_2 v TiO_2 -sol, pripravljen po Pechinijevi sol-gel-metodi^(29,30). Pechinijeva metoda temelji na pripravi sola na osnovi poliestra, ki nastane ob mešanju etilen glikola, citronske kisline in kovinskega alkoksida. Za učinkovito tvorbo poliestra mora biti molsko razmerje citronske kisline in etilen glikola 1 : 4, medtem ko količino kovinskega alkoksida lahko spreminjamo. To pomeni, da molsko razmerje med kovinskim alkoksidom, citrónsko kislino in etilen glikolom lahko zapišemo kot 1 : X : 4X.



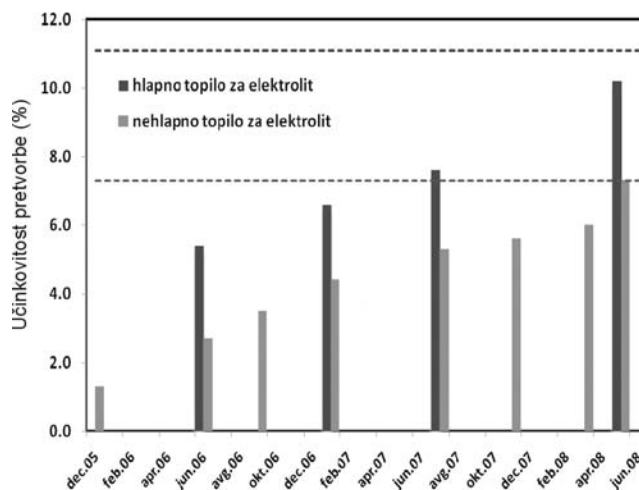
Slika 4: Posnetka prečnega prereza TiO_2 -plasti, narejen z vrstičnim mikroskopom ob uporabi različnih povečav

Ob dodatku nanokristaliničnega TiO_2 -prahu v TiO_2 -sol, ki je osnovan na Pechinijevi metodi, pri čemer smo uporabili titanov alkoksid, pridobimo TiO_2 -pasto primernih lastnosti za nanos na različne podlage s sitotiskom, "raklanjem" ali s čopičem oz. valjčkom.

Termična obdelava plasti pri temperaturi nad 400°C vodi do eksotermnega razpada poliestra, pri čemer nastane TiO_2 -plast z veliko notranjo površino. Optimizacija razmerja med alkoskidom in poliestrom (spreminjanje vrednosti X) nam je omogočila pripravo plasti s sočasno dobro povezavo nanodelcev med



Slika 5: Fotografija tipične elektrokemijske sončne celice, izdelane v našem laboratoriju



Slika 6: Pregled razvoja elektrokemijskih sončnih celic, izdelanih v Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko, v luči izboljševanja njihove učinkovitosti pretvorbe sončne energije v električno. Črtkani črti prikazujeta v svetu najvišji vrednosti učinkovitosti pretvorbe za dve vrsti uporabljenih elektrolitov v elektrokemijskih sončnih celicah.

seboj in dobro adhezijo le-te na prevodno podlago⁽³⁰⁾. Slika 4 prikazuje posnetek optimirane TiO_2 -plasti, narejen z vrstičnim mikroskopom ob uporabi več različnih povečav.

Za pripravo fotoaktivne elektrode, ki je primerna za uporabo v elektrokemijski sončni celici, je treba plast TiO_2 oplaščiti še z barvilom. Kot barvilo se uporabljajo predvsem rutenijevi kompleksi, katerih energijska vrednost LUMO-pasu je skladna z energijsko vrednostjo prevodnega pasu TiO_2 -plasti (slika 2) in se odlikujejo po odlični stabilnosti. Fotoaktivno elektrodo smo pripravili tako, da smo plast TiO_2 potopili v 10^{-4} M etanolno raztopino barvila (rutenijev kompleks, $\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridil-4,4'-dikarbonsilat})_2$ (NCS)₂, Solaronix). Barvilo se veže na površino TiO_2 le v monomolekulski plasti, tako da lahko iz količine vezanega barvila na volumensko enoto sklepamo na povečanje ali zmanjšanje velikosti notranje površine različnih TiO_2 -plasti. Iz omenjenih plasti nam je uspelo pripraviti visokoučinkovite elektrokemijske sončne celice (slika 5), njihova tokovno-napetostna karakteristika je prikazana na sliki 3⁽¹²⁾.

4 SKLEP

Z razvojem elektrokemijskih sončnih celic smo se v Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko pričeli ukvarjati v letu 2004. Slika 6 prikazuje pregled razvoja v luči izboljševanja učinkovitosti pretvorbe dveh vrst elektrokemijskih sončnih celic, ki se razlikujeta v vrsti uporabljenega elektrolita (hlapni – acetonitril in nehlapni – ionske tekočine). Koraki v napredku so bili postopni. Razumevanje delovanja celice, predvsem spoznanja o omejevalnih mehaniz-

mih, vpliva temperature celice na učinkovitost pretvorbe, študija različnih vrst elektrolitov, izboljševanje tehnologije izdelave elektrokemijske sončne celice, tako kot tudi vpetost v mednarodni raziskovalni prostor so bili tisti ključni koraki, ki so nam z razvojem nove paste za pripravo učinkovite TiO₂ plasti omogočili priključitev na svetovni vrh.

5 LITERATURA

- ¹B. O'Regan in M. Graetzel, *Nature* **353** (1991), 737
- ²A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, 2002
- ³M.A. Green et. al, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **16** (2008), 61
- ⁴S. Ito et al, *Adv. Mater.* **18** (2006), 1202
- ⁵J. B. Ashbury et al, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 3110
- ⁶S. A. Haque et al, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 1745
- ⁷L. M. Peter, *Phys. Chem. Phys.* **9** (2007), 2630
- ⁸A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 269
- ⁹M. Berginc et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1** (2007), 821
- ¹⁰M. Berginc et al, *Thin Solid Films*, **516** (2008)
- ¹¹M. Grätzel, *Prog. Photovolt.* **14** (2006), 429
- ¹²U. Opara Krašovec et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* doi:10.1016/j.solmat.2008.11.012
- ¹³H. Matsumoto et al, *Chem. Lett.* **30** (2001), 26
- ¹⁴P. Wang et al, *Chem. Commun.* **24** (2002), 2972
- ¹⁵P. Wang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 1166
- ¹⁶D. Kuang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 7732
- ¹⁷P. Wachter et al, *J. photochem. photobiol., A Chem.* **197** (2008), 25
- ¹⁸W. Kubo et al, *Chem. Commun.* **4** (2002), 374
- ¹⁹W. Kubo et al, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 4374
- ²⁰E. Stathatos et al, *Chem. Mater.* **15** (2003), 1825
- ²¹N. Grošelj, *Vibracijske, strukturne, električne in optične lastnosti organskih/anorganskih hibridov z gasokromnimi lastnostmi*, doktorska disertacija, Ljubljana (2001)
- ²²E. Stathatos et al, *Adv. mater.* **14** (2002), 354
- ²³B. Orel et al, *Electrochem. commun.* **7** (2005), 692
- ²⁴S. Yanagida et al, *Fujikura Tech. Rev.* (2005), 59
- ²⁵R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003), 330
- ²⁶J. Wienke et al, *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (1997)
- ²⁷P. Wanget et al, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 14336
- ²⁸US Patent No. 3 330 697, (1967)
- ²⁹M. Hočevar et al, *J. sol-gel sci. technol.*, **48** (2008), 156
- ³⁰U. Opara Krašovec et al, *Patentna prijava številka P-200800128 (2008)*, Ljubljana: Urad RS za intelektualno lastnino

SELEKTIVNI BARVNI PREMAZI ZA SONČNE FASADE

Boris Orel¹, Lidija Slemenik Perše¹, Angela Šurca Vuk¹, Ivan Jerman¹, Dušan Merlini²

¹Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

²COLOR, d. d., Cesta komandanta Staneta 4, 1230 Medvode

POVZETEK

Pripravili smo barvne spektralno selektivne premaze, pri katerih odziv ni odvisen od njihove debeline (Thickness Insensitive Spectrally Selective (TISS)). Imajo različne barvne nianse in so primerni za solarne absorberje na fasadah zgradb. Spektralno selektivnost v premazih zagotavljajo aluminijeve luske, visoko sončno absorptivnost pa črni spinelni pigment. Modre in zelene premaze smo pripravili iz obarvanih (oplaščenih) aluminijevih lusk, rdeče pa z uporabo pigmenta železovega oksida in navadnih (neoplaščenih) aluminijevih lusk. Učinkovitost fototermske pretvorbe sončnega sevanja smo ocenili s sončno absorptivnostjo, termično emisivnostjo, učinkovitostjo delovanja in barvne metrike. Nadaljnji razvoj je usmerjen v pripravo premazov z dodanimi nanokompoziti, ki podelijo premazom oleofobne in hidrofobne lastnosti in s tem preprečujejo onesnaženje premazov pri dolgotrajni izpostavitvi na fasadah zgradb.

Selective coloured coatings for solar facades

ABSTRACT

Coloured thickness insensitive spectrally selective paint coatings appropriate for application as solar facades were prepared. The spectral selectivity is achieved with the addition of aluminium flakes, and high solar absorptance is due to the addition of black spinel pigment. Blue and green paint coatings were prepared using coloured (coated) aluminium flakes, while red coatings were prepared from iron oxide pigment and usual (uncoated) aluminium flakes. The efficiency of the photothermal conversion of solar radiation was evaluated by means of solar absorptance, thermal emittance, performance criteria and colour metrics. The development in future will be directed towards the preparation of coatings with added nanocomposites, which deliver oleophobic and hydrophobic i.e. anti-soiling properties to paint coatings on facades.

1 UVOD

Sončna energija je v razvoju človeka vseskozi prisotna, saj so bile že prve naseljitvene jame iz paleolitika večinoma obrnjene na sončno stran, neolitska in poznejša bakrenodobna bivališča pa imajo praviloma vhode obrnjene proti vzhodu, da jutranje sonce ogreje notranost bivališča po hladnih nočeh. Ozke alpske doline z naselji na južnih obronkih gora ponujajo dokaze za smotrno izrabo sončnega sevanja. Vendar vse do prve naftne krize v letu 1976 sončna energija ni pomenila pomembnega energijskega vira, vse je bilo prepuščeno naključju in iniciativi redkih posameznikov. Porast cene naftnih derivatov v zadnjih treh letih in splošen dvig porabe fosilnih goriv, skupaj z ogrevanjem ozračja, pa je pripeljal do izoblikovanja zahtev po uporabi sončne energije kot nadomestila za fosilna goriva.

V Evropi porabimo največ fosilnih goriv za ogrevanje stavb (49 %), nakaj manj jih gre za proizvodnjo električne energije (31 %), še manj pa za transport (19

%). Eden od odzivov na izredno visoko porabo energije je uporaba boljših toplotnih izolacij, ki vodi do nizkoenergijskih hiš, vendar tudi do "sick houses", saj gre varčevanje z energijo v tem primeru predvsem na račun zmanjšanja okenskih površin in pomanjkljivega prezračevanja. Uporaba biomase – čeprav smotrna – povečuje količino CO₂ v ozračju, poleg tega je temperatura, ki jo potrebujemo za ogrevanje stavb, le nekaj 10 °C, kar je smotrnejše pridobiti iz solarnih sprejemnikov kot pa s sežigom biomase pri temperaturi nekaj 100 °C. Zato je ogrevanje stavb s solarnimi sprejemniki edini primeren način. Potrditev pravilnosti te usmeritve daje Evropska solarna termična platforma (<http://www.esttp.com>), ki v svoji viziji predvideva vsaj 50 % pokritje energije za ogrevanje stavb s toploto, pridobljeno s solarnimi sprejemniki. Za to obstajajo realni pogoji, vendar le ob intenzivnem razvoju solarnih sprejemnikov in spremljajočih tehnologij, podprtem z raziskavami novih materialov in sistemov za skladiščenje toplote ter hladilnih solarnih naprav.

Nadaljnje povečanje proizvodnje solarnih kolektorjev – ta je skoraj 2 milijona m² na leto – ni problematično, pa vendarle zahteva razmislek. Na primer, za tipičen solarni kolektor, ki daje 300 kW h na leto, potrebujemo približno 5 kg bakra ali približno 16,5 kg bakra za 1 MW h leto. Če bi želeli povečati porabo solarne toplote letno samo za 1 % celotne energije, ki jo porabimo sedaj na svetu, bi potrebovali kar 22 milijonov ton bakra, torej več, kot je njegova letošnja svetovna proizvodnja (približno 15 milijonov ton). Zato je razvoj novih absorberjev in kolektorskih sistemov nujen. Prehod z bakra na aluminij ali pocinkano pločevino je ena od možnosti, druga, še neizrabljena, pa so solarni absorberji iz plastičnih mas. Ti se sicer v omejenem obsegu že uporabljajo predvsem za pripravo tople vode za bazene, vendar je za ogrevanje stavb njihova učinkovitost premajhna. Prav zato že poteka preverjanje upravičenosti uporabe solarnih absorberjev iz plastičnih mas v okviru programa IEA SCH (Task 39) (<http://www.iea-sch.org>).

Večina solarnih sistemov je prirejena za strehe zgradb. Ker je njihova površina manjša od površine fasad, so solarni fasadni sistemi eno od še ne dovolj raziskanih možnosti. Fasadni solarni kolektorji zahtevajo specifičen način zaradi estetskih zahtev pri oblikovanju fasad. Rezultati raziskav, ki jih je opravil Weiss ⁽¹⁾, so pokazali, da si več kot 85 % arhitektov

želi drugačne barvne nianse namesto črne, značilne za solarne absorberje, pa čeprav bi se morali zato zadovoljiti z nižjo učinkovitostjo fasadnih kolektorskih sistemov. Zato smo si zadali nalogo, da naredimo solarne absorberje, ki ustrezajo estetskim pogojem, ki jih zahtevajo arhitekti, vendar ne na račun njihove manjše energetske učinkovitosti. Čeprav obstaja vrsta črnih selektivnih prevlek z visoko selektivnostjo, se te za fasadne absorberje brez pokravnih stekel ne morejo uporabljati, saj pri izpostavi hitro propadejo. Selektivni barvni premazi so torej edina možnost, da zadovoljimo istočasno potrebi po selektivnosti, trajnosti in različnosti v barvnih niansah.

Črni neselektivni premazi so bile prve prevleke za absorberje v solarnih sprejemnikih⁽²⁻⁴⁾, selektivnost pa pridobijo na račun svoje majhne debeline, ki ne presega nekaj mikrometrov. Majhna debelina zagotavlja visoko prepustnost za infrardeče sevanje in s tem daje premazom nizko emisivnost, črni pigmenti pa zagotavljajo sončno absorptivnost. Izbira kovinske podlage je bistvena; tanki premazi na bakru imajo nižjo termično emisivnost kot enaki na aluminiju, nerjavna pločevina pa je od vseh najslabša, saj je njena termična emisivnost kar 14-odstotna, bakra pa le nekaj odstotna. Tako na primer črn selektiven premaz za solarni absorber, pripravljen z nanašanjem iz svitka (*coil-coating*), izkazuje tipične vrednosti sončne absorptivnosti $a_s \approx 0,90$ in termične emisivnosti $e_T = 0,25-0,30$ na aluminijevi podlagi, pri debelinah od 1 μm do 2 μm . Črne anorganske prevleke (večinoma so to oksidi težkih kovin s kermetno strukturo) za kovinske absorberje so v nadaljnjih letih izdelovali z vedno bolj izpopolnjenimi depozicijskimi tehnikami, kot na primer z vakuumskim naprševanjem (Sunselect (kromov oksinitrid), Alanod, Nemčija), vakuumskim neparjevanjem in elektrokemijskim nanosom (Solarhard (črni krom), Avstralija), nekaj je bilo tudi poizkusov drugačnih depozicijskih tehnik, kot je vlečenje tankih selektivnih prevlek iz koloidnih raztopin (železov manganov špinel, KI, Slovenija)⁽⁵⁻⁸⁾.

Vsi ti premazi (*Thickness Sensitive Spectrally Selective* (TSSS)) so tanki (od nekaj sto nanometrov do nekaj mikrometrov), mehansko neobstojni (niso primerni za fasade), se hitro odrgnejo, so črne barve, njihova termična emisivnost pa je, kot je bilo že omenjeno, odvisna od termične emisivnosti podlage in praviloma ni višja od 10 %⁽⁹⁻¹²⁾. Poizkusi, da bi naredili barvne TSSS-prevleke za absorberje^(11,12), niso bili uspešni in so bili omejeni le na barvne TSSS-premaze. Rezultati so pokazali, da mora biti debelina teh premazov vsaj 2–4 μm , da se doseže relativno visoka jakost obarvanja (metrična kroma $C^* > 12$). Vendar pri teh debelinah TSSS-premazi niso več

spektralno selektivni ($0,55 < a_s < 0,70$, $0,45 < e_T < 0,55$). Da bi se istočasno ugodilo zahtevi po visokem obarvanju in selektivnosti, je bilo treba uporabiti dragačen način, ki ga imajo spektralno selektivni premazi, katerih selektivnost je neodvisna od debeline premaza (*Thickness Insensitive Spectrally Selective* (TISS) *paints*). V TISS-premazih dosežemo selektivnost z dodajanjem kovinskih lusk (Al, Cu), ki vodijo do zelenega znižanja termične emisivnosti.

O TISS-premazih sta najprej poročala McKevely in Zimmer leta 1979⁽¹³⁾, realizirala pa sta jih Telker⁽¹⁴⁾ in Hoeflack⁽¹⁵⁾. Slednji je pripravil premaze iz črnega pigmenta, veziva in nizkoemisivskih aluminijevih (LE_T) lusk in dosegel $a_s = 0,90$ in $e_T = 0,45-0,50$. Vendar je bil tudi ta (TISS) premaz, čeprav selektiven, prav tako črn in zato neprimeren za vidne fasadne absorberje.

