

ICONISMUS XI



Fig. IV.

VAKUUMIST

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

51 let
DVTS

Fig. II.

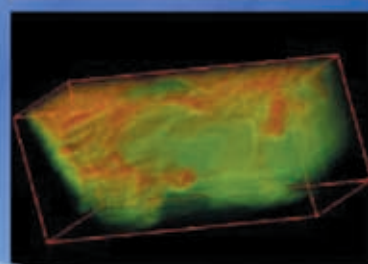
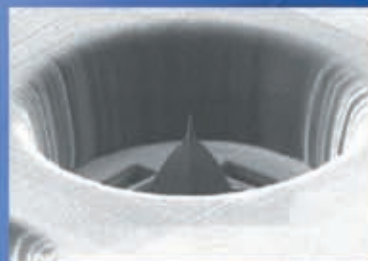
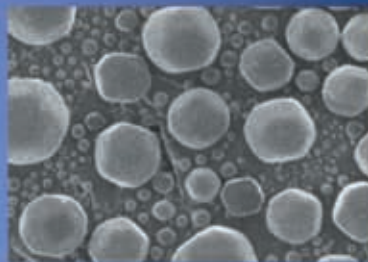
LJUBLJANA, JULIJ 2010

ISSN 0351-9716

LETNIK 30, ŠT. 2

UDK 533.5.62:539.2:669-982

INTRODUCING THE NEW JEOL JIB-4500



scan

SCAN d.o.o. Preddvor

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

Fax +386-4-2750420 · scan@siol.net

JEOL

www.jeol.com

MultiBeam

VAKUUMIST 30/2, julij 2010

VSEBINA

ČLANKI

ARXPS-analiza bakterij <i>Escherichia coli</i>, obdelanih v kisikovi plazmi Kristina Eleršič, Janez Kovač, Martina Modic, Miran Mozetič	4
Primerjava polietileniminskih korozijskih inhibitorjev Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev	8
Hočevarjevi vakuumski poskusi Stanislav Južnič	17
DRUŠTVENE NOVICE	
17. srečanje slovenskih in hrvaških vakuumistov Miran Mozetič	25
Strokovna ekskurzija na sinhrotronski pospeševalnik Elettra pri Trstu Miran Mozetič	26
Anton Kambič – obrtnik leta 2010 Peter Panjan	28
Kratke društvene novice	30
Nova oprema na trgu – Turbomolekularna črpalka HiPace™ 60	30

VAKUUMIST

Časopis za vakuumsko znanost, tehniko in tehnologije, vakuumsko metalurgijo, tanke plasti, površine in fiziko plazme

Izdajanje Vakuumista sofinancira Javna agencija za knjigo Republike Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: doc. dr. Miha Čekada

Uredniški odbor: Matjaž Finšgar, dr. Jože Gasperič prof. dr. Monika Jenko, dr. Stanislav Južnič, doc. dr. Marta Klanjšek Gunde, doc. dr. Janez Kovač, prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar, dr. Peter Panjan, mag. Andrej Pregelj, dr. Drago Resnik, doc. dr. Alenka Vesel, prof. dr. Franc Zupanič

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: Matjaž Finšgar

Oblikovanje naslovnice: Ignac Kofol

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

Naklada: 320 izvodov

Vakuumist on-line: <http://www.imt.si/dvts/arhiv.htm>

Letna naročnina: 25 EUR

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Teslova 30

1000 Ljubljana

Tel. (01) 477 66 00

E-pošta: info@dvts.si

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

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Uredništvo Vakuumista

doc. dr. Miha Čekada

glavni in odgovorni urednik Vakuumista

Institut »Jožef Stefan«

Jamova 39

1000 Ljubljana

e-pošta: miha.cekada@ijs.si

tel.: (01) 477 37 96

faks.: (01) 251 93 85

ARXPS-ANALIZA BAKTERIJ *ESCHERICHIA COLI*, OBDELANIH V KISIKOVI PLAZMI

Kristina Eleršič, Janez Kovač, Martina Modic, Miran Mozetič

ZNANSTVENI ČLANEK

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

S tehniko ARXPS (*Angular Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) smo posneli fotoelektronske spektre bakterij. Primerjali smo referenčne bakterije s tistimi, obdelanimi v reaktivni kisikovi plazmi. S spreminjanjem kota snemanja XPS-spektrov smo dobili informacije o sestavi bakterijskih vzorcev v različnih globinah. Ugotovili smo, da se kemijska zgradba bakterijske stene spreminja po globini, kar je povezano z zgradbo celične stene. Obdelava bakterij s kisikovo plazmo je pokazala močan porast vsebnosti mikroelementov, kar smo razložili kot odziv bakterij na stres zaradi vpliva okolja.