Tako smo v zadnjih nekaj letih v okviru EU-projektov⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ intenzivno raziskovali možnosti za pripravo TISS-premazov na osnovi aluminijevih lusk. Preizkusili smo različne črne (ogljje, perilen črno, bakrov kromit črno, sintetičen železov oksid črno) in obarvane pigmente v kombinaciji z aluminijevimi luskami, ki zagotavljajo nizko emisivnost (LE_T – *Low thermally emitting flakes*), uporabili pa smo tudi obarvane (oplašene) aluminijeve luske (CLE_T), ki premazu ne prinesejo le nizke emisivnosti, ampak tudi barvo. TISS-premaze smo pripravili na osnovi poliuretanskega in silikonskega veziva, modificiranega z akrilnimi skupinami. Vsi barvni selektivni TISS-premazi se odlikujejo po svoji dolgi trajnostni dobi in dobri obstojnosti v vseh okoljskih razmerah. So trdni in mehansko odporni, torej primerni za nezasteklene fasadne solarne absorberje. Apliciramo jih lahko pri sobni temperaturi ali pa skrajšamo čas utrjevanja z obdelavo pri 80 °C, kar je pomembno za industrializacijo. Njihova značilnost je tudi odlična adhezija na različne mineralne in polimerne podlage, slednje postajajo vedno bolj pomembne za proizvodnjo absorberjev iz polimernih materialov.

V tem prispevku poročamo predvsem o pripravi in optičnih lastnostih obarvanih TISS-premazov (modri, zeleni, rdeči) in podajamo nekaj rešitev, ki so plod našega sodelovanja pri evropskem projektu SOLABS, nekaj podatkov pa navajamo tudi o tem, kako z nanokompozitnimi additivi izboljšamo njihove hidrofobne in oleofobne lastnosti, pomembne predvsem za preprečevanje onesnaženja absorberjev pri izpostavitvi na fasadah zgradb ("*easy-to-clean*" *coatings*).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Materiali

Premazi. TISS-premazi so bili pripravljani po standardnih postopkih in njihova formulacija omogoča neposredno prilagoditev proizvodnim količinam. Poliuretansko vezivo z visokomolekularno maso in modificiranimi akrilnimi skupinami (BHBB-vezivo, Bayer, D) je bilo izbrano zaradi njegove dolgoročne stabilnosti pri različnih okoljskih razmerah. Premazi, pripravljani iz BHBB-veziva, se lahko utrjujejo pri sobni temperaturi (≈ 7 dni) ali pri $80\text{ }^\circ\text{C}$ (30 min). Kot črn (B) pigment za izboljšanje sončne absorptivnosti je bil izbran CuCr_2O_4 spinel črno (Ferro, D). Koncentracija (tj. koncentracijsko razmerje pigment-volumen, PVK) nizkoemisijstih aluminijastih lusk (LE_T) v premazih močno vpliva na spektralno selektivnost TISS-premazov in naj bi preseгла 30 %. Samo LE_T -pigmenti, sestavljeni iz Al-lusk z dimenzijami nad $50\text{ }\mu\text{m}$, naj bi vodili do nizkoemisijstih premazov. LE_T -pigment se lahko zamenja z obarvanimi (oplaščenimi) aluminijevimi luskami (CLE_T), ki vodijo do nizke emisije in barve premazov. Preizkušeni so bili modri in zeleni CLE_T -pigmenti. Rdeče obarvani premazi so bili narejeni iz obarvanega (C) železovega oksida (BASF, D) in nizkoemisijstih LE_T -pigmentov. V študiji smo preizkusili naslednje sestave premazov:

modri (črn pigment B + modri CLE_T) – vzorci BHBB BLUE 2-1 do 2-7;

zeleni (črn pigment B + zeleni CLE_T) – vzorci BHBB GREEN 2-1 do 2-7;

zeleni (črn pigment B + zeleni CLE_T + LE_T) – vzorci BHBB GREEN 2-1 do 2-7 + LE_T ;

rdeči (črn pigment B + rdeči C pigment + LE_T) – vzorci BHBB RED 2-1 do 2-7.

Oštevilčenje vzorca 2-1 pomeni, da ni bilo dodanega črnega pigmenta B, medtem ko naraščajoče številke vzorcev od 2-2 do 2-7 označujejo naraščajočo količino pigmenta B.

Priprava nanokompozitov $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$ / DICH (Desmodur). Naslednji korak je bila priprava kopolimera iz nanokompozita $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$ in 1,6-diisocianatoheksana. Pripravili smo raztopine $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$ in 1,6-diisocianatoheksana (DICH) v različnih molskih razmerjih ($\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$: DICH = 1 : 130, 1 : 65, 1 : 44, 1 : 32, 1 : 26). V manjšo čašo smo zatehtali $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$, ki smo ga predhodno sintetizirali, dodali kloroform (Varianta 1) ali mešanico aromatskih topil (Varianta 2), ki se sicer uporabljajo za poliuretanske premaze. Z magnetnim mešalom smo dispergirali raztopino $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$ ter dodali razredčeno poliestersko komponento poliuretanskega premaza Desmophen (A). Raztopino smo dobro premešali in dodali utrjevalec Desmodur (B). Vzorce smo

mešali 10 min in nato z okvirjem za nanašanje barv nanесли mešanice premaza in nanopolnila na objektna stekla.

Priprava mešanic različnih alkilalkoksisilanov za doseganje prevleke z oleofobnimi lastnostmi. Da bi naredili prevleke, ki imajo tudi oleofobne lastnosti, smo naredili poliedrične silseskvioksane $(\text{R}_x\text{R}_y\text{SiO}_{3/2})_n$ ($n = 6, 12, 14 \dots x + y = 8$) iz mešanic, kot so metil, oktil, fenil in perfluorooktil z IBTMS. V ta namen smo pripravili 5-odstotne raztopine metoksisilanov v metanolu. Raztopine smo dobro homogenizirali in jih z metodo potapljanja nanесли na objektna stekla. Vse raztopine smo predhodno hidrolizirali z dodatkom 0,1 M HCl in dodali vodo v molskem razmerju Si : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$. Vzorce smo nanašali šele po 2 h, upoštevaje dejstvo, da je v tem času potekla hidroliza. Preverili smo tudi, ali je bil čas 2 h dovolj dolg za hidrolizo. Vse vzorce smo nato termično utrdili pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h) in jim izmerili omakalne kote z različnimi topili.

2.2 Inštrumenti

Refleksijski spektri v srednjem spektralnem IR-območju so bili izmerjeni na spektrometru Bruker IFS 66/S, opremljenem z integracijsko sfero (OPTO-SOL), ki kot standard za difuzno reflektanco uporablja zlato ploščico. Refleksijski spektri v vidnem (VIS) in bližnjem (NIR) območju so bili izmerjeni na Perkin Elmer Lambda 900 z dodatkom PELA 1020 med 2500 nm in 250 nm (Univerza v Mariboru). Vrednosti sončne absorptivnosti (a_s) in termične emisivnosti (e_T) so bile določene iz refleksijskih spektrov s standardno proceduro ⁽¹⁹⁾. Merilo učinkovitosti delovanja premazov (Performance Criteria) je bil izračunan po enačbi:

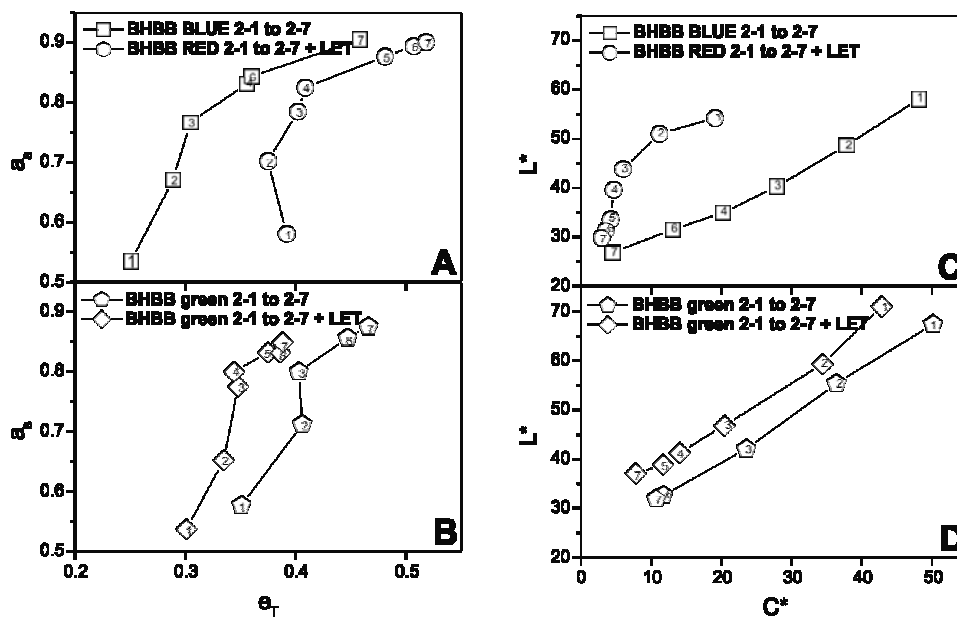
$$PC_{0,34} = a_s - 0,95 + 0,34(0,95 - e_T) \quad (1)$$

Faktor 0,34 se nanaša na nezastekljene fasadne absorberje. $PC_{0,34}$ je nič za črne spektralno neselektivne premaze in doseže vrednost 0,306 pri visoko selektivnih vakuumsko napršenih premazih z $a_s = 0,95$ in $e_T = 0,05$. Barvne koordinate (a^* , b^*), kroma (C^*) in svetlost (L^*) barvnih premazov so bile dobljene iz merjenj refleksije na Datacolor spectraflash SF 600 X inštrumentu, opremljenem s standardnim programom za določitev CIELAB-vrednosti (Color, d. d., SI). SEM-posnetki so bili narejeni na vrstičnem elektronskem mikroskopu FE-SEM Supra 35 VP.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Spektralno selektivni TISS-premazi

Optične lastnosti premazov. Spreminjanje a_s vs. e_T za modre, rdeče in zelene premaze je prikazano na sliki 1A, B. Modri in zeleni premazi so bili narejeni iz



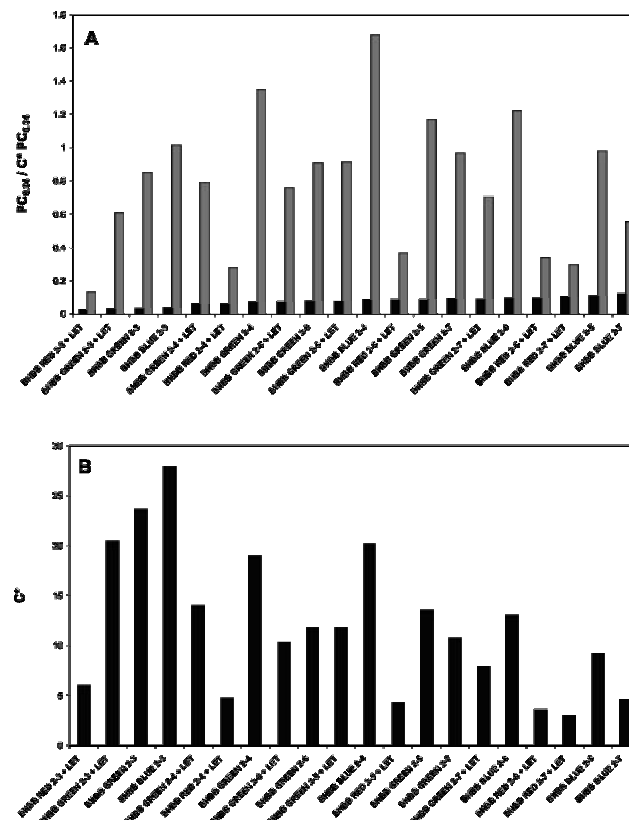
Slika 1: Spreminjanje: A,B) a_s vs e_T in C,D) L^* vs C^* za modre, rdeče in zelene spektralno selektivne premaze, pripravljene z uporabo poliuretanskega (BHBB) veziva. Številke v simbolih označujejo številko vzorca in s tem tudi naraščanje količine črnega B-pigmenta. Vzorci, označeni s številko 1, so bili pripravljene brez črnega B-pigmenta.

obarvanih aluminijevih lusk (CLE_T), medtem ko so bili rdeči pripravljene iz železovega oksida in LE_T -pigmentov. S sliko je razvidno, da naraščanje količine dodanega črnega B-pigmenta povzroči hkratio naraščanje sončne absorptivnosti in termične emisivnosti pri vseh premazih. To smo pričakovali glede na zmanjšanje parcialnih PVK-razmerij CLE_T -pigmentov z 18,7 % v osnovnih vzorcih BHBB BLUE 2-1 in BHBB GREEN 2-1 na 16,9 % v končnih premazih BHBB BLUE 2-7 in BHBB GREEN 2-7. Najnižje vrednosti e_T , pa tudi spektralne selektivnosti, so bile dobljene za modre premaze. Lastnosti zelenih premazov niso dosegle lastnosti modrih, kar je posledica različnih lastnosti modrih in zelenih CLE_T -pigmentov. Dodatek LE_T zelenemu premazu, pripravljene iz CLE_T , je sicer zmanjšal vrednosti e_T za okoli 0,05, vendar pa se je zmanjšala tudi a_s , čeprav v manjšem obsegu.

Najvišje vrednosti krome (C^*) so bile dobljene za vzorce 2-1, v katerih ni bilo dodanega črnega pigmenta. Naraščanje količine črnega pigmenta je povzročilo zmanjšanje C^* -vrednosti in tudi svetlosti (L^*) premazov. Višje C^* -vrednosti so bile dobljene za modre in zelene premaze, narejene iz CLE_T -pigmentov kot za rdeče premaze, narejene iz pigmenta železovega oksida in LE_T -lusk.

Spektralna selektivnost vs. barva pripravljenih TISS-premazov. Učinkovitost pripravljenih premazov za fototermično pretvorbo sončnega sevanja smo ocenili z izračunom kriterija učinkovitosti delovanja $PC_{0,34}$ za nezastekljene kolektorje (poglavje 2.3). Na sliki 2A so razvidni premazi, ki zadostujejo merilu učinkovitosti delovanja $PC_{0,34} > 0$, razvrščeni glede na njihovo naraščajočo vrednost (1. črni stolpci). Med 14

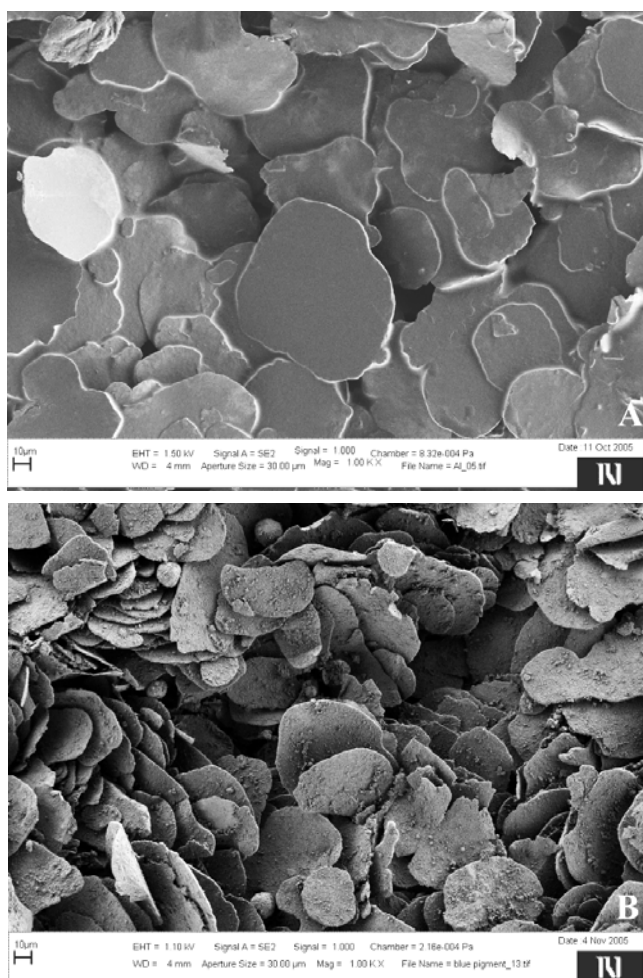
zelenimi, 7 modrimi in 7 rdečimi premazi zadostuje temu merilu 10 zelenih, 5 modrih in 5 rdečih premazov. Najvišje $PC_{0,34}$ -vrednosti so bile dobljene za zelene, modre in rdeče vzorce, oštevilčene z 2-5 do 2-7, z najvišjo koncentracijo črnega pigmenta.



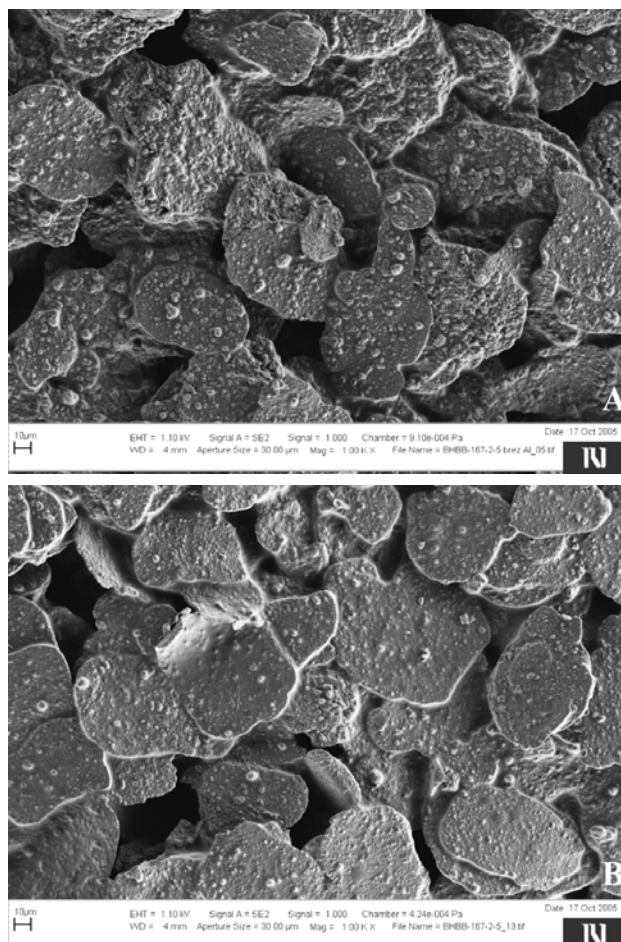
Slika 2: Razvrstitev TISS-premazov glede na naraščajočo vrednost $PC_{0,34}$: A) vrednosti $PC_{0,34}$ (1. črni stolpci), $C^* PC_{0,34}$ (2. sivi stolpci) in B) vrednosti krome C^*

Za uporabo premazov v barvnih solarnih fasadah pa sta poleg spektralne selektivnosti iz arhitekturnega vidika velikega pomena tudi barva premazov in njihova estetska podoba. Zaradi tega smo določili tudi kromatski kriterij učinkovitosti (C^*PC) kot produkt krome in kriterija učinkovitosti delovanja ($C^*PC = C^*PC_{0,34}$). Rezultati so predstavljeni na sliki 2A (2. sivi stolpci). Razvidno je, da so vrednosti C^*PC premazov BHBB RED najnižje in ne presegajo 0,4. To je posledica nizkih vrednosti krome ($C^* \leq 6$) rdečih premazov (slika 2B).