Ključne besede: ARXPS, bakterije, kisikova plazma

ARXPS analysis of bacteria *Escherichia coli* treated with reactive oxygen plasma

ABSTRACT

Spectra of bacteria were recorded with ARXPS (*Angular Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) technique that allows for variable angle of impact of electrons. Spectra of the control bacteria were compared to those of reactive oxygen plasma treated bacteria. By varying the impact angle of electrons we obtained different depth profiles of the bacteria samples and thus different structures of the bacteria cell wall as the structure of the cell wall is not uniform throughout its depth. Treatment of the bacteria in reactive oxygen plasma shows an increase of microelements. It is due to bacterial response to the environmental stress.

Keywords: ARXPS, bacteria, oxygen plasma

1 UVOD

Bakterije so velika skupina mikroskopsko majhnih živih organizmov. Laboratorijsko so zelo dobro preučene, predvsem zaradi svoje preproste zgradbe. Bakterije nimajo organelov, kot so npr. mitohondriji ali kloroplasti, prav tako nimajo celičnega jedra. Zaradi teh lastnosti jih prištevamo k veliki skupini preprostih celičnih organizmov, imenovani prokarionti.

Glede na zgradbo njihove celične stene jih delimo na dve veliki skupini, in sicer na po Gramu pozitivne in po Gramu negativne bakterije. Po Gramu pozitivne bakterije imajo preprostejšo zgradbo celične stene, ki je sestavljena iz več plasti peptidoglikana. V celični steni je teihoična kislina, ki ima vlogo pri adheziji bakterij na podlago ter deluje kot kelator. Po Gramu negativne bakterije imajo posebno zgradbo celične stene. Ta vsebuje le nekaj (okoli 4) plasti peptidoglikana, medtem ko je pri po Gramu pozitivnih bakterijah teh plasti tudi do 40. Celice so obdane še z dodatno zunanjo celično membrano, v katero so vgrajeni lipopolisaharidi. V zunanji membrani so porini, ki so kot majhne pore, ki prepuščajo nekatere

molekule, da vstopijo skozi zunanjo membrano. Prostor med peptidoglikanskim slojem in zunanjo membrano imenujemo periplazemski prostor. Teihoične kisline pri po Gramu negativnih bakterijah ni. Na polisaharidno ogrodje so pripeti lipoproteini, ki jih pri po Gramu pozitivnih bakterijah ni. Dodatna celična membrana, obogatena z lipopolisaharidi, bakterijo še dodatno ščiti pred razpadom. Pri bakterijah je to velika prednost, saj se tako laže ubranijo nekaterih antibiotikov, peptidov ali pred drugimi zunanjimi vplivi [1–3]. Ker so po Gramu negativne bakterije boljše preučene in se uporabljajo za različne preiskave, smo izbrali bakterijo, ki je glavni predstavnik skupine po Gramu negativnih bakterij, in sicer je to bakterija *Escherichia coli*.