Modri TISS-premazi izkazujejo najvišje C^*PC -vrednosti, na primer $C^*PC = 1,68$ pri premazih BHBB BLUE 2-4, medtem ko so bile pri vzorcih BHBB BLUE 2-3, 2-5 in 2-6 dosežene C^*PC -vrednosti od 0,98 do 1,22. Med modrimi premazi je bila najnižja vrednost C^*PC dobljena za najtemnejši premaz BHBB BLUE 2-7 z najvišjo vsebnostjo črnega pigmenta ($C^*PC = 0,55$). Pričakovano so zeleni TISS-premazi dosegli vmesne vrednosti C^*PC ($C^*PC = 0,61 - 0,96$), z izjemo premazov BHBB GREEN 2-5 ($C^*PC = 1,17$) in BHBB GREEN 2-4 ($C^*PC = 1,35$). Poudariti je treba, da je dodatek LE_T -pigmenta



Slika 3: SEM-posnetki: A) premaza, narejenega iz LE_T -pigmenta, in B) čistega modrega CLE_T -pigmenta



Slika 4: SEM-posnetki zelenega premaza, narejenega iz pigmentov: A) CLE_T (BHBB GREEN 2-5) in B) CLE_T in LE_T (BHBB GREEN 2-5 + LE_T)

zelenim TISS-premazom (vzorci BHBB GREEN 2-1 + LE_T to BHBB GREEN 2-7 + LE_T) vodil do slabše učinkovitosti, kljub njihovi nizki termični emisivnosti.

Morfologija premazov. SEM-posnetek premaza, narejenega iz LE_T -pigmenta v BHBB-vezivu, je pokazal samo LE_T -lusk z dimenzijami 60–80 μm (slika 3A). Podoben je bil tudi SEM-posnetek čistega modrega CLE_T -pigmenta, le dimenzija CLE_T -lusk je nekoliko manjša ($\approx 50 \mu\text{m}$), površina lusk pa ni gladka (slika 3B). Po dodatku črnega B-pigmenta je postala površina CLE_T enakomerno prekrita z mnogo manjšimi delci s povprečno velikostjo 1 μm . Prikazana primera sta zeleni vzorec BHBB GREEN 2-5 (slika 4A) in BHBB GREEN 2-5 + LE_T (slika 4B). Očitno je, da se pigment B pritrdi na površino CLE_T -lusk. Dodatek LE_T -pigmenta zadnjemu vzorcu (slika 4B) lahko razložimo z upoštevanjem razlik v dimenzijah lusk čistega LE_T - in obarvanega CLE_T -pigmenta.

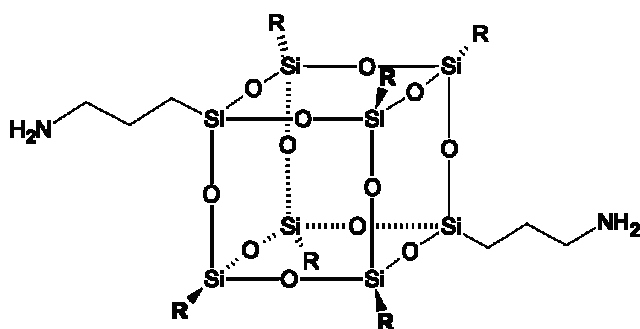
3.2. Poliedrični oligomerni silseskvioksani (POSS) kot multifunkcionalni aditivi za TISS-premaze

($\text{RSiO}_{3/2}$)_n-molekule (POSS) imajo kot nanopolnila za organske polimere in premaze določene prednosti,

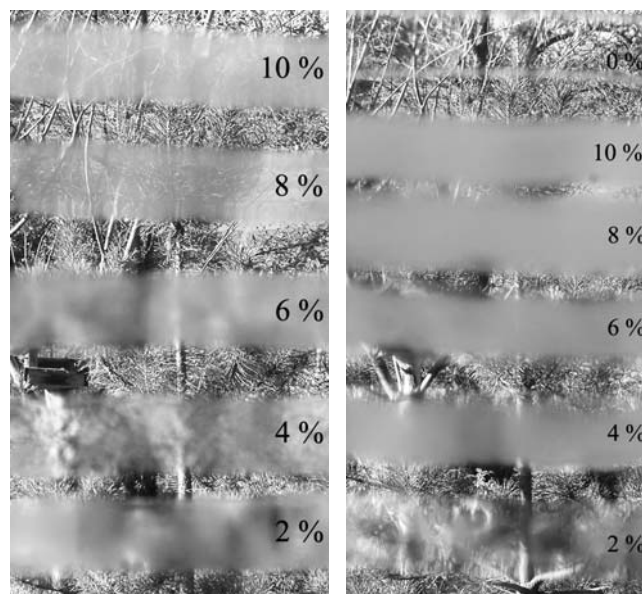
ki izhajajo iz njihove strukture in velikosti (slika 5). Razvoj pospešujejo zahteve po stalnem izboljševanju lastnosti premazov, posebno v smislu izboljšanja njihovih pralnih ("easy-to-clean") lastnosti ⁽²⁰⁾, ki jih lahko dosežemo s primerno hidrofobizacijo in oleofobizacijo. Predvsem pa POSS kot nanopolnila tudi izboljšajo mehanske lastnosti; silsekvioksani se namreč uvrščajo med najmanjše doslej znane silike, te pa so kompaktni nanodelci in zato po svoji naravi idealni za vključitev v polimerno matriko. Ker pa vsak od njih nosi še dodatno organsko skupino s posebno funkcionalnostjo in reaktivnostjo (R_x), se silsekvioksani trdno, s kovalentnimi vezmi, vpnejo v polimer in zato delujejo kot reaktivno nanopolnilo. Poleg tega njihova majhnost in majhna površinska napetost, ki jo pridobijo zaradi R_x -skupin omogoča, da se porazdelijo enakomerno po vsem volumnu polimera, predvsem v prostore med kristaliničnimi domenami. Pri vnosu POSS s primerno izbranim R_x se zmanjša možnost, da pride do flokulacije; polimer z nanopolnilom ne sipa svetlobe, je optično transparenten. Tako dobimo na račun dejstva, da so nanodelci v polimer kemijsko vezani, mehansko boljši in optično bolj transparenten nanokompozit. Pričakovati je, da se tako pripravljen polimer izrazito razlikuje od tistih s klasičnimi polnili (20), ki imajo mikrometrске velikosti osnovnih delcev, kot so nanocevke in nanodelci TiO_2 oziroma aluminijvega oksida.

Priprava nanokompozitov – vključevanje $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ v poliuretansko smolo Desmofen (A), premrežno z Desmodurom (DICH). $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ (slika 5) (A = aminopropil, IB = isobutil) smo vključili v Desmodur (A)/Desmofen sistem (poliuretanska smola za TISS-premaze) v različnih masnih koncentracijah: (0, 4, 6, 8 in 10) %.

Opazili smo, da se v vseh primerih spremeni transparentnost premazov in da motnost narašča s koncentracijo nanopolnila. Ker je dispergiranje $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ odvisno od njegove topnosti, smo uporabili dvojce različnih topil: topilo, ki ga sicer uporabljamo za pripravo premazov (mešanica aromatskih topil) (Varianta 2), in kloroform (Varianta 1)



Slika 5: Struktura amino-izobutil funkcionaliziranega polidimetičnega silseskvioksana



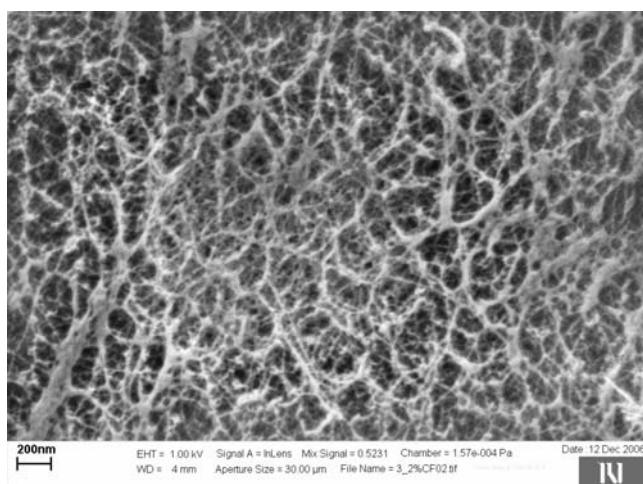
Varianta 1: Topilo je kloroform

Varianta 2: Topilo za poliuretanske premaze

Slika 6: Optična prepustnost premaza z dodanim $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$

(slika 6). Čeprav smo dodali v premaz enako koncentracijo kristaliničnega $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$, je pri koncentraciji 2 % $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$, raztopljenega v mešanici aromatskih topil, manjša kot v primeru, ko smo $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ raztopili v kloroformu. To kaže na to, da se enaka količina $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ porazdeli v premazu bolj enakomerno, če je $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ predhodno raztopljen v mešanici aromatskih topil, čeprav lahko dosežemo večje koncentracije nanopolnila v primeru, ko ga dodajamo raztopljenega v kloroformu, saj je njegova topnost večja. Odprto ostaja torej vprašanje dispergiranja $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$, ki je kot kaže odvisen od polarosti vseh komponent v premazu: veziva, trdilca in topil. Vsak po svoje vpliva na stopnjo dispergiranja $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ v končnem premazu. Da bi dobili podrobnejši vpogled v stopnjo porazdelitve $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ v premazu, smo najprej opravili mikroskopiranje premazov.

Podrobnejši vpogled v stopnjo porazdelitve $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ v premazu smo dobili z mikroskopiranjem (SEM) premazov (slika 7). Te smo najprej jedkali v kisikovi plazmi, nato pa opravili mikroskopiranje njihove površine. SEM-posnetki jasno prikazujejo, da je sestava kompozita dvofazna in da je osnovna matrika premaza prepredena z dodatno strukturo, za katero smo domnevali, da ustreza aglomeracijam $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$. Dobro so vidni mrežasti vključki v polimer. Očitno smo s plazemskim čiščenjem odstranili vezivo, ostanek je nanopolnilo. Izkazalo se je, da je v primeru uporabe kloroforma (Varianta 1) pri raztapljanju 2 % $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ nastala bolj fina in manj aglomerirana mreža silseskvioksanov kot v primeru, ko smo 2 % $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ najprej raztopili v



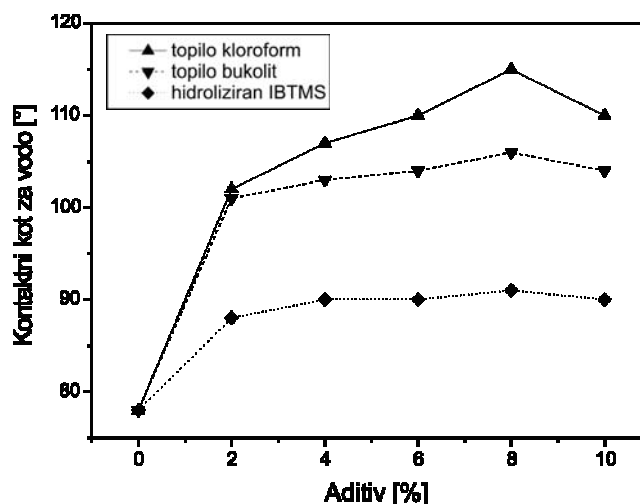
Slika 7: SEM-posnetek vrhnje plasti premaza z 2 % $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$

mešanici aromatskih topil in mešanico potem vstavili v polimer.

Lastnosti premazov z dodanim nanopolnilom $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ – hidrofobnost. Eden od glavnih problemov, s katerimi se srečujemo pri doseganju hidrofobnih površin premazov je v tem, da se hidrofobni dodatki s časom, ob uporabi premazov, izlužijo in se njihov učinek zato zmanjša ali celo popolnoma izgine. Ta efekt je še posebno močan pri oleofobnih dodatkih na bazi fluoriranih organskih polimerov, ki jih je zelo težko vključiti ireverzibilno v polimerno matriko, saj nimajo reakcijskih skupin za vezavo v strukturo, kot jih ima na primer $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$. Tako smo najprej ugotovili, kakšna je hidrofobnost IBTMS, iz katerega smo pripravili $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$. Hidroliziran IBTMS smo nanесли na stekleno ploščico, ga posušili, termično obdelali (140 °C, 1 h) in izmerili kontaktni kot za vodo. Bil je pričakovano nizek, in sicer manjši od 90° (slika 8). Nasprotno so bili kontaktni koti v primeru $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$, nanesenega na steklo, več kot 110°. Očitno je tudi, da je kontaktni kot odvisen od topila, kar smo že ugotovili za transparentnost in pokazali tudi s SEM-posnetki plazemsko jedkanih vzorcev (slika 7). Dobra stran nanopolnila je tudi v tem, da povečanje kontaktnega kota izkazuje ekstrem; koncentracije višje od 10 % ne spremenijo več kontaktnega kota, s čimer se tudi pokaže ekonomičnost dodajanja POSS-nanopolnil za doseganje hidrofobnih efektov.

4 SKLEPI

Modri, zeleni in rdeči poliuretanski TISS-premazi so bili narejeni in preučeni z vidika njihove praktične uporabe na solarnih fasadah. Spektralna selektivnost barvnih premazov je bila določena glede na kriterij učinkovitosti delovanja, pri katerem je bil uporabljen



Slika 8: Odvisnost kontaktnega kota za vodo prevlek $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$, nanesenih na steklo, v odvisnosti od priprave: nanopolnilo, raztopljeno v kloroformu, mešanici aromatskih topil, ki jih sicer uporabljamo v premazih (A+B+C), in samega prekurzorja IBTMS.

faktor 0,34 za nezastekljene zbiralnike. Preliminarne določitve dolgoročne stabilnosti (slani testi, temperaturna stabilnost) so potrdili, da so premazi ustrezni za nezastekljene solarne absorberje v solarnih fasadah. Rezultati so pokazali, da zeleni in modri premazi, pripravljene na osnovi obarvnih (oplaščenih) nizkoemisijjskih aluminijevih lusk, istočasno izkazujejo pozitivne vrednosti kriterija učinkovitosti delovanja in kroma-vrednosti nad 7. Rdeči TISS-premazi so se slabše izkazali, v glavnem zaradi svojih nižjih kroma-vrednosti. V prihodnosti se bomo posvetili nadaljnemu izboljševanju njihove selektivnosti in barve.

Pokazali smo, da je možno doseči hidrofobnost polimernih veziv, ki jih uporabljamo za pripravo barvnih selektivnih TISS-premazov, ki je neprimerno večja od hidrofobnosti, ki jo dosežemo z dodajanjem komercialno dosegljivih silanov. To odpira nove možnosti za izboljšanje obstojnosti barvnih selektivnih TISS-premazov in razširja njihovo uporabo na solarne sprejemnike na fasadah zgradb.

Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo M. Mozetiču za plazemsko jedkanje premazov. Prispevek je povzetek predavanja v počastitev 70-letnice prof. P. Novaka, začetnika termosolarnih tehnologij v Sloveniji.

5 LITERATURA

- W. Weiss, I. Stadler, Façade integration – a new and promising opportunity for thermal solar collectors. In: Proc. Ind. Workshop of the IEA Solar Heating and Cooling Programme, Task 26, Delft, Netherlands
- O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, (1981). Solar Selective Surfaces, John Wiley & Sons, New York, Ch. 5.

- ³H. Y. B. Mar, R. E. Peterson, P. B. Zimmer, *Thin Solid Films*, 39 (1976), 95–103
- ⁴G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, Selectively Solar-Absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degradation. In: *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, C. G. Granqvist (Ed.), Pergamon, Oxford, 1991, 70–105
- ⁵S. W. Moore, *Solar Energy Mater.*, 12 (1985), 435–447
- ⁶S. W. Moore, *Proc. SPIE* 502 (1984), 68
- ⁷B. Orel, Z. Crnjak Orel, N. Leskovšek, M. Klanjšek Gunde, *Surf. Coat. Int.* 75 (1992), 488–494
- ⁸B. Orel, Z. Crnjak, I. Radoczy, *Solar Energy Mater.* 18 (1988), 97–107
- ⁹Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, B. Orel, M. Köhl, Optical properties of black and green selective paints: stability studies of black painted spectrally selective coatings. In: *EuroSun'96 proceedings*, A. Goetzberger, J. Luther (Eds.), DGS-Sonnenenergie, Freiburg, Germany, 1996, 500–504
- ¹⁰Z. Crnjak Orel, B. Orel, A. Lenček, M. Hutchins, Optical properties of black and mixed paint coating in different colour shade on Al-substrate. In: *Eurosun 98, Book of Abstracts*, (A. Kreiner, R. Perdan, Ž. Kristl (Eds.)), International Solar Energy Society – Slovenian Section, Ljubljana, 1998, III.1.3
- ¹¹Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 61 (2000), 445–450
- ¹²Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, M. G. Hutchins, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 85 (2005), 41–50
- ¹³W. D. McKinley, P. B. Zimmer, *Proc. 11th natl. SAMPE Technical Conference*, Boston, 1979, 435–442
- ¹⁴M. Telkes, U.S. Patent 4.011.19095
- ¹⁵M. Hoeflaak, Optimisation of Spectrally Selective Coatings for Flat Plate Collectors, 8th International Conference, Amsterdam, 1988, 230
- ¹⁶SUNFACE, Solar building facades, EU project, Contract N^o IC20-CT98-0402 (JOR3-CT98-0240)
- ¹⁷COORFACE, Coloured Collector Facades for Solar Heating Systems and Building Insulation, EU project, Contract N^o ENK6-CT-2001-30009
- ¹⁸SOLABS, Development of Unglazed Solar Absorbers (Resorting to Coloured Selective Coatings on Steel Material) for Building Facades, and Integration into Heating Systems, EU project, Contract N^o ENK6-CT-2002-00679
- ¹⁹M. G. Hutchins, Spectrally Selective Materials for Efficient Visible, Solar and Thermal Radiation Control. In: *Solar Thermal Technologies for Buildings*, M. Santamouris (Ed.), James&James, London, 2003
- ²⁰J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites*, McGraw-Hill, New York, 2006

TERMIČNI PRŠILNI POSTOPKI NANAŠANJA PREVLEK

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Termični pršilni postopki najrazličnejših izvedb omogočajo nanos relativno debelih obrabno in korozijsko obstojnih prevlek. Tako lahko pripravimo prevleko skoraj iz poljubnega materiala – od plastike do kovine in keramike. Termični pršilni postopek vključuje segrevanje materiala v obliki prahu ali žice do tališča. Močan curek plina razprši talino v kapljice in jih pospeši na podlage, kjer se oprimejo, ohladijo in oblikujejo prevleko. V prispevku opisujemo različne izvedbe termičnih pršilnih postopkov.