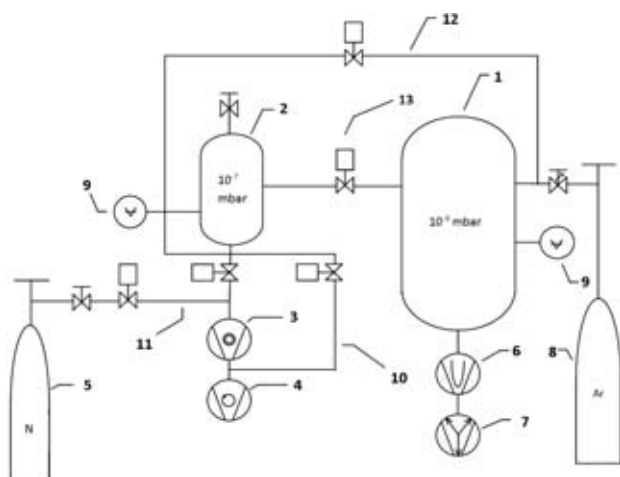
Bakterije imajo več mehanizmov pripenjanja na podlago, prav tako imajo na površini različne molekule, ki so odgovorne za prepoznavanje podlage, katere se bakterija oprime. Da bi določili, katere molekule so odgovorne za oprijemanje na podlago, potrebujemo metodo, ki bi analizirala kemijske skupine na površini. Ena od tehnik pri preučevanju tega je lahko tudi metoda XPS z dopolnilno metodo snemanja pod različnimi koti.

Poleg preučevanja mehanizmov razgradnje bakterij pod vplivom reaktivne kisikove plazme je bila ta tehnika uporabljena tudi pri obsežnih študijah o zgradbi bakterijskih sten. Z XPS-analizo so različne seve bakterij uvrstili v skupine na podlagi zgradbe in kemijske sestave membran. Pokazali so, da se ujemajo z že obstoječimi razvrstitvami v redove, kot so *Escherichia*, *Salmonella*, *Staphylococcus* ... [4].

Bakterijska zunanost je sestavljena iz več tipov molekul. Sama membrana je sestavljena iz fosfolipidov, na katere so dodatno vezani glikolipidi, glikoproteini in polisaharidi. Bakterije so živa bitja, zato v XPS-spektrih organskih molekul prevladujejo elementi ogljik, kisik in dušik. Membrana iz fosfolipida kaže na prisotnost fosforja, znotraj pa se nahajajo soli, torej vidimo natrij in kalij.

2 ULTRAVISOKOVAKUUMSKI SISTEM XPS-SPEKTROMETRA

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS ali *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – ESCA) je ena najpogosteje uporabljenih metod za preiskavo sestave,



Slika 1: Shema ultravisokovakuumskega sistema XPS-spektrometra: 1 – komora, 2 – predkomora, 3 – turbomolekularna črpalka, 4 – rotacijska črpalka, 5 – jeklenka z dušikom, 6 – sublimacijska črpalka, 7 – ionsko-getska črpalka, 8 – jeklenka z argonom, 9 – merilnik tlaka, 10 – obtočna linija za črpanje predkomore, 11 – linija za pre-zračevanje sistema z dušikom, 12 – linija za črpanje argona med ionskim jedkanjem, 13 – ventil med komorama za uravnavanje tlaka

kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin [5]. Metoda temelji na pojavu fotoefekta: atome površine vzorca najprej obsevamo z rentgensko svetlobo, nato pa z elektroni, ki so bili izbiti z notranjih atomskih energijskih nivojev, izmerimo energijo [6].

Vakuumski sistem sestoji iz ionsko-getske črpalke, titanove sublimacijske črpalke, turbomolekularne črpalke, rotacijske črpalke, merilnika tlaka, ventilatorja, komore in predkomore za hitro vstavljanje vzorcev (**slika 1**). Tlak v glavni komori je navadno nižji od 10^{-9} mbar (UVV), v predkomori pa 10^{-7} mbar.

3 EKSPERIMENTALNI SISTEM ZA XPS

Površino vzorcev smo analizirali z metodo XPS. Za vzbujanje smo uporabili rentgenske žarke iz monokromatskega izvira Al $K_{\alpha 1,2}$ z energijo 1486,6 eV. Analizirana površina je imela premer 400 μm , analizna globina pa je bila okoli 1 nm. Fotoelektroni so bili analizirani s hemisferičnim analizatorjem pod različnimi koti (20° , 45° in 70°) glede na normalo na površino vzorca. Energijska ločljivost spektra je 0,5 eV. Pregledni spektri so bili zajeti pri energiji prehoda elektronov skozi analizator 187,85 eV, visokoločljivostni pa pri 29,35 eV in koraku 0,125 eV. Referenčni vrh C 1s je bil pri 284,8 eV. Uporabili smo tudi elektronsko puško za nevtralizacijo naboja na površini vzorca.