Thermal spray coating methods

ABSTRACT

Thermal spray coating technology offers a number of method variations to deposit relatively thick wear and corrosion resistant coatings. Almost any material, from plastics to metals and ceramics can be thermally sprayed to form a coating. The thermal spray process involves heating of the source material (in the form of a wire or a powder) to form molten droplets which are accelerated in the gas stream towards the substrate where they solidify. In this paper, basic principles of thermal spray coating techniques are described.

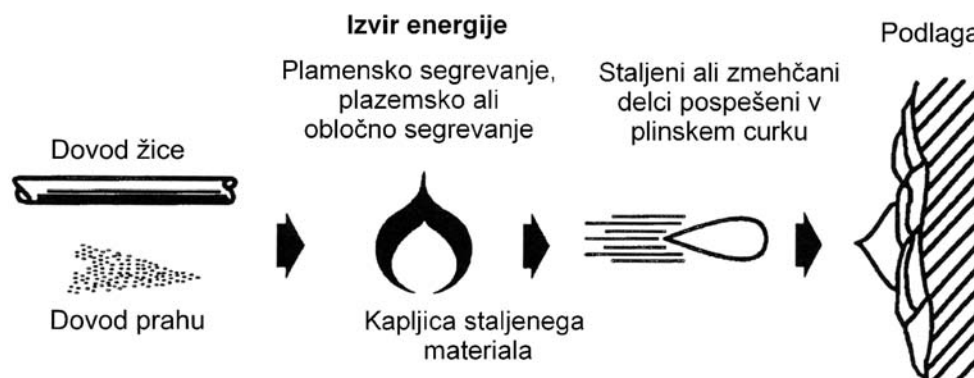
1 UVOD

Odkritje termičnega pršilnega postopka (*thermal spray deposition*) pripisujejo Švicarju Schoopu ⁽¹⁾. Ta je okrog leta 1900 naredil poizkus, ki je bil osnova za razvoj termičnih pršilnih postopkov. V lonček, v katerem je stalil kovino, je usmeril curek komprimiranega zraka. Ta je razpršil talino v kapljice, ki so padle na hladno podlago, kjer so se ohladile in oblikovale prevleko. Postopek je kasneje izpopolnil tako, da je s plamenom stalil žico in talino razpršil s curkom komprimiranega zraka. Tak je v osnovi še danes plamenski pršilni postopek.

Za vse termične pršilne postopke je skupno to, da material (v obliki žice ali prahu), ki ga nanašamo, vstavimo v del naprave, kjer ga s plamenom ali plazmo segrejemo do tališča (slika 1) ⁽¹⁻⁹⁾. V ta prostor

vpihavamo močan tok inertnega plina, ki (delno) staljen material spremeni v drobne kapljice in jih pospeši na podlago. Kapljice z veliko hitrostjo udarijo ob hladno podlago in se na njej strdijo. Ob udarcu se kapljice deformirajo ter sprimejo s podlago in med seboj. Hitrost in plastičnost kapljic mora biti dovolj velika, da se sprimejo s podlago. Nanesena plast se zelo hitro ohladi. Temperatura podlage je relativno nizka in praviloma ne preseže 200 °C. Lastnosti prevleke so v veliki meri odvisne od vpadnega kota kapljic. Za prevleke, narejene s termičnim pršilnim postopkom, je značilna lečasta (plastna) mikrostruktura. V prevleki so prisotne zaostale napetosti, ki nastanejo zaradi različnih toplotnih raztezkov prevleke in podlage. Te napetosti omejujejo debelino večine keramičnih prevlek. Oprijemljivost prevleke je rezultat mehanskega sidranja prevlek na površino. Le v redkih primerih nastane mikrozvar. Kadar nanašamo t. i. samotekoče zlitine (npr. NiCrBSi), nastane na meji tudi difuzijski spoj. Oprijemljivost prevleke izboljšamo, če površino podlage pred nanosom popeskamo ali pojedkamo. Kadar na kovinske podlage nanašamo keramične prevleke, oprijemljivost izboljšamo z nanosom primerne vmesne plasti, ki je najpogosteje na osnovi Me-CrAlY. Vezna plast kompenzira razliko v termičnih raztezkih in kemijsko neskladnost kovinske podlage ter keramične prevleke. Oprijemljivost prevleke je odvisna tudi od vrste materiala, ki ga nanašamo, postopka nanašanja, debeline nanosa, materiala podlage in priprave površine podlage.

Kadar za pripravo prevleke uporabimo material v obliki prahu, potem je značilen premer delcev od 50 µm do 150 µm. Če uporabimo bolj fin prah (<50 µm), so hitrosti delcev večje (večja je zato tudi gostota prevleke), razdalja med šobo in podlago mora biti kratka. Ker pa se drobne kapljice hitreje ohlajajo, so



Slika 1: Shematski prikaz termičnega pršilnega postopka nanašanja prevlek ⁽²⁾

zaostale napetosti v prevleki večje in poslabšajo oprijemljivost prevlek. Če je izhodni prah bolj grob, so termične napetosti manjše, poroznost pa večja (trdota je posledično manjša).

Termični pršilni postopki omogočajo nanašanje tudi težko taljivih kovin in keramik. Izbira podlag je zelo široka. Nanašamo lahko vse materiale, ki jih lahko stalimo, ne da bi pri tem razpadli. Tako se zaščitijo jekla, lito železo, titan in titanove zlitine, aluminijeve zlitine, nikelj in nikljeve zlitine, materiali na osnovi bakra in kobalta, keramika, v nekaterih primerih celo plastika, steklo in les. Omejitvi sta toplotna obremenitev, ki jo prenese podlaga, in oprijemljivost. S termičnimi pršilnimi postopki samo izjemoma nanašamo prevleke na termokemijsko obdelane podlage (npr. nitrirane, cementirane ali borirane). Velikost komponent, ki jih lahko prekrivamo, je omejena zgolj z napravo, ki jo imamo na voljo. Slaba stran termičnih pršilnih postopkov je, da prevlek ne moremo nanašati v luknje. Druga slabost je poroznost prevlek, ki je lahko od 1 % do 20 %. Med slabosti teh postopkov lahko štejemo tudi oprijemljivost prevlek, ki je slabša v primerjavi z nekaterimi konkurenčnimi postopki.

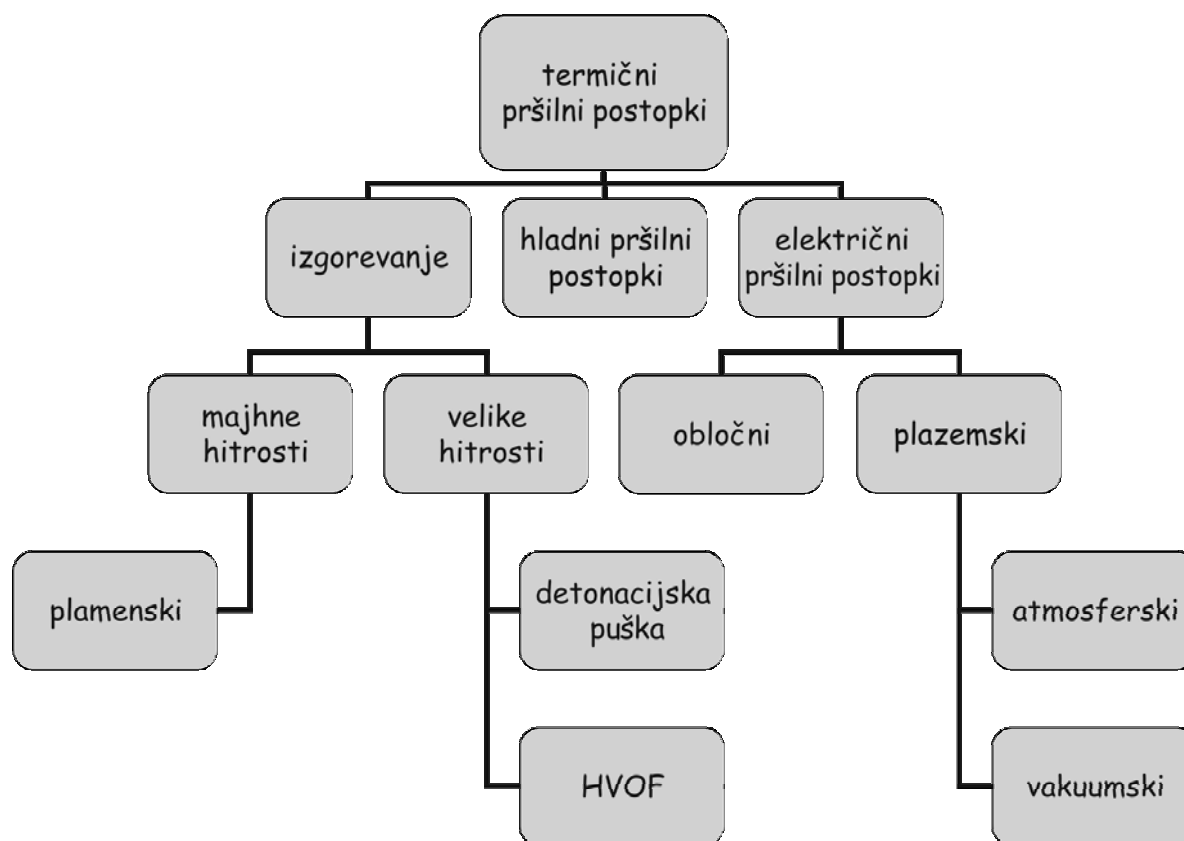
Termični pršilni postopki omogočajo pripravo debelih obrabno in korozijsko obstojnih prevlek (od 50 μm do 5 mm in več). Prevleke, narejene s ter-

mičnimi pršilnimi postopki, so zelo primerne za zaščito pred obrabo, atmosfersko in visokotemperaturno korozijo in visokotemperaturno oksidacijo. Uporabljajo pa se tudi v druge namene, npr. za popravilo poškodovanih strojnih delov, za popravo dimenzije izdelka ali orodja, za pripravo prevlek, ki se uporabljajo kot toplotne zapore ali toplotni odvodniki, električno prevodne ali izolacijske prevleke. Postopke lahko uporabimo tudi za izdelavo samostojnih komponent in struktur (npr. volframove lončke za kemijsko industrijo). Prednost termičnih pršilnih postopkov nanašanja prevlek je v njihovi veliki ekonomičnosti in možnosti nanašanja širokega spektra materialov (od plastike do keramike). Za nanos lahko uporabimo katerikoli material, ki ima tekočo raztaljeno fazo pri standardnih tlakih.

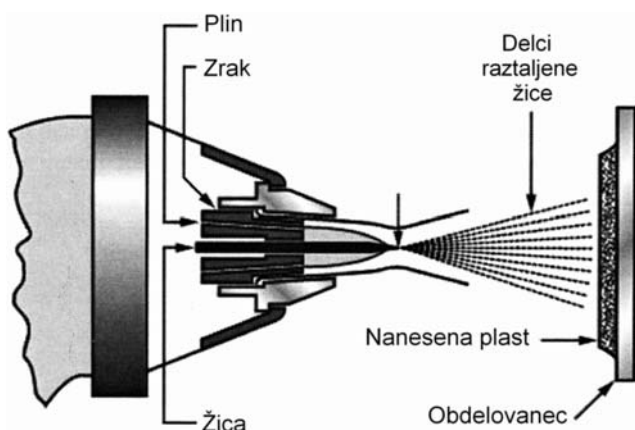
2 OPIS TERMIČNIH PRŠILNIH POSTOPKOV

Termične pršilne postopke delimo glede na način, kako stalimo material, in glede na toplotno ter kinetično energijo staljenih delcev. Razlikujemo (slika 2):

- **nižjeenergijske** postopke, ki temeljijo na gorenju (plamenski, detonacijski, HVOF)
- **višjeenergijske** električne postopke, ki temeljijo na uporabi plazme (obločni in plazemski postopki).



Slika 2: Delitev termičnih postopkov nanašanja prevlek ⁽⁸⁾



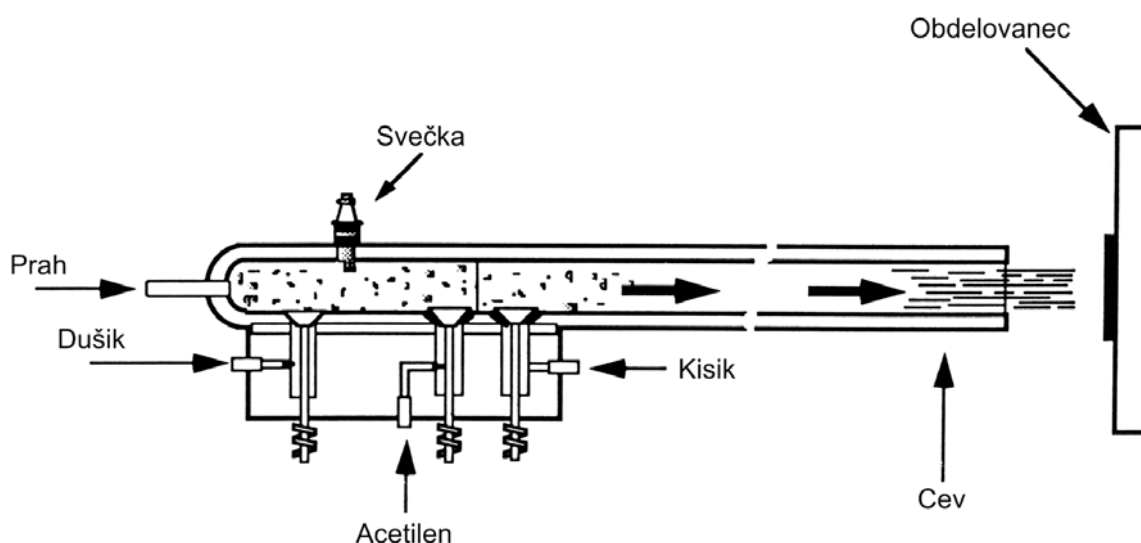
Slika 3: Shema plamenskega pršilnega postopka nanašanja prevleke iz žice ⁽⁹⁾

Pri postopkih, ki temeljijo na gorenju – **plamenski pršilni postopki** (*flame spraying*), uporabimo kisikov plamen, da stalimo material v obliki žice, palice ali prahu (slika 3). Z mešanico kisika in acetilena dosežemo temperature do 3000 °C. Goreča plinska mešanica stali in razprši talino. Kapljice dosežejo hitrosti od 30 m/s do 300 m/s. Tako narejene prevleke, ki imajo plastno (lečasto) strukturo, so zelo porozne. Velika poroznost omejuje njihovo uporabo. Prednost postopka je njegova enostavnost in majhni stroški nanosa. Najpogosteje se uporablja v avtomobilski industriji, npr. za nanos molibdena na bate motorja ali nanos aluminija za korozijsko zaščito komponent. Postopek je zelo primeren tudi za nanos prevlek iz t. i. samotekočih zlitin NiCrBSi ali CoCrBSi. Takšne prevleke so obrabno in korozijsko obstojne pri visokih temperaturah. Za nanos s termičnim pršilnim postopkom pa sta primerni, ker imata relativno nizko tališče (1020–1040 °C). Temperaturo tališča znižata bor in silicij.

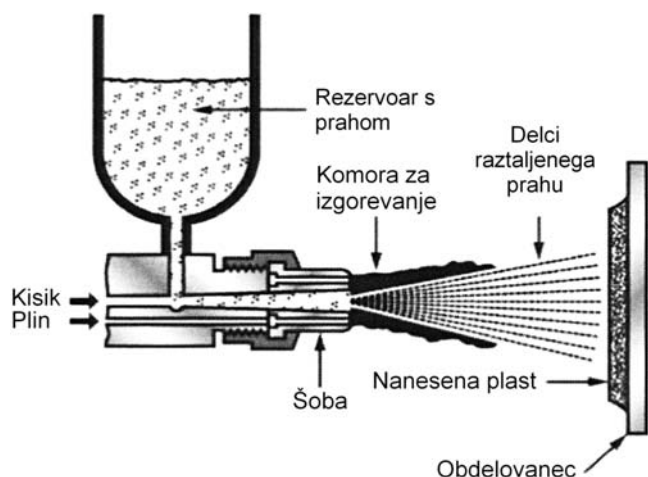
Leta 1955 so v ameriškem podjetju Union Carbide Corporation patentirali napravo za termični pršilni nanos z **detonacijsko puško** (*detonation gun*, slika 4). Če uporabimo takšno puško, so hitrosti kapljic taline precej večje. Pri tem postopku v cev hkrati dovajamo prah in plinsko mešanico. Ko plinsko mešanico prižgemo, nastane eksplozija, ki požene prah proti podlagi s hitrostjo okrog 730 m/s. Ta proces se ponovi nekajkrat na sekundo. Zaradi večje hitrosti kapljic je oprijemljivost in gostota prevleke večja od tiste, ki jo pripravimo s klasičnim postopkom.