4 EKSPERIMENTALNI SISTEM ZA BAKTERIJE

Uporabljali smo standardni laboratorijski sev bakterije *Escherichia coli* ATCC25922 (*E. coli*). Bakterije smo namnožili na LB (gojišče Lurea Bretani, sestavljeno iz kazeinskega hidrolizata, 10 g/L, kvasnega ekstrakta, 5 g/L, in NaCl, 10 g/L) umerjeno na pH 7,0 z NaOH. Iz LB agarjevih gojišč smo prekonočne kolonije redčili z vodo ter nato nanесли na plazemsko aktivirane silicijeve rezine. Aktivacija rezin je potekala 3 s v kisikovi plazmi. Uporabili smo jo predvsem zato, da smo se znebili nečistoč na podlagi ter aktivirali površino, da se je povečala njena površinska energija. Povečanje površinske energije pomeni tudi večjo hidrofilitnost vzorca. Tako se kapljica zaradi povečane hidrofilitnosti na površini silicijeve rezine razporedi po celotni površini in je analiza z mikroskopi lažja. Pri hidrofobnih podlagah se tvori kapljica, ki se noče dotikati podlage in tako dobimo bakterije le na enem mestu, kar otežuje nadaljnje analize.

Laboratoriji po svetu pripravijo bakterije za analizo z XPS-metodo po različnih postopkih, bodisi da z encimi naluknjajo membrano in odstranijo celično tekočino ter tako gledajo izključno bakterijsko ovojnico. Nekateri pa pripravijo bakterije v tekočem gojišču ter jih nato obdelajo tako, da jih hitro zamrznejo in s tem odstranijo vodo. Iz ostanka ovojnic naredijo tako imenovano pasto. XPS-analiz na bakterijah, ki bi bile direktno izpostavljene vakuumu v XPS-komori, v literaturi še nismo našli [4, 7–9].

Pri eksperimentu smo za obdelavo bakterij uporabili šibko ionizirano plazmo, ki smo jo ustvarili z induktivno sklopljenim radiofrekvenčnim generatorjem, ki je deloval pri frekvenci 27,12 MHz in moči 120 W. Izvorni plin je bil kisik pri sobni temperaturi in tlaku 75 Pa. Čas izpostavitve bakterij je bil 2 min.

5 REZULTATI

XPS-spektre bakterij smo posneli pri različnih kotih analizatorja elektronov glede na površino vzorca (Θ), in sicer pri kotih 20° , 45° in 70° .

Kot Θ imenujemo tudi izstopni kot elektronov glede na površino vzorca (ang. *take-off angle*). S spreminjanjem izstopnega kota elektronov glede na površino vzorca se spreminja globina, iz katere prihajajo elektroni, ki jih analiziramo. Pri večjih izstopnih kotih glede na površino vzorca analiziramo globlje področje, medtem ko pri majhnih izstopnih kotih analiziramo predvsem zgornje plasti vzorca, ki so tik pod površino. Debelina področja, ki ga analiziramo, je podana s sinusom izstopnega kota. Pri izstopnem kotu $\Theta = 90^\circ$ glede na površino vzorca, kjer je $\sin 90^\circ = 1$, analiziramo najdebelejšo plast.

Tabela 1 prikazuje molske deleže elementov pri različnih kotih detekcije. Analiza je bila narejena na bakteriji *E. coli* pod tremi koti detektorja. Bakterije so bila nanesene v več plasteh na silicijevo rezino. Podatki v **tabeli 1** pomenijo molske deleže elementov, ki sestavljajo bakterije, pridobljeni pa so bili z ARXPS pod različnimi koti. Ugotovljamo, da se koncentracija ogljika z večanjem kota zmanjšuje. Nasprotno pa se koncentracije dušika, klora ter natrija z večjim kotom detekcije povečujejo. Prav tako lahko opazimo padanje koncentracije silicija pri večjih kotih detekcije. Medtem ko za koncentraciji fosforja in kisika tega ne moremo zagotovo trditi.