Še večje hitrosti delcev dosežemo s posebno oblikovano šobo – **visokohitrostno plamensko nanašanje** (HVOF – *high velocity oxygen fuel*, slika 5). Tudi pri tem postopku, ki je bil vpeljan v industrijsko proizvodnjo okrog leta 1980, je toplotni izvir izgorevanje plinske mešanice kisika in acetilena (lahko tudi propan, propilen, kerozin). Bistvena razlika v primerjavi s klasičnim plamenskimi postopkom je v tem, da izgorevanje poteka pri bistveno višjem tlaku. Hitrost vročih izhodnih plinov je nadzvočna, zato je tudi hitrost delcev od 4- do 8-krat večja kot pri plamenskem pršilnem postopku. Hitrost delcev s premerom 5–50 μm je do 800 m/s, temperatura plamena pa do 3200 °C. Tako pripravimo zelo goste prevleke (njihova poroznost je <0,5 %) z odlično oprijemljivostjo in majhno koncentracijo kisika. Postopek je zelo primeren za obdelavo tistih materialov, ki se razgradijo ali transformirajo pri visoki temperaturi. Tako nanašamo karbidne prevleke s kovinsko fazo (npr. WC+Co), zlitine na osnovi niklja in kobalta (npr. steliti, nikljevi zlitini Hastelloy in Inconel) in zlitine na osnovi železa (npr. avstenitna jekla).

Pri termičnih pršilnih postopkih, ki temeljijo na uporabi plazme, je temperatura lahko precej višja. Pri **obločnem pršilnem postopku** (*electric arc spraying*)



Slika 4: Shema termičnega pršilnega postopka z detonacijsko puško ⁽¹⁾



Slika 5: Shema visokohitrostnega plamenskega nanašanja prevlek (HVOF) ⁽⁹⁾

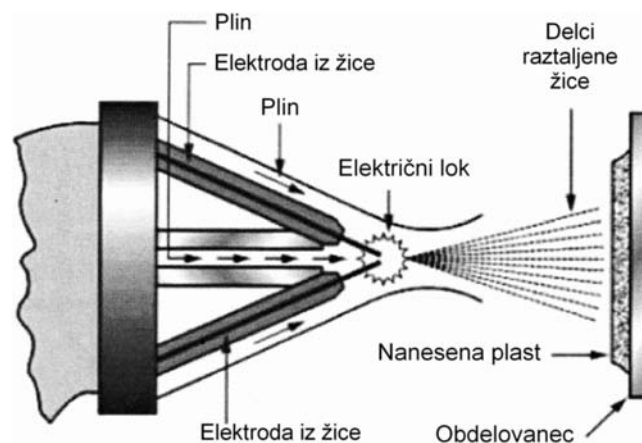
se med konicama dveh žic, ki sta priključeni na izvir enosmerne napetosti, prižge električni lok (slika 6). Obe žici sta iz materiala, iz katerega želimo nanesti prevleko. Plazemski lok je vir toplote, ki jo potrebujemo, da stalimo žico. Močan tok plina atomizira talino v kapljice in jih pospeši na površino podlage. Temperatura taline je od 2200 °C do 5800 °C, hitrost kapljic pa od 250 m/s do 335 m/s. Prevleke imajo plastno (lečasto) mikrostrukturo, njihova oprijemljivost je odlična, poroznost pa nekoliko večja kot pri plamenskem pršilnem postopku. Obločni pršilni postopek lahko uporabimo, če so žice iz električno prevodnega materiala. Električno neprevodne materiale nanašamo tako, da z njimi napolnimo sredico žice, katere plašč je iz električno prevodnega materiala. Prednost postopka je njegova enostavnost in ekonomičnost. Tako lahko na jeklo nanašamo prevleke cinka in aluminija (npr. za korozijsko zaščito mostov, ograj).

Pri **atmosferskem plazemskem pršilnem postopku** (*air plasma spraying*) se prižge plazma med elektrodo in šobo, ki je anoda (prvi tak postopek je bil uporabljen okrog leta 1960). Temperatura plazme preseže 30.000 K. V takšni plazmi lahko stalimo praktično vsak keramični material. Obe elektrodi sta vodno hlajeni. Plin, ki ga skupaj z delci materiala, iz katerega nanašamo prevleko, uvajamo v puško, potuje skozi plazemski lok, kjer se segreje in ionizira. Toplota plina se prenese na delce materiala. Njihova hitrost je od 450 m/s do 700 m/s. Plazemsko nanašanje lahko poteka na zraku, v zaščitni atmosferi ali v vakuumu. Vakuumska izvedba postopka (poznajo jo od leta 1980) se uporablja za nanos kemijsko zelo reaktivnih materialov (npr. titan na implantate) ali kadar moramo pripraviti prevleke s čim nižjo koncentracijo kisika. Tak primer je MCrAlY (M je Ni ali Co) za visokotemperaturno zaščito lopatic plinske turbine. Plini, ki jih uporabimo pri plazemskih pršilnih

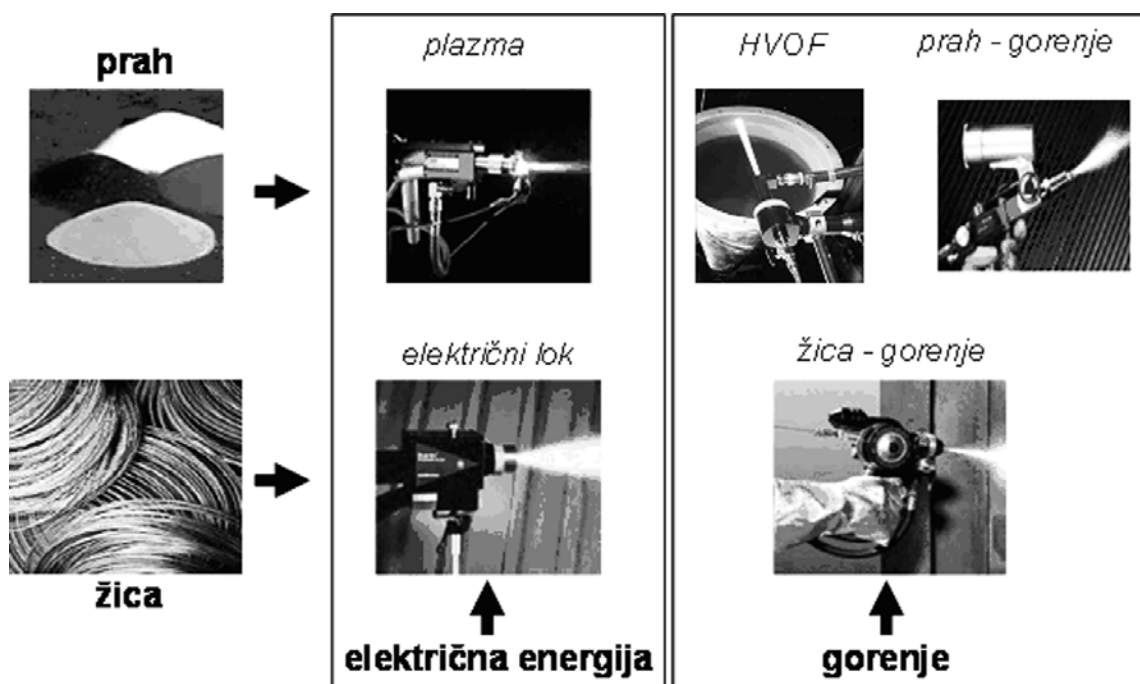
postopkih, so argon, helij, vodik, dušik in njihove mešanice. Atmosferska izvedba postopka je primerna za nanos keramičnih prevlek (npr. toplotne zapore ZrO_2), kromoksidnih prevlek na valje za tiskanje in električno neprevodnih plasti Al_2O_3 , ki se uporabljajo v elektroniki. Nekoliko drugačen je plazemski postopek nanašanja v nizkotlačni posodi z inertnim plinom. Pri takšnih pogojih lahko pripravimo prevleke WC/Co brez neželene η -faze (Co_3W_3C), ki je v prevlekah WC/Co, narejenih s plazemskim postopkom v atmosferi, kjer je izguba ogljika posledica oksidacije na zraku.

Manj znan je **plazemski pršilni postopek iz tekočine** (*liquid-generated plasma spraying*). Zanj je značilna izjemno velika hitrost nanašanja (npr. 45 kg/h za Al_2O_3 ali YSZ). Pri tem postopku nastane enosmerni plazemski lok med anodo in katodo, med katerima je tekočina (najpogosteje voda). Plazemski lok razgradi vodo v vodik in kisik, hkrati pa voda hladi površino elektrod. Pri takšni izvedbi naprave lahko prevleko nanašamo kontinuirno in dalj časa. Tako lahko izdelamo samostojno stoječe komponente (npr. nekajmetrske reaktorske cevi s premerom 35 mm in debelino stene 5 mm za visoke temperature) iz aluminijevega, cirkonijevega ali titanovega oksida. Prevleko nanašamo na kovinsko cev, ki jo po nanosu odstranimo (kar omogoča ugodno razmerje termičnih raztezakov).

Relativno nov postopek (poznajo ga od leta 1990) je **pršilno nanašanje prevlek brez segrevanja prahu** (*cold-gas dynamic spraying*). Bistvo postopka je, da na podlage z močnim curkom plina pospešimo delce materiala, ki ga želimo nanašati. Delci, ki dosežejo hitrost do 1200 m/s, se ob trku s podlago deformirajo, sprimejo in oblikujejo plast. Za pospešitev delcev uporabimo helij ali dušik, ki z nadzvočno hitrostjo izhajata skozi posebej oblikovano šobo (tipa Laval). S helijem dosežemo večje hitrosti, vendar je za uporabo dražji. Hitrost plina še povečamo, če plin segrejemo



Slika 6: Shema plazemskega pršilnega postopka nanašanja prevlek iz prahu ⁽⁹⁾



Slika 7: Nanašanje prevlek z različnimi termičnimi pršilnimi postopki

(do 500 °C). Ta način zaščite je zanimiv predvsem za nanos zaščitnih prevlek na podlage iz lahkih zlitin (aluminijeve in titanove zlitine). Slaba stran postopka je visoka cena in hitra izraba šobe zaradi erozije.

3 PODROČJA UPORABE TERMIČNIH PRŠILNIH POSTOPKOV

Termični pršilni postopki se v industrijski proizvodnji zelo pogosto uporabljajo. Z njimi nanašamo debelejše obrabno, oksidacijsko in korozijsko obstojne prevleke. Zelo pogosto jih uporabimo tudi za popravilo poškodovanih strojnih delov. Termični pršilni postopki omogočajo nanos prevlek iz nevarljivih materialov (npr. keramike). Njihova druga prednost je ta, da lahko najrazličnejše prevleke nanašamo na podlage, ki niso varljive oz. na tiste, ki bi se med varjenjem prekomerno deformirale. Glavna prednost termičnih pršilnih postopkov so majhne termične dilatacije obdelovanca in dober nadzor nad procesom nanašanja.

V industrijski praksi se najpogosteje uporabljajo obločni, plamenski in plazemski pršilni postopki. Katerega od teh postopkov bomo uporabili, je odvisno od zahtevanih lastnosti prevleke (gostota, oprijemljivost, debelina, trdota), od materiala, cene in geometrije obdelovanca, kakor tudi od tega, ali se postopek izvede v proizvodnih prostorih ali na mestu, kjer je komponenta vgrajena.

Keramичne prevleke na osnovi nitridov, oksidov, karbidov in boridov so zelo primerne za zaščito pred

abrazijsko in adhezijsko obrabo, vendar ne v primerih, ko so obremenitve v obliki cikličnih udarcev. V takšnih primerih uporabimo kermete (to so kompoziti keramične in kovinske faze, npr. WC+Co, CrC+Ni). Kovinska faza zagotavlja žilavost ali duktilnost, medtem ko dispergirani keramični delci zagotavljajo odlično obrabno obstojnost. Prevleke iz kermetnih materialov lahko s termičnimi pršilnimi postopki nanašamo direktno na kovinske podlage.

Termični pršilni postopki se najpogosteje uporabljajo za zaščito lopatic plinskih turbin. Tako je v motorju sodobnega letala na reaktivni pogon približno 7 kg keramičnih in kermetnih prevlek, katerih funkcija je zmanjšati obrabo zaradi visoke temperature in erozije (npr. lopatic kompresorskega rotorja). Najbolj obremenjene komponente reaktivnega motorja so izpostavljene visokim temperaturam, ki jih povzročajo vroči plini. Le-ti se z veliko hitrostjo premikajo skozi šobo reaktivnega motorja. V toku plina je lahko tudi veliko prašnih delcev in morska sol. Za uspešno zaščito potrebujemo prevleko, ki bo hkrati trdna pri visoki temperaturi in korozijsko odporna. Tako se za zaščito plinskih lopatic uporablja prevleka na osnovi MCrAlY (M pomeni eno od kovin z visokim tališčem: Fe, Ni, Co). Takšna prevleka je rezervoar oksidativnih elementov in omogoča, da se oksidna plast sama obnavlja. Itrij se dodaja zato, da se izboljša oprijemljivost s podlago. V prevlekah, narejenih s termičnim pršilnim postopkom, je lahko veliko več Cr in Al, ki tvorita oksidno prevleko, kot v klasičnih superzlitinah. Termični pršilni postopki se uporabljajo

tudi v avtomobilski industriji, npr. za zaščito delov dizelskih motorjev (sprednja stran ventilov in batov, cilindri).

4 SKLEP

Uporaba termičnih pršilnih postopkov nanašanja prevlek je v industrijski proizvodnji zelo razširjena. To so relativno poceni postopki, ki omogočajo nanos zelo širokega spektra prevlek na praktično vse vrste podlag. Tako lahko naredimo tudi različne izdelke komplicirane oblike iz posebnih materialov, ki jih z drugimi postopki ne moremo narediti (npr. zaslonke iz karbidne trdine ali nikljeve zlitine Inconel). Razvoj na tem področju ni odvisen le od tehnične izvedbe postopkov, ampak v veliki meri od razvoja praškastih materialov.

LITERATURA

- ¹Handbook of Thin Film Process Technology, ed. D. A. Glocker, S. Ismat Shah, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998
- ²Handbook of hard coating, ed. R. F. Bunshah, Noyes Publications, New York, 2001
- ³ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, ASM International, 1994
- ⁴Surface Engineering – Processes and applications, ed. by K. N. Strafford, R. S. C. Smart, I. Sare, C. Subramanian, Technomic, Lancaster, 1995
- ⁵Handbook of tribology – Materials, Coatings and Surface Treatments, ed. B. Bhushan, B. K. Gupta, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991
- ¹Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, D. M. Mattox, Noyes Pub., Westwood, 1998
- ⁶Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, P. Panjan, M. Čekada, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2005
- ⁷Surface coatings for protection against wear, ed. B. G. Mellor, Woodhead Pub., Cambridge, 2006
- ⁸T. Filetin, K. Grilec, Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materiale i tribologiju, Zagreb, 2004

KAPUCINSKI VAKUUM SREDI 17. STOLETJA (ob 800-letnici frančiškanskega reda, 2. del)

Stanislav Južnič

AMNIM, d. o. o., Gorazdova 3, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Opisujemo pomembne frančiškanske, predvsem pa kapucinske znanstvenike. Zanima nas njihovo znanstveno delovanje pri raziskovanju vakuuma in knjige, ki so jih nabavljali. Med kapucini, ki so vplivali na razvoj poznavanja procesov v vakuumu, opisujemo predvsem Rheito in V. Magnija; zanimajo nas tudi Magnijevi obiski v naših krajih. Posebno pozornost namenjamo knjigam, ki so jih kapucini uporabljali.

Capuchin's Vacuum in mid-17th Century (On 800th Anniversary Franciscan Order, 2nd part)

ABSTRACT

The most important Franciscan and Capuchin scientists connected with vacuum research were described. Their scientific work bought Slovenian libraries is put in the limelight. The Capuchins Rheita, and V. Magni were considered as the most influential at today Slovene lands. Special concern was put on books describing vacuum at Capuchin's libraries.

1 UVOD

Zadnje čase se najbolj poudarja prispevek jezuitov k razvoju znanosti, še posebej zgodnjega raziskovanja vakuuma. Prednost jezuitov je predvsem v tem, da jih je danes kar četrtnina v ZDA; prav čez Atlantik pa prihaja največ pobud za raziskovanje zgodovine vakuumskih tehnik. Pravično gledano pa prispevek frančiškanov, še posebej kapucinov, ni bil mnogo manjši, čeprav so si bili z jezuiti pogosto v laseh, predvsem glede obstoja vakuuma.

2 RHEATA, TURJAČAN IN SCHÖNBORN

Guericke je izdelal prvo črpalko v Magdeburgu leta 1648; tega leta se je uradno končala 30-letna vojna in se začela 300-letna zmagovita pot vakuumskih tehnik. Dve leti po odkritju je zvedavi Guericke služabnikom naročil sestavo črpalke, s katero je leta 1654 izpraznil polkrogli za znameniti poskus v Regensburgu; pri tem mu je dodobra pomagal tudi nejeverni ljubljanski knez, Janez Vajkard Turjaški. Po uspešnem poskusu so se mnogi petičneži potegovali

za nakup črpalke. Guericke je napravo prodal knezu Schönbornu,¹ ki je ponudil največ; bil je pač knezoškof v Würzburgu in Wormsu ter nadškof in volilni knez v Mainzu, zato mu zvenečih cekinov zlepa ni zmanjkalo. Črpalke ni kupil za svojo zabavo, temveč jo je dal svoji jezuitski univerzi v Würzburgu. Že 22. 6. 1655 je Schott s poti skozi Mainz pisal Kircherju o Guerickejevi črpalki, še preden jo je prevzel skupaj s predavanji matematike na univerzi v Würzburgu leta 1655/56.

Schönborn je tesno sodeloval s kapucinom Antonom Marijo Schyrlom Rheita (* 1597/1604 Reutte na Tirolskem; OFMCap; † 14. 11. 1660);² le-ta je izumil zemeljski teleskop (1645),³ ki se še dandanes uporablja nasprotno od Keplerjevega. Rheita je skoval naziva okular in objektiv, za nameček pa je narisal še zemljevid Lune (1645); drugo izdajo svojega *Oculus Enoch* je opremil še z dodatkom.⁴ 14. 10. 1623 je matrikuliral na humanistične študije Ingolstadske univerze;⁵ tam se je navzel bolj Tychovega kot Kopernikovega nauka.⁶ Zato je branil sistem planetov, podoben Tycho Brahovemu; zato si je Tycho seveda jezno vihal mogočne brke pod umetnim nosom iz slonove kosti. Rheita je zagotavljal celo obstoj več satelitov okoli Jupitra, Saturna in Marsa (1643);⁷ seveda mu zvečine niso verjeli,⁸ saj je tisti čas med znanstveniki krožila še marsikatera druga podobna rasa. V poznejših rokopisih je opisal geometrijsko cev za optično merjenje razdalj, periskop kot predhodnik panoramskega teleskopa; ni pozabil opisati niti strukture Jupitrove vakuumске atmosfere.⁹

V času izuma teleskopa si je Rheita že dalj časa dopisoval z Johannom Philippom von Schönbornom (* 1605; † 1673);¹⁰ 21. 3. 1651 je pisal bratu Albertu, ki je bil v vojaški službi, o svojem binokularnem teleskopu, ki ga je priskrbel za Schönbornovo zbirko.¹¹ Pozneje se je s Schönbornom sprl, tako da je Schönbornov urad iz Mainza izsilil Rheitovo aretacijo v Bruslju dne 21. 1. 1653;¹² po inkvizicijskem procesu je

¹ Hellyer, 1998, 265; Guericke, 1986, 113.

² Thewes, 1983, 10, 45.

³ Thewes, 1983, 13.

⁴ Thewes, 1983, 46.

⁵ Thewes, 1983, 11.

⁶ Thewes, 1983, 14.

⁷ Lenhart, 1923, 24.

⁸ Thewes, 1983, 10, 45.

⁹ Thewes, 1983, 47.

¹⁰ Thewes, 1983, 19.

¹¹ Thewes, 1983, 22–24.

bil Rheita izgnan v Ravenno.¹³ Bogati Schönborn se ni dal posebej motiti, tako da si je v Würzburgu uredil zasebni astronomski observatorij in je v ta namen najel Ignaza Christiana Bezolda.¹⁴ S tem je udeležil Rheitovo idejo, saj je Rheita svoj čas v Mainzu načrtoval postavitev prvega evropskega observatorija s teleskopi,¹⁵ kar sta pozneje izpeljala šele grof Hesse in Tycho Brahe. Pariški prvi minister, kardinal Mazarin, je celo leto po smrti Ferdinanda III. oviral izvolitev Leopolda I. za cesarja; dokler ni Lobkowitz, sodelavec in tekmelec našega kneza Janeza Vajkarda Turjaškega, prepričal Schönborna, da je glasoval za Habsburžana na deželnem zboru.

3 MAGNI

Schyrlu Rheiti in Le Gentilu ob bok lahko postavimo Valerijana barona Magnija kot tretjega slavnega kapucinskega iznajditelja.¹⁶ Tudi sicer se je med kapucini izumitelj kar trlo: kapucin Francis Marie Jablier je izumil fotometer; dopisni član pariške akademije, kapucin Emmanuel iz Viviersa je sestavil številne priljubljene mikroskope in teleskope. Kapucin Chrysologus André je načrtoval planisfere, zemljevide in izboljšave barometra.¹⁷ Hilarius Altobello je objavil zvezdovid, ki ga je upošteval celo Kepler,¹⁸ dopisoval pa si je z Galileijem. Frančiškani so tudi veliko misijonarili, čeravno jim Kircher kot tekmeccem ni pripisal tolikšnega pomena kot jezuitskima sobratoma Gruberju in Albert D'Orvilleu, ki sta leta 1661 zapustila Peking in se odpravila na Tibet v Lhaso.¹⁹

Valerijan Magni (Maximilian Valeriano Magnani, Magnus, * 11. 10. 1586 Milano; OFM Cap 25. 3. 1602 Praga;²⁰ † 29. 7. 1661 Salzburg) je bil tretji otrok italijanskega finančnika Konstantina. Krščen je bil za Maksimilijana, kot kapucin pa si je izbral ime Valerijan. Konstantin je bil španski podložnik v službi čeških kraljev-cesarjev Maksimilijana II. in Rudolfa II.; zato se je leta 1588 preselil v Prago in sina imenoval po vladarju.

Valerijan je bil kot mlad kapucin od 28. 8. 1603 do 11. 3. 1605 na Dunaju.²¹ Do leta 1605 je študiral filozofijo s fiziko v Pragi.²² Med dunajskim (1613) in



Slika 1: Valerijan Magni okoli leta 1628, nekaj let pred svojimi vakuumskimi poskusi

praškim razsajanjem kuge so ga poslali v Linz;²³ leta 1614 je predaval filozofijo na Dunaju, leta 1616 pa je odšel na Poljsko.²⁴ Leta 1619 so ga premestili v Linz za gvardijana in magistra novicev;²⁵ tam je verjetno srečal Keplera. Leta 1623 se je vrnil na Dunaj kot definator, nato pa je postal gvardijan v Pragi,²⁶ kjer je kmalu zašel v spore s spovednikom cesarja Ferdinanda II., jezuitom Gulielmom Lamormainom (Lamormaini), še posebej zavoljo Valerijanovega naspro-

¹² Thewes, 1983, 33–34.

¹³ Thewes, 1983, 46.

¹⁴ Thewes, 1983, 44.

¹⁵ Thewes, 1983, 47.

¹⁶ Lenhart, 1923, 25.

¹⁷ Lenhart, 1923, 25.

¹⁸ Lenhart, 1923, 26.

¹⁹ Lenhart, 1923, 37.

²⁰ Cygan, 1989, 33, 230; Abgottspon, 1939, 25.

²¹ Cygan, 1989, 33.

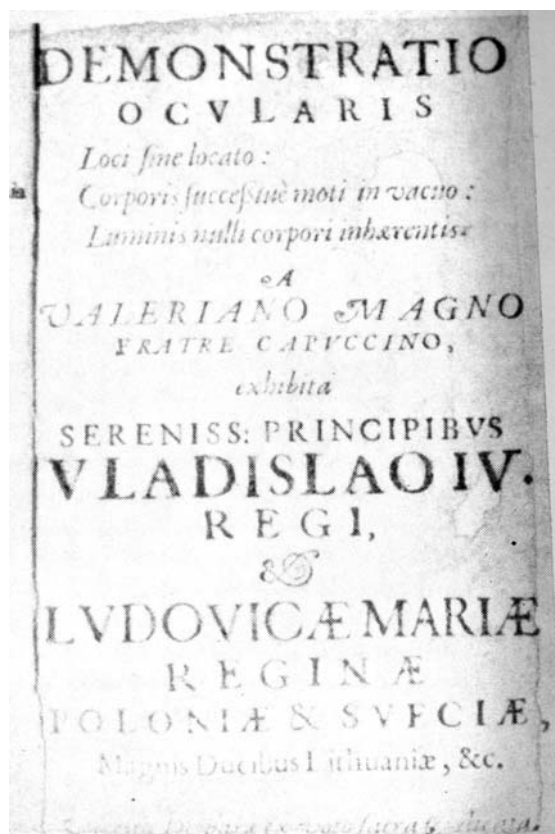
²² Cygan, 1989, 38.

²³ Cygan, 1989, 40.

²⁴ Cygan, 1989, 43.

²⁵ Cygan, 1989, 46.

²⁶ Cygan, 1989, 49.



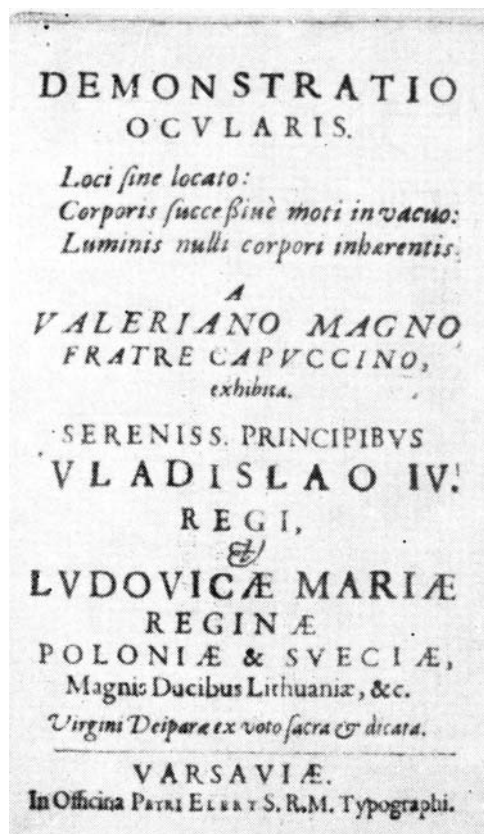
Slika 2: Naslovnica Valerijanove knjige, ki je prva opisala vakuum nad živosrebrnim stolpom in izrecno zagovarjala vakuum

tovanja jezuitskemu prevzemu praške univerze,²⁷ ki ga ni odobral niti praški optik Marcus Marci. Valerijan je polemiziral tudi z J. A. Komenskim, ki je leta 1644 pod psevdonom objavil kritiko Valerijanove teologije,²⁸ in s cistercijanom Caramuelom pl. Lobkowitzom.²⁹ Leta 1625 so Valerijana v Rimu izbrali za češkega provinciala,³⁰ novembra 1627 pa je bil v avdienci pri cesarju.³¹ V Pragi je med letoma 1626 in 1628 tesno sodeloval z najpomembnejšim vojskovodjem svoje dobe, Wallensteinom,³² ki so ga problemi vakuuma in drugih znanosti močno zanimali in je imel v ta namen najetega osebnega astrologa, Zenna.

Magni je sodeloval s kardinalom, praškim nadškofom Ernestusom A. de Harrachom († 1667), z njim je potoval iz Prage na Dunaj obiskat cesarja.³³ Valerijan je skušal prepričati kardinala Franciscusa de

Dietrichsteina († 1636), od leta 1599 škofa v Olomucu,³⁴ naj s pomočjo svojih družabnih zvez med Čehi izda Galilejeve *Discoursi*, polne namigov za vakuumske poskuse; žal je kardinala pobralo in so knjigo raje objavili Nizozemci.³⁵ Nadobudni Valerijan se je tako zgodaj seznanil s problemi vakuuma.

Kapucini so hoteli Valerijana izvoliti za generala, kralj Vladislav pa je želel Valerijana uvrstiti med kardinale;³⁶ žal se leta 1643 ni posrečilo zbrati dovolj podpore neposredno po Magnijevem prvencu *De luce mentium et eius imagine* (8. 9. 1642), tako kot se je kardinalski klobuk izmuznil Volfovemu bratu, Turjaškemu knezu. Volf Engelbert Turjaški je za svojo ljubljansko knjižnico nabavil Magnijevo polemiko; njegov opis protestantov pa so leta 1634 objavili celo v Angliji. Slovel je kot ognjevit pisec.³⁷ 8. 4. 1642 je Valerijan skupaj s Fortunatom de Tridento vel Val di Sole († 1674) odpotoval z Dunaja v Gradec



Slika 3: Pariška izdaja Valerijanovih poskusov, ki je leta 1647 nemudoma sledila varšavski

²⁷ Abgottspon, 1939, 31, 34, 54; Cygan, 1989, 237.

²⁸ Abgottspon, 1939, 65; Cygan, 1989, 80, 92, 225.

²⁹ Abgottspon, 1939, 62.

³⁰ Abgottspon, 1939, 27.

³¹ Abgottspon, 1939, 55.

³² Cygan, 1989, 424; Mann, 1971, 94–96, 442, 444–448, 523–546, 1229, 1235.

³³ Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice, 1976, 35; Cygan, 1989, 50.

³⁴ Cygan, 1989, 52.

³⁵ Sousedík, 1983, 21, 31, 55.

³⁶ Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice, 1976, 15.

³⁷ Teraš, 1929, 57.

in Ljubljano, nato pa v Benetke in Bologno. Fortunat je bil trideset let Valerijanov spremljevalec, pozneje pa laični prefekt Češko-Avstrijske province.³⁸ 22. 7. 1643 je Valerijan obiskal Gorico in Trst³⁹ v pripravah na zborovanje štajerske province, ki je obsegala večino naših krajev; sestanek je bil maja 1644, ko se je Magni znova odpravil v Gorico in Rim na sestanek s tedanjim štajerskim provincialom, gvardijanom Silvestrom.⁴⁰ Tako je Valerijan dobro poznal pred in po tem izvoljenega (7. 9. 1641–5. 9. 1642, 8. 5. 1648–5. 5. 1651) provinciala štajerske province, Krištofa iz Čedadada (* 1606; OFM Cap 1623, † 5. 9. 1674), ki je 28. 1. (po Gregorijanskem koledarju 11. 2.) 1664 opravil prvo dokumentirano astronomsko opazovanje mrka ob cesti med Vrhniko in Logatcem.

Ob obisku naših krajev je Valerijan, seveda, stanoval pri kapucinih in jim pripovedoval o svojem *De luce* in o načrtovanih vakuumskih poskusih. Kot izkušen profesor, večč vakuumskih poskusov, je pomagal tudi pri pouku, saj so goriški kapucini vodili interni filozofski študij s presledki od leta 1591. Škof Tomaž Hren je položil temeljni kamen ljubljanske kapucinske cerkve sv. Janeza Evangelista dne 25. 4. 1607; na tihem je gotovo slutil, da bo postala največja v tedanji štajerski provinci. Ljubljanski kapucini so se predvsem postavljali z imenitno oskrbovano znamenito lekarno, knjigovoznico in proizvodnjo sukna za habite;⁴¹ leta 1622 so ustanovili knjižnico. Žal so Francozi samostan razpustili (1809); baje je zamero zakuhala Marmontova žena, ki naj bi ji grobo zagodel kapucin z ognjevitno pridigo, med katero je njegov ne povsem čist robec ponevedoma priletel v nedrje lepo nadišavljene gospe. Leta 1817 so samostan porušili skupaj s cerkvijo;⁴² o nadaljnji usodi usodno zamazane robca pa poročila, žal, še vedno molče.

Leta 1645 je poljski kralj Ladislaus (Vladislav) poslal Valerijana Magnija v Rim k pripravam na torinski kongres. Kapucin Magni je naslednje leto zastavil barometriški eksperiment za svojega varšavskega vladarja Ladislausa IV. in še bolj za njegovo nevesto, Louise-Marie de Gonzaque princeso Nevers. Kraljičin tajnik, Pierre Des Noyers (Desnoyers, † 1693), je o uspehu takoj obvestil Robervalja (4. 12. 1647)⁴³ in druge francoske fizike iz Pascalovega

kroga. Sam Valerijan je pisal astronomu in županu Janu Heveliusu v Gdansk (25. 1. 1648) in Mersennu v Pariz o svojih vakuumskih poskusih (14. 4. 1648);⁴⁴ v Gdanku se je Valerijan ukvarjal s filozofskimi in matematičnimi poskusi do novembra 1648, ko se je vrnil v naše kraje habsburške monarhije.⁴⁵ Valerijanovo fiziko je leta 1660 zapisal njegov nečak Francisco Stephano de Magni grof Strážnice († 1671), v rokopisu pa so ostali tudi Valerijanovi spisi o vakuumu, magnetih, "fiziki neobstoječih teles", Sončevem sistemu, aritmetiki, geometriji s Sacroboscovo sfero, teleskopih, Galileiju, Zaberelli, Mersennu, Helmontu in vakuumistu Pascalu.⁴⁶ Magni si je v svojih filozofskih rokopisih, med posebnimi poglavji o vakuumu, magnetu in svetlobi s toploto zamislil okrogle nedeljive atome kot delce teles in vakuum med njimi. Gibanje naj bi povzročala energija.⁴⁷

Zanimanje za znanost se je v Varšavi nadaljevalo še pod oblastjo Ladislausovega polbrata, Jana Kazimierza. Ta je bil jezuit in kardinal pred poroko s polbratovo vdovo, Louise-Marie de Gonzaque; vseeno je s prestola podpiral kapucina Magnija, ki jezuitov ni maral. Nekaj mesecev po odstavitvi svojega prvega ministra, Guerickejevega sodelavca vakuumista kneza Janeza Vajkarda Turjaškega, je cesar Leopold izigral Kazimierza in na poljski prestol postavil ženina svoje nežno cvetoče polsestre,⁴⁸ ki je pozneje med svoje dvorne dame prištela tudi ljubljansko kneginjo Alojzijo, hčerko kneza Turjaškega.⁴⁹

Magni in Pascal sta se sprva prepirala o novih poskusih z vakuumom, vendar sta pozneje raje družno kritizirala jezuite. Zaradi Valerijanovega potegovanja za prvenstvo je Pascal oktobra 1647 pohitel z objavo Novih poskusov s praznim. Istočasno je napisal tudi predgovor h knjigi o praznem, ki pa se je pozneje zvečine porazgubil. 12. 7. 1647⁵⁰ je Magni svoje vakuumске poskuse opisal v jezuitom nadvse "gorki" knjižici. Roberval je obtožil Magnija kitenja s tujim perjem, saj naj bi pariški minorit Mersenne Magnija obvestil o Torricellijevih poskusih ob pogovorih o Dekartu januarja 1645.⁵¹ Vsekakor je Magni med potjo po Italiji moral kaj slišati o Torricellijevih načrtih za vakuumski poskus, kar je postala novica meseca iz Torricellijevega pisma Michelangelu Ricciju (13. 6.

³⁸ Cygan, 1989, 92, 256.

³⁹ Cygan, 1989, 89, 182, 259.

⁴⁰ Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice, 1976, 91.

⁴¹ Benedik, Kralj, 1994, 23.

⁴² Babor, 2005, 679–680.

⁴³ Cygan, 1989, 93, 265–266.

⁴⁴ Cygan, 1989, 265–266, 293.

⁴⁵ Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice, 1976, 78–79.

⁴⁶ Cygan, 1989, 151, 289–294.