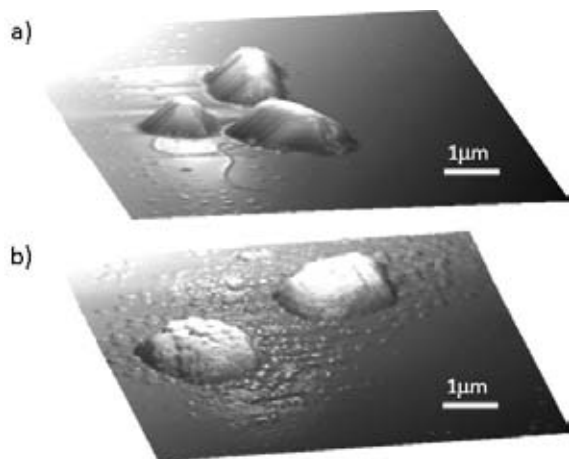
Tabela 1: Molski deleži elementov bakterije, dobljeni pri različnih kotih detekcije, %

kot detekcije	C	O	N	Cl	Na	Si	P
20°	68,6	16,0	6,7	3,7	2,7	1,6	0,7
45°	64,0	19,0	7,7	2,9	3,9	1,3	1,1
70°	60,3	18,5	8,6	4,6	5,7	1,1	1,1

Tabela 2 prikazuje molske deleže elementov pri različnih kotih detekcije bakterije, ki je bila obdelana v kisikovi plazmi 2 min. Tukaj se prav tako kot pri neobdelanih bakterijah koncentracija ogljika z večanjem kota zmanjšuje. Fosfor in žveplo pa z naraščajočim kotom naraščata. Koncentracija kalija je pri vseh treh kotih obdelave enaka in verjetno ni toliko odvisna od globine, medtem ko je o tem za druge elemente težko sklepati.

Tabela 2: Molski deleži elementov bakterije, obdelane v plazmi, dobljeni pri različnih kotih detekcije, %

kot detekcije	C	O	N	Na	Si	P	S	K
20°	33,9	40,1	4,2	13,9	1,8	2,5	3,4	0,2
45°	23,4	44,8	4,2	19,9	1,4	2,6	3,6	0,2
70°	26,4	43,3	3,3	18,7	1,8	2,8	3,7	0,2



Slika 2: AFM-posnetek bakterij *Escherichia coli*: (a) neobdelana referenčna bakterija s pilusi, (b) uničene bakterije po 2-minutni obdelavi v kisikovi plazmi

Pri obdelavi bakterij s kisikovo plazmo se spremeni površina bakterij, ki postane bolj hrapava in začne razpadati. Dveminutna plazemska obdelava pojedka organele, s katerimi se bakterije premikajo (flagele in piluse) in vrhnji sloj bakterijske stene. To nam pokaže AFM-analiza bakterij, kar je nazorno prikazano na **sliki 2**.

6 DISKUSIJA

Bakterije, ki niso bile obdelane v plazmi, smo preiskali z ARXPS. Spektri pokažejo padanje ogljika, in sicer ga je največ na površini in v prvi plasti, s povečanjem kota pa koncentracija začne padati. Globina analiziranih elektronov se večja z večanjem kota, kar pomeni, da je ogljika v notranjih plasteh manj kot na površini. Enako je pri bakterijah, obdelanih v plazmi. Koncentracija dušika se zmanjša po obdelavi s plazmo, saj se pri obdelavi s reaktivnimi delci iz plazme pojedkajo glikoproteini ter organeli za pripenjanje bakterij na površino, kot so flagele in pilusi. Le-ti so sestavljeni pretežno iz aminokislin, zato pri analizi dobimo zmanjšano koncentracijo dušika. Koncentracija kisika je seveda pri obdelanih bakterija zelo velika. Predvidevamo, da so kisikovi reaktivni delci iz plazme lahko prodrli v globino bakterije, saj kisik zaznamo tudi v notranjosti. Koncentracija natrija in klora po obdelavi v kisikovi plazmi naraste. Bakterije namreč, ko zaznajo nevarnost, spustijo v okolje soli kot nekakšen obrambni mehanizem [4]. Pri tem kot analize ne vpliva bistveno na rezultat.

Analiza bakterij pod različnimi koti nam je dala veliko informacij o sami površini. Ker se globina analize z večanjem kota večja, pomeni, da pri majhnem kotu dobimo zelo majhno globino analiziranih elektronov. Zaznamo le površinske molekule. Koncentracija ogljika je pri obdelanih in neobdelanih bakterijah večja, kar je logično, saj imajo bakterije na površini plast iz lipopolisaharida, ki vsebuje velik delež ogljika in ščiti bakterijo pred zunanjimi vplivi. Bolj v notranjosti se koncentracije elementov, ki so gradniki proteinov in soli (kot so natrij, kalij in klor), povečujejo.

Elementi, kot so vodik, kisik, dušik, ogljik in žveplo, zavzemajo navadno več kot 99 % mase živih celic. Največji delež imata vodik in kisik, saj je približno 70 % celotne mase bakterij voda. Z analizo smo opazovali suhe bakterije, poleg tega XPS-spektroskopija ne zaznava vodikovih atomov. Analiza je pokazala, da koncentracija ogljika z globino hitro pada. 1 % celotne mase so anorganski ioni [3], kar pomeni približno $2,5 \cdot 10^8$ molekul. To se pokaže v povečani koncentraciji predvsem natrija in delno tudi klora. Bakterije, obdelane v kisikovi plazmi, kažejo veliko prisotnost kisika. Poleg tega, da je kisik iz vode,

je verjetno neki delež kisika tudi zaradi obdelave v plazmi.

Razgradnja bakterij poteka v več korakih, zato je mehanizem zelo zapleten. Različni delci v plazmi različno interagirajo z molekulami na površinah bakterij, in tudi mehanizmi obrambe bakterij so različni in kompleksni. Do samega postopka uničenja bakterije tako verjetno ne vodi le en sam proces, pač pa jih poteka več hkrati. Predpostavlja se, da bakterijo lahko uničijo atomi in ioni, ki so v plazmi, tako da jedkajo površino in da bakterijsko DNK nato uničuje UV-sevanje, ki je v plazmi [10]. To naj bi povzročilo povezovanje timinov v pare in lepljenje DNK. Samo izpostavitve vakuumu ne uniči bakterije, vendar pa vakuum lahko pripomore k hitrejšemu propadu bakterije, ko je njena membrana že poškodovana.

7 SKLEP

ARXPS-analiza je potrdila, da obstaja nekaj mehanizmov propada bakterij, kot je na primer povečana koncentracija natrija in kalija, ki ga bakterije spustijo v okolje v določenih primerih, predvsem, kadar je ogrožena njihova eksistenca. Povečana je koncentracija fosforja na površini, ker so bile odstra-

njene nekatere vrhnje plasti in je preostali del fosfolipidni dvosloj. XPS-analiza nam da veliko podatkov o kemijski sestavi, kar pripomore k interpretaciji sterilizacijskih mehanizmov. Metoda je uporabna za določanje elementne sestave, medtem ko na prisotnost organskih molekul lahko sklepamo iz elementne sestave.

8 LITERATURA

- [1] M. Moreau, N. Orange, M. G. J. Feuilleley, *Biotechnology Advances*, 26 (2008) 6, 610–617
- [2] Murray R. Patrick, *Manual of Clinical Microbiology*. 7th Edition, American Society for Microbiology, Washington, 2005
- [3] M. Obata-Yasuoka, W. Ba-Thein, T. Tsukamoto, H. Yoshikawa, H. Hayashi, *Microbiology*, 148 (2002) 2745–2752
- [4] H. C. von der Mai, J. de Vrise, H. J. Bussher, *Surface science reports*, 39 (2000) 1–24
- [5] V. Nemanič, ur., *Vakuumska znanost in tehnika*, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2003
- [6] J. Kovač, A. Zalar, *Vakuumist*, 25 (2005) 3, 19–24
- [7] Y. Ma, G.-J. Zhang, *IEEE transactions on plasma science*, 36 (2008) August, 1615–1620
- [8] L. Leone, J. Loring, S. Sjoeborg, P. Persson, A. Schukarev, *Surface and Interface Analysis*, 38 (2006) 202–205
- [9] J. J. Ojeda, M. E. Romero-Gonzales, R. T. Backman, R. G. J. Edyvean, S. A. Banwart, *Langmuir*, 24 (2008) 4032–4040
- [10] A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič, N. Krstulović, I. Labazan, S. Milošević, *Materiali in tehnologije*, 177 (2004) 3–4, 38