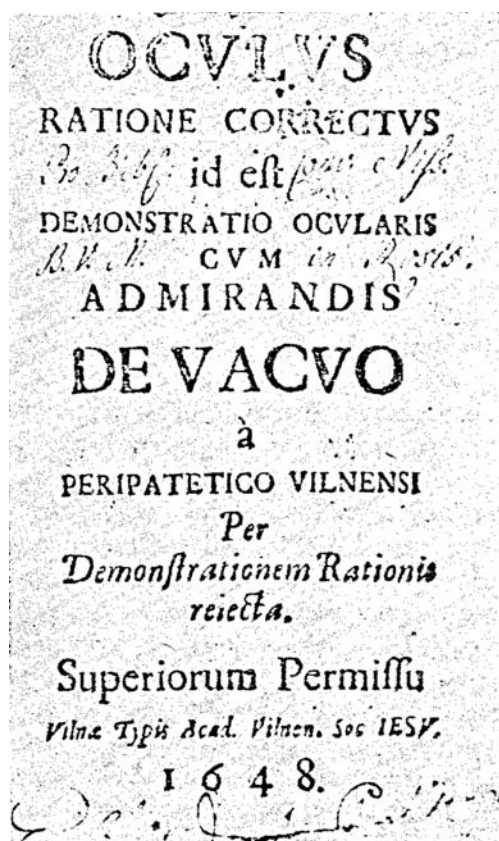
⁴⁷ Cygan, 1961, 614, 617–618, 623, 633.

⁴⁸ Targosz, 1971, 137–142.

⁴⁹ Mecenseffy, 1938, 500, 505.

⁵⁰ Cygan, 1989, 95.

⁵¹ Sousedfk, 1983, 75; Cygan, 1989, 91.



Slika 4: Naslovna stran litvanske razprave proti vakuumu Wojciecha Kojalowicza (1648)

1644). Decembra 1645 se je Valerijan vrnil na Poljsko,⁵² vendar ni obupal in je hotel veljati za izumitelja barometra še na državnem zboru v Regensburgu (1653–1654);⁵³ tam je srečal kranjskega kneza Janeza Vajkarda Turjačana in magdeburškega župana Otta Guerickeja, katerega oče je v mladih letih opravljal poslanske posle za poljskega kralja. Guericke ni verjel Magniju, saj je sam marsikaj slišal o Torricellijevih uspehih. Vsekakor pa je Magni prvi natančno opisal prehajanje svetlobe skozi zrak in vakuum;⁵⁴ zavračajoč Aristotelovo kritiko vakuumu je postal črna ovca za vse jezuite, saj kot kapucin ni bil prijeten sogovornik. Za znanost sicer zelo zagreti papež Aleksander VII. je leta 1661 izdal ukaz za Magnijevo privedbo z Dunaja v Rim zaradi suma herezije.⁵⁵ Dobrzensky, ki se je tisti čas močno pričkal s kranjskim alkimistom Rainom, je verjel v Magnijevo prvenstvo še desetletje pozneje v svoji knjigi o Novi filozofiji vodometov,⁵⁶ ki

⁵² Cygan, 1989, 91.

⁵³ Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice, 1976, 144.

⁵⁴ Guericke, 1986, 92–93, 108.

⁵⁵ Gorman, 1994, 19, 21; Thorndike, 1958, 7: 203; Ogonowski, 1979, 187.

⁵⁶ Thorndike, 8: 202–203; Dobrzensky, 1659, 25, 28; Cygan, 1989, 378.

⁵⁷ Subotowicz, 1959, 73.

⁵⁸ Ogonowski, 1979, 197, 199.

⁵⁹ Subotowicz, 1959, 74; Ogonowski, 1979, 188, 192.

⁶⁰ Subotowicz, 1959, 75.

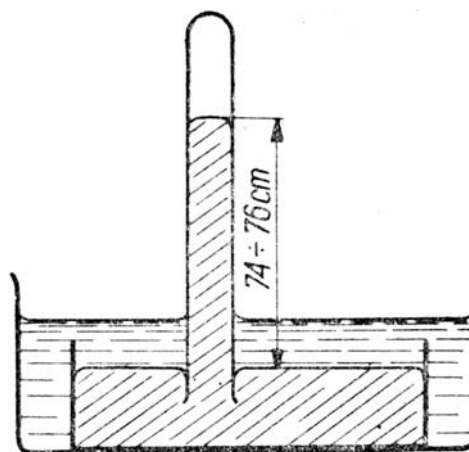
⁶¹ Magni, 1959, 104.

⁶² Magni, 1959, 101; Ogonowski, 1979, 193.

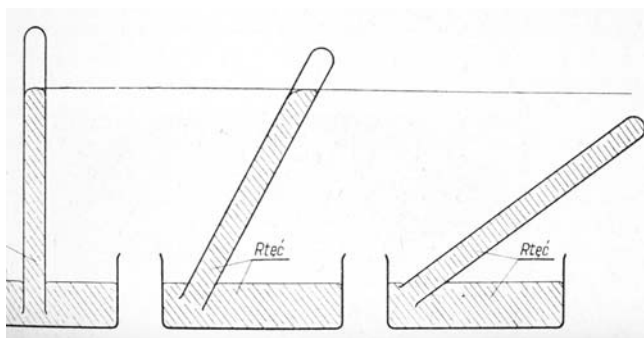
jo je nabavil tudi Volf Engelbert Turjačan v Ljubljani, druge Dobrzenskijske spise pa je prebiral Valvasor.

Magni je julija 1647 objavil svojo nepravilno teorijo vakuumu, septembra 1647 pa je napisal in objavil še dodatek.⁵⁷ 18. 7. 1647 je Jan Brožek s krakovske univerze kot zagovornik Aristotela pisal proti Magniju, naslednje leto pa je Magnija okregal tudi Wojciech Kojalowicz (* 1605 Kaunas; SJ 1627 Vilnius; † 1677 Varšava) z univerze Vilnius, ki je bil tam pozneje rektor (1653–1655).⁵⁸

Francoza J. Pierius (1648) in E. Noël ter Italijan J. Elephantutius (1648) sta prav tako zavrnila Magnija, profesor *Collège de France*, Roberval, pa mu je leta 1647 očitil plagiat.⁵⁹ Podobne poskuse naj bi opravil tudi H. Fabri med letoma 1639 in 1641.⁶⁰ Desnoyers je Magnijevo knjigo iz leta 1647 poslal Mersennu.⁶¹ 5. 11. 1647 je Magni poslal Robervalu obrambo pred obtožbami prisvajanja tujega izuma, kjer je opisal svojo pot v Rim od 28. 4. 1642 do maja 1643 in začetka 1645; omenil je rimsko srečanje z Mersennom, zatrjujoč, da mu le-ta ni nič povedal o poskusih in da Torricellijevega uspeha ni poznal, bral pa je Galileija (1638), Arhimedovo tehtnico, hidrostatično tehtnico Tytusa Liwiusza Burattinija (* 1617; † 1681) iz Krakova in Hieronima Pinoccija (* Lucca; † 1676), župana Krakova, tajnika Jana Kasimiersza in njegovega poslanca na Nizozemskem in v Angliji.⁶² V Varšavi je Magnija obiskal šlahčič Aleksander Mazzi,



Slika 5: Magnijevi poskusi julija in avgusta 1647 z živim srebrom pod vodo, opisani 17. 9. 1747 (Magni, 1959, 99), objavljeni istega leta (Magni, 1959, 84-85)



Slika 6: Magnijeve poskusi 13–15 iz leta 1650, objavljeni istega leta v Benetkah in leta 1552 v Kölnu (Magni, 1959, 89)

leta 1745 pa jezuit Jan Baptista Adrianus, ki je v Rimu opustil študij retorike in prišel v Varšavo.⁶³

Julija 1647 je Magni pred kraljem in dvorom opravil sedem faz poskusa. V drugi fazi je s prstom zatiskal cev z živim srebrom, jo obrnil in obrnjeno poveznil v vodo, ki je v širši posodi prelivala manjšo posodo z živim srebrom. Nato je nameril 74 do 76 cm visok stolp živega srebra v cevi. Prst je odstranil, tako da je živo srebro steklo v posodico, voda pa je do vrha napolnila cev, kjer je bilo prej nad živim srebrom nekaj centimetrov vakuuma. Poskuse je istega leta opisal v *Demonstratio* (Magni, 1959, 83–86). Februarja 1647 je podobne poskuse Pascal opravil v Rouenu (Magni, 1959, 86–87, 89). V *Vacuum pleno supletum* (1650) je Magni dodal poskuse s poševno cevjo, ki jo je toliko časa silil v vodoravno lego, dokler ni zmanjkalo praznega prostora ob vrhu.⁶⁴

Magnijeve prvi objavi leta 1647 ali 1648 sta obsegali po 24 strani. V prvi podnaslov je postavil vprašaj in takoj nato začel polemiko proti Aristotelu. Debato je dopolnil s citatom Galilejevih *Discorsi* (1638),⁶⁵ občasno pa je nagovarjal tudi svojega kralja in pokrovitelja.⁶⁶ Nato je postavil Aristotela celo v naslov vseh treh poglavij, s katerimi je končal knjigo.⁶⁷

Magnijeva razmišljanja o praznem so bila krona sporov, ki so se vlekli že nad dve tisočletji. Jezuiti so imeli vakuum za nasprotje samemu sebi. Takšen se je zdel tudi zaradi uporabe latinskega jezika kot "stvar brez prostora". Galilejeva v italijanskem jeziku pisana fizika se je takšnemu semantičnemu nasprotju lahko izognila, ostro pa ga je zanikal Magni leta 1647 s samim naslovom svojega dela "prostor brez stvari".⁶⁸ Poskusi kapucina Magnija so tlakovali sodobne teorije vakuuma. Ker se je s svojimi poskusi

neposredno dotaknil idej Otta Guerickeja in njegovega sodelavca, ljubljanskega kneza Janeza Vajkarda Turjaškega, so se z Magnijevimi idejami o vakuumu zelo hitro seznanili tudi drugi kranjski plemiči. Prav zato je brat Janeza Vajkarda z Magnijevo knjigo dopolnil svojo ljubljansko knjižnico; ni treba trikrat reči, da jo pisec-kapucin ni Janezu kar daroval.

Magni se je sholastikom zameril predvsem s svojo kritiko Aristotelovega zanikanja vakuuma. Pisal je predvsem proti jezuitskemu vakuumistu v službi rimske inkvizicije Honoratiu Fabriju (* 1606/7 Le Bugey v Belley; SJ 1626 Avignon; † 1688 Rim),⁶⁹ ki se mu je vakuum zdel še vedno poln živosrebrnih par tako kot Kircherju ali Linusu.

Po Aristotelu naj bi imeli štirje osnovni elementi naravno smer gibanja navzgor ali navzdol glede na svojo gostoto. V praznem žal ni točke, glede na katero bi lahko opredelili razliko v smeri gibanja,⁷⁰ saj prazno



Slika 7: Magni na smrtni postelji (Salzburg, kapucinski samostan. Kopija v frančiškanskem muzeju Assisi (Nicolaus iz Luce; Ludwig iz Salice, 1976, 132/133, 185))

⁶³ Magni, 1959, 104; Ogonowski, 1979, 195.

⁶⁴ Magni, 1959, 89.

⁶⁵ Magni, 1959, 80.

⁶⁶ Magni, 1959, 82.

⁶⁷ Magni, 1959, 85, 91, 93.

⁶⁸ Prager, 1980, 48.

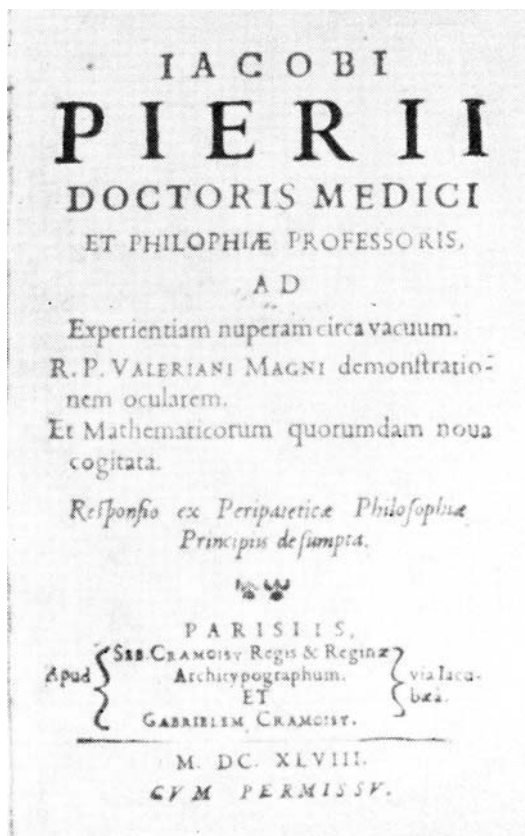
⁶⁹ Cygan, 1989, 377, 427.

⁷⁰ Sparnaay, 1992, 12; Podolny, 1986, 21.

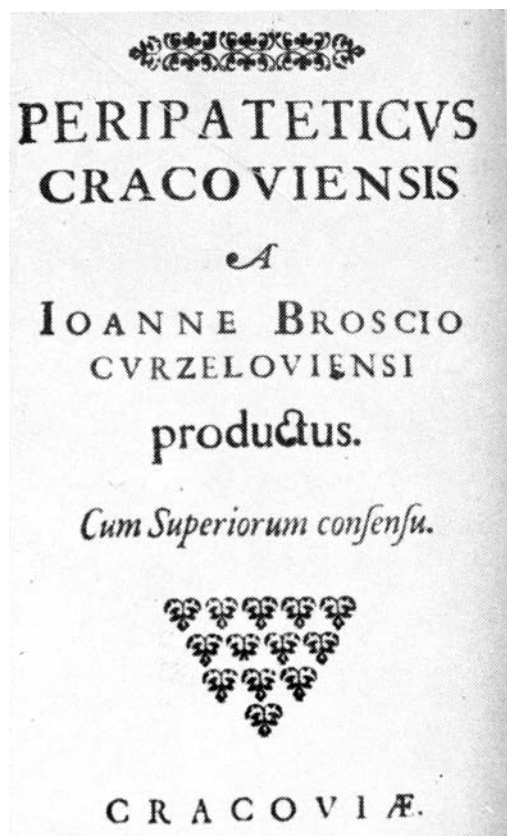
**STAMMTAFEL HAUS MAGNI, LINIE LURAGO MARINONE-COMO
ÄHREN UND GESCHWISTER VON P. VALERIAN**



Slika 8: Magnijevo grofovsko rodovno drevo (Nicolaus iz Luce; Ludwig iz Salice, 1976, 132/133, 186)



Slika 9: Jakob Pierova pariška kritika Magnijevih poskusov iz leta 1648, naslovna stran



Slika 10: Jean Brožekova zgodnja kritika Magnija z jezuitskih okopov v Varšavi leta 1747

nima gostote. Kranjski jezuit in ljubljanski rektor Anton Erberg se je še stoletje pozneje jezil na davno umrlega Magnija, ki je jezuitom očitno pošteno stopil na žulj. Vendar so se časi medtem že spremenili, naslednji rodovi so sprejeli Magnijev opis vakuuma. Še več: vakuum je dve stoletji po smrti kapucina Magnija postal osnova vseh sodobnih tehnologij, od žarnice do televizijske elektronke.

4 MARSENNE ŠIRI SPOZNAVANJE O VAKUUMU

Minorit Mersenne je iz svoje samostanske celice blizu *Place Royal* skozi svoj ogromen krog dopisovalcev seznanil Francoze s Torricellijevim vakuumskim poskusom. Mersennovi dopisniki so po njegovi smrti omogočili Colbertovo ustanovitev pariške Akademije znanosti. Mersenne je zaslovel z enačbo za izračunavanje praštevil, ki se je pri velikih številkah resda izkazala za napačno, kljub temu pa je spodbudila številne raziskovalce k delu.

Mersenne si je o gibanju in vakuumu dopisoval s Hobbesom in Descartesom, ki praznoto nista marala. Dvomil je, da bi Galilei dejansko preizkušal gibanja teles na nagnjeni ploskvi, vendar je Galileijev sloves v sodobnih raziskavah potegnil daljši konec. Vsekakor je prav Mersenne omogočil sprejem Galileijevega nauka o možnostih za obstoj vakuuma v visokih pariških krogih.

Ob vrnitvi iz Firenc in Rima je spomladi 1645 Mersenne v Parizu izdal poročilo o Torricellijevem poskusu z barometrom.⁷¹ 13. 12. 1647 je René Descartes poročal Mersennu v Pariz, da je postavil merilo iz papirja ob barometer Torricellijevega tipa.⁷² Za izdelavo takšnih steklenih naprav je bilo treba izkušenih steklarjev; tako Mersenne ni mogel ponoviti Torricellijevega ali pa vsaj Valerijanovega poskusa v Parizu, saj tam ni imel na voljo dovolj usposobljenih mojstrov; precej bolje se je godilo Pascalu v provinci.

5 SKLEP

Jezuite je Aristotelov nauk oviral pri priznanju obstoja vakuuma. Kapucini so bili prosti tovrstnih spon, zato so veliko bolj zložno sprejeli novotarije, ki jih je izsilil izum barometra. Kapucin Valerijan morda res ni bil prvi ob barometru, je bil pa vsaj drugi in zelo uspešen pri raziskovanju lastnosti vakuuma. Prav tedaj je po službeni dolžnosti večkrat obiskal tudi svoje

sobrate v danes slovenskih krajih in je tako nove prijeme vakuumske tehnike zanesel tudi med vrle Slovence.