PRIMERJAVA POLIETILENIMINSKIH KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

ZNA NSTVENI ČLANEK

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V tem delu je predstavljena študija polietileniminov (PEI) različnih povprečnih molskih mas M_p (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) kot korozijskih inhibitorjev za nerjavno jeklo AISI 430 v 3-odstotni vodni raztopini NaCl. Pokazali smo, da vsi PEI-polimeri delujejo kot inhibitorji za preprečevanje enakomerne korozije. Primerjava učinkovitosti inhibicije proti lokalni koroziji je pokazala, da polimer z $M_p = 2000$ g/mol najbolje zaščiti zlitino. Adsorpcijske lastnosti tega polimera smo preiskovali z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) in pokazali, da je molekula verjetno fizisorbirana na površino zlitine, ker nismo opazili nobenega vrha, ki bi ustrežal interakciji C–N–kovina.

Ključne besede: polietilenimin, nerjavno jeklo, inhibicija korozije

Comparison of polyethyleneimine corrosion inhibitors

ABSTRACT

In this work we present a comparative study of various sized (from 1300 g/mol to 750 000 g/mol) polyethyleneimines (PEI) as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in a 3 % aqueous NaCl solution. All of the selected polymers were effective in preventing stainless steel uniform corrosion. The best protection against localized corrosion offered PEI with a mean molar mass of 2000 g mol⁻¹. The adsorption of this PEI polymer was investigated by XPS technique. We found that PEI molecules most probably physisorbed on the alloys surface since no peak shift was observed that would indicate a C–N–metal connection.

Keywords: polyethyleneimine, stainless steel, corrosion inhibition

1 UVOD

Polimeri imajo mnogokratna adsorpcijska mesta, ki omogočajo močnejšo vezavo na kovinsko površino v primerjavi z monomernimi analogi [1]. Iz tega sklepano, da bodo polimeri bolj učinkoviti korozijski inhibitorji.

Polietilenimin (PEI) je učinkovit korozijski inhibitor za baker v raztopini H₂SO₄ [2] ter za jeklo z nizko vsebnostjo ogljika v 3 M H₃PO₄ [3] in 0,5 M H₂SO₄ [4]. Manj učinkovit je za mehko železo v nevtralnem ali šibko alkalnem mediju, vsebujočem ione Ca²⁺ ali Cl⁻ [5].

Polietilenimin ima splošno strukturno formulo $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$. Možna je sinteza različno velikih in različno razvejenih polietileniminov. Glede na domnevo, da je polimer z večjim številom aktivnih mest vezave (večja molska masa) bolj učinkovit, v tem delu predstavljamo študijo protikorozijskih lastnosti polietileniminov različnih molskih mas (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) za nerjavno jeklo AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl. Z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS, angl. X-ray

photoelectron spectroscopy) smo študirali način vezave PEI-polimera (2000 g/mol) na površino zlitine.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Priprava vzorcev in raztopin

Za korozijske študije in analizo XPS smo uporabili ploščice (80 mm × 50 mm) nerjavnega jekla AISI 430. Kemijska sestava tega jekla je podana v **tabeli 1**. Vzorce smo brusili na SiC-papirju različnih zrnatosti v zaporedju 800, 1000, 1200, 2400 in 4000 in polirali z 0,3-mikrometrsko pasto aluminijevega oksida. Nato smo vzorce sprali z deionizirano vodo in jih čistili v standardni alkalni raztopini pod napetostjo približno 10 V. Vzorec zlitine je bil priključen kot katoda in potopljen v alkalno raztopino 30 s. Sestava alkalne raztopine je bila: 20 g/L NaOH, 22 g/L Na₂CO₃, 16 g/L Na₃PO₄·H₂O, 1 g/L Na₄EDTA (BASF Trilon® B Powder) in 0,5 g/L nonil fenil poliglikol