6 LITERATURA

- Abgottspon, German. 1939. P. Valerianus Magni Kapuziner (1586–1661). Sein Leben im allgemeinen, seine apostolische Tätigkeit in Böhmen im besonderen. Ein Beitrag zur Geschichte der katholischen Restauration im 17. Jahrhundert. Freiburg im Breisgau: Otto Walter.
- Bahor, Stanislav. 2005. Samostanske knjižnice na Dolenjskem. Kapucini in kapucinski samostan Krško. Rast. 66/6: 673–691.
- Benedik, Metod; Kralj, Angel. 1994. Kapucini na Slovenskem v zgodovinskih virih. Ljubljana: Institut za zgodovino cerkve.
- Cygan, Jerzy. 1961. Cosmologia Valeriani Magni, O.F.M.CAP. (1586–1661). Collectanea Franciscana. 31: 609–636.
- Cygan, Jerzy. 1989. Valerius Magni (1586–1661) "Vita prima", operum recensio et bibliographia. Romae: Institutum historicum Capucinum.
- Gorman, Michael John. 1994. Jesuit Explorations of the Torricellian Space: Carp-Bladders and Sulphurous Fumes. MEFRIM. 106/1: 7–32.
- de Guericke, Otto. 1672. Experimenta Nova (in vacantur) Magdeburgica De Vacuo Spatio. Amsterdam. Ponatis: 1986. Neue "Magdeburgische" Versuche über den leeren Raum. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H.
- Hellyer, Marcus. 1998. The Last Of the Aristotelians: the Transformation Of Jesuit Physics in Germany 1690–1773. Disertacija. San Diego: University of California.
- Lenhart, John M. 1923. Science in the Franciscan Order. A Historical Sketch. New York: Joseph F. Wagner, Inc.
- Magni, Valerijan. 8. 9. 1642. De luce mentium et eius imagine. Romae: Francisco Caballi; 1645, 1646. Viennae: Mattheo Ricti.
- Magni, Valerijan. October 1647. Demonstratio ocularis Loci sine locato, corporis successive moti in vacuo, luminis nulli corpori inhaerentis, a Valeriano Magno, fratre cappuccino, exhibita, Serenisse, Principibus Vladislao IV Regi, et Ludovicae Mariae Reginae Poloniae et Sveciae, Magis Ducibus Lithuaniae, Virgini Deiparae, ex voto sacra et d(ed)icata. Varsaviae: Peter Elert; 1647. Cracoviae: Francisco Caesarei; 1648. Bolononiae: haeredis Victor Benati; 1848. Varsaviae: Peter Elert; 1649. Venetiis (Benetke): Herz; 1652, 1661. Coloniae Agrippinae: Jodoc Kalcov. 1959. Naoczny dowod mozliwosci istnienia prózni. Kwartalnik historii nauki i techniki. (Warszawa). 4/1: 77–104.
- Magni, Valerijan. 1648. Principia et specimen philosophiae. Köln.
- Magni, Valerijan. 1660. Opus philosophicum. Lithomisslii.
- Mann, Golo. 1971. Wallenstein. Frankfurt: Fischer.
- Nicolaus iz Lucce; Ludwig iz Salice; Kraus, Eginio (prevajalec). 1976. Leben und Taten des Valerian Magni O.F.F. Cap. Würzburg.
- Ogonowski, Zbigniew. 1979. Filozofia i mysl społeczna XVII wieku. Warszawa: Państwowe Wydawn Naukowe.
- Podolny, R. 1986. Something Called Nothing. Moskva: Mir.
- Prager, Frank D. 1980. Berti's Devices and Torricelli Barometer from 1641 to 1643. Annali dell' Instituto e museo di storia della scienza di Firenze. 5/2: 48.
- Sousedík, Stanislav. 1983. Valerian Magni (1586–1661). Praga: Typografie Clara Vyšehrad.
- Sparnaay, M. J. 1992. Adventures in vacuum. Amsterdam: North-Holland.
- Subotowicz, Mieczyslaw. 1959. Najwcześniejsza drukem wydana rozprawa o eksperymentalnym dowodzie istnienia prózni. Kwartalnik historii nauki i techniki. (Warszawa). 4/1: 35–76.
- Targosz, Karolina. 1971. Le mécénat de Louise-Marie de Gonzague et les liens scientifiques Franco-Polonais au XVIIe siècle. XIIe Congrès international d' Histoire des sciences. XI: 137–142.
- Thewes, Alfons. 1983. Oculus enoch... Ein Beitrag zur Entdeckungsgeschichte des Fernrohrs. Oldenburg: Isensee.

⁷¹ Gorman, 1994, 19.

⁷² Redhead, 1984, 31.

IN MEMORIAM

Dr. Tomislav M. Nenadović (1935–2008)

Tomislav Nenadović je bil rojen v Beogradu leta 1935. Po mami, ki je bila iz Vipave, je bil slovenskega porekla. Študiral je na Univerzi v Beogradu, kjer je leta 1960 diplomiral na Naravoslovno-matematični fakulteti na Katedri za fizikalno kemijo. Po študiju se je zaposlil na Institutu za nuklearne znanosti v Vinči, kjer je delal do upokojitve leta 2002. Tudi po upokojitvi je nadaljeval raziskovalno in pedagoško delo vse do leta 2008, ko je težko zbolel.

Magistrsko delo z naslovom "Radiacijske poškodbe urana s helijevimi ioni energije 100 keV" je zagovarjal leta 1963, leta 1971 pa je doktoriral. Naslov njegove disertacije je bil "Vplivi razprševanja pri obstreljevanju z ioni in vgradnja plina v kristalno strukturo".

Kot raziskovalec je objavil 265 originalnih znanstvenih del, ki so bila objavljena v mednarodnih znanstvenih revijah, domačih strokovnih revijah ter v zbornikih domačih in mednarodnih konferenc. V tem času je imel 18 vabljenih predavanj na mednarodnih konferencah, 31 vabljenih predavanj na domačih konferencah in 12 predavanj na raznih raziskovalnih institucijah doma in v tujini. Objavil je tudi 7 knjig (4 knjige kot avtor in 3 kot prevajalec). Bil je mentor 11 doktorandom, 13 magistrandom in številnim diplomantom.

Leta 1980 je postal direktor Laboratorija za atomsko fiziko. Od leta 1982 do 1988 je bil predsednik znanstvenega sveta Instituta za nuklearne znanosti v Vinči. Od leta 1986 do 1992 je bil predsednik Društva za vakuumsko tehniko Srbije. Večkrat je bil med organizatorji svetovno priznane konference "Physics of Ionized Gases", konference "Atomic Collisions in Solids" in jugoslovanskega vakuumskega kongresa. Od leta 1983 do 1993 je bil član "International Committee – Conference Atomic Collision in Solids", od leta 1988 do 1992 pa član "Steering Committee, Applied Surface Science Division (IUVSTA)".

Za rezultate svojega raziskovalnega dela je bil leta 1974 nagrajen s plaketo mesta Beograd, leta 1990 pa z nagrado Instituta za nuklearne znanosti Vinča. Leta 2006 je dobil priznanje srbskega društva za mikro-



skopijo, leta 2007 pa je postal častni član Društva fizikochemičara Srbije.

Dr. Nenadović je bil zelo komunikativen človek, dober tovariš in izjemen humanist. Vedno je rad pomagal sodelavcem in navadnim ljudem v svoji okolici. Nesebično se je razdaljal v znanosti in vsakdanjem življenju. Bil je pobudnik zbiranja knjig in pomoči revnim študentom ter zapuščenim otrokom. S svojimi številnimi poznanstvi po svetu je pomagal mladim raziskovalcem, da so se povezali s strokovnjaki z njihovega področja, kjer so si pridobili dragocene izkušnje. Pomagal je tudi, da se je po razpadu Jugoslavije ponovno vzpostavilo znanstveno sodelovanje med Slovenijo in Srbijo, še zlasti med Institutom "Jožef Stefan" in Institutom za nuklearne znanosti v Vinči.

dr. Biljana Gaković

DRUŠTVENE NOVICE

TEČAJ OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE, 8.–9. JANUAR 2009

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije je organiziralo dvodnevni tečaj z naslovom Osnove vakuumske tehnike za mlade raziskovalce. Tečaj je potekal 8. in 9. januarja 2009 na Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani, deloma pa tudi na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije. Obsegal je teoretični in praktični del. Tečaj je bil namenjen mladim raziskovalcem s področja naravoslovnih znanosti in tehnike ter drugim, ki se pri svojem delu srečujejo z vakuumskimi tehnologijami. Tečaja se je udeležilo trinajst udeležencev, od tega je bilo sedem z raziskovalnih inštitutov in šest iz podjetij. Udeleženci tečaja so bili: Polona Čermelj, Matija Dolinar, Kristina Eleršič, Darja Jenko, Ita Junkar, Jernej Kovačič, Srečko Paskvale, Rado Prezelj, Miran Rojc, Niko Rozman, Robert Rozman, Tjaša Vrlinič, Rok Zaplotnik.

Program tečaja je obsegal naslednje teme: področja uporabe vakuumske tehnike, fizikalne osnove vakuumske tehnike, črpalke za grobi in srednji vakuum, črpalke za visoki in ultravisoki vakuum, vakuumski sistemi, meritve totalnega in parcialnega tlaka, metode iskanja netesnih mest, vakuumski materiali, vakuumski spoji in elementi, vakuumske tehnologije, čiščenje in priprava materialov za ultravisoki vakuum, fizikalni vakuumski poskusi, pomen in preiskave površin ter neravnovesna stanja plina in plazma. Po predavanjih so si tečajniki ogledali laboratorije na obeh inštitutih, kjer se uporablja vakuumska oprema oziroma izvajajo vakuumske tehnologije. Predavatelji na tečaju so bili dr. Jože Gasperič, dr. Vincenc Nemanič, mag. Andrej Pregelj, dr. Miran Mozetič, dr. Janez Šetina, Miro Pečar, univ.



Predavatelj dr. Jože Gasperič je udeležencem tečaja Osnove vakuumske tehnike predstavil teme vakuumski sistemi in področja uporabe vakuumske tehnike.



Udeleženci tečaja Osnove vakuumske tehnike za mlade raziskovalce, ki je potekal 8. in 9. januarja 2009 na Institutu "Jožef Stefan".

dipl. inž., France Breclj, univ. dipl. inž., dr. Peter Panjan in dr. Janez Kovač.

Tečajniki so z zanimanjem poslušali predavanja in sodelovali z vprašanji. Predavanja in vaje so bile na visoki kakovostni ravni. Časovni razpored je omogočil optimalno izrabo predvidenega časa. Zavlekel se je le ogled laboratorijev, kar je posledica velikega zanimanja udeležencev tečaja za konkretne vakuumske naprave in tehnologije. Po koncu tečaja so udeleženci



Predsednik Društva za vakuumsko tehniko Slovenije doc. dr. Miran Mozetič je udeležencem podelil potrdila o opravljenem tečaju Osnove vakuumske tehnike.

prejeli potrdila o opravljenem tečaju. Tečaj je deloma sponzoriralo podjetje Scan, ki je na kratko predstavilo tudi svoj prodajni program.

Udeležencem tečaja želimo veliko uspeha pri uporabi pridobljenega znanja pri svojem delu.

doc. dr. Janez Kovač, tajnik DVTS

PREDAVANJE RETORIKA ZA PREDAVATELJE VAKUUMSKE TEHNIKE

Predavanje je bilo izvedeno 4. decembra 2008 in so se ga udeležili skoraj vsi predvideni predavatelji na tečaju Osnove vakuumske tehnike ter drugi poslušalci.

Namen predavanja o retoriki je bil popolnoma jasen: Po dolgih letih je bilo treba obnoviti večino retorike, saj je način podajanja znanja tečajnikom pomemben tako za razumevanje snovi kot za njeno pomnjenje, ob tem pa za zadovoljstvo in uspeh tečaja, ki je bil predviden v januarju 2009.

Predavanje o retoriki, ki je trajalo eno uro, je obsegalo 15 tem: Retorika – splošno, Oblike govorov, Priprava govora – oblikovanje osnutkov za govore, Slovenski jezik, Jezik – izbira besed, Razčlenitev in oblikovanje govora, Trema, Govorec in poslušalci, Začetek govora, Glas in ton, hitrost in gladkost govorjenja, Premori in retorične pavze, Mimika in gestika, Mašila, Nerodnosti ter Zaključek govora.

Kot predavatelj med bodočimi predavatelji sem se potrudil, da so bile teme predstavljene na dinamičen način, s katerim sem hotel "držati poslušalce v koncentraciji", jih predvsem navdušiti, ne pa dolgočasiti. Retorika je namreč boj, je besedno znanje. Posebej sem večkrat poudaril pomen *priprave* predavateljev na vsak nastop, kajti brez nje ni dobrega in prepričljivega govora (predavanja), predstavitev ali sploh javnega nastopa. Če je govor *spontan*, torej nepripravljen, se hitro spremeni v navadno "čvekanje" oz. v blodnjak

govorčevih lastnih misli. Za *improvizirani* govor govorec že potrebuje vsaj oporne točke in zelo, zelo veliko izkušenj. *Pripravljeni* govor, ki je navadno časovno omejen, pa zahteva temeljito pripravo, poznanje predmeta (bistva), občinstva oz. poslušalstva in retoričnih pravil.

V zvezi s pripravo predavateljev sem se nekoliko več zadržal pri t. i. "miselnih vzorcih", ki so za vsakega predavatelja, ki da nekaj nase, skoraj obveznost pri pripravi javnega nastopa. Glavna prednost teh vzorcev pa je, da tisti, ki jih tudi uporablja, porabi za pripravo svojega nastopa (predavanja, izpita...) dve tretjini manj časa, postane pa tudi bolj samozavesten pri njegovi izvedbi. Miselni vzorec je uporaben tudi drugje, npr. študentje ga lahko s pridom uporabijo za pripravo na izpit, pedagogi za predstavitev neke teme učencem oz. dijakom, organizatorji za pripravo prireditve, sestanka ipd. (O tem sem pripravljen narediti predavanje za tiste, ki bi jih to zanimalo.)

Čas ene ure o retoričnih veščinah je minil zelo hitro. Mislim, da sem prepričal vse svoje kolege, ki sicer obvladajo svoje strokovno področje do potankosti in zato lahko nastopajo kot eksperti v javnosti, da je treba znanje prenašati na druge s prepričljivim nastopom.

Ali mi je to uspelo?

dr. Jože Gasperič

NAVODILA AVTORJEM

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV ZA STROKOVNI ČASOPIS VAKUUMIST

Vakuumist je časopis, ki objavlja originalne in pregledne članke s področja vakuumskih znanosti, tehnike in tehnologij, vakuumske metalurgije, tankih plasti, fizike površin trdnih snovi in nanostruktur, analitike površin, fizike plazme in zgodovine vakuumske znanosti in tehnologij. Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku, naslov članka in povzetek pa v slovenskem in angleškem jeziku. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista.

PRIPRAVA ROKOPISA

Prispevek naj bo napisan v enem od bolj razširjenih urejevalnikov besedil (npr. Word for Windows) ali temu kompatibilnem programu (tekst, urejen s programom LaTeX, ni zaželen). Če avtor uporablja kakšen drug urejevalnik, naj ga konvertira v navaden format ASCII. Celoten rokopis članka obsega:

- naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
- podatke o avtorjih (ime in priimek, brez akademskega naziva, ime in naslov institucije)
- povzetek v slovenskem in angleškem jeziku (največ 250 besed)
- besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
- slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- tabele, preglednice z nadnapisi
- podnapise k slikam
- pregled literature

Obvezna je raba merskih enot, ki jih določa Odredba o merskih enotah (Ur. l. RS št. 26/01), tj. enot mednarodnega sistema SI (glej prispevek: P. Glavič: Mednarodni standardi – Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13), Vakuumist, **22** (2002) 4, 17–22). Enačbe se označujejo ob desni strani besedila s tekočo številko v okroglih oklepajih.

ILUSTRACIJE

Črno-bele ilustracije (risbe, diagrami, fotografije) morajo biti oštevilčene, priložene posebej. Črkovne oznake na diagramu naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stoplca (7,9 cm) velikost števil in (velikih) črk od 1,2 do 2,4 mm. Diagrami in slike naj bodo v formatih BMP, TIF ali JPG. Za risanje naj bo po možnosti uporabljen CorelDraw. Kvaliteta slikovnega gradiva mora biti dovolj visoka, da omogoča neposredno reprodukcijo.

LITERATURA

Literaturni viri so zbrani na koncu članka in so oštevilčeni po vrstnem redu, kakor se pojavijo v članku. Vsak vir, ki mora biti popoln (okrajšave ibid., idem., et al., etc. niso dovoljene), mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga poišče. Knjige, periodične publikacije, deli knjig, članki v periodičnih publikacijah, patenti, članki in drugi prispevki v elektronski obliki morajo biti citirani kot npr.

- Monografije
Zgled: S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
- Članki v periodičnih publikacijah
Zgled: M. Čekada, P. Panjan, Vakuumist, **24** (2004) 4, 4–10
- Prispevki v zbornikih posvetovanj
Zgled: P. Panjan: Novejši razvoj PVD trdnih zaščitnih prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, Zbornik posvetovanja Orodjarstvo, Portorož, 2003, 121–124
- Članki in drugi prispevki v elektronski obliki
Zgled: P. Panjan, M. Čekada, B. Navinšek. Surface and Coatings Technology [online], 174–175, 2003, 55–62, dosegljivo na domači strani: <http://www.sciencedirect.com/>

AVTORSKE PRAVICE

Avtorji prispevka so v celoti odgovorni za vsebino objavljenega sestavka. Z objavo preidejo avtorske pravice na izdajatelja. Pri morebitnih kasnejših objavah mora biti periodična publikacija Vakuumist navedena kot vir.

Uredništvo periodične publikacije Vakuumist:

- odloča o sprejemu članka za objavo
- poskrbi za strokovne ocene in morebitne predloge za krajšanje ali izpopolnitev prispevka
- poskrbi za jezikovne popravke

Rokopise pošljite na naslov:

dr. Peter Panjan
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39
1000 Ljubljana, Slovenija
elektronska pošta: peter.panjan@ijs.si
tel.: (01) 477 32 78
faks: (01) 251 93 85

PentaLine™

A new generation of two-stage rotary vane pumps.

Flexible and ideal for all applications in the low- and medium vacuum range. Reliable under even the most punishing conditions.

- ▶ Pumping speeds up to 35 m³/h
- ▶ Ultimate pressure of down to 10⁻³ mbar
- ▶ 50% less energy consumption compared to ordinary rotary vane pumps
- ▶ Standby mode for longer service life
- ▶ Hermetically sealed, no oil leakage



PFEIFFER  **VACUUM**

SCAN d.o.o. Preddvor

Phone: +386 4 2750 200 · Fax: +386 4 2750 240 · scan@siol.net

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Phone: +43 1 894 17 04 · Fax: +43 1 894 17 07 · office@pfeiffer-vacuum.at

www.pfeiffer-vacuum.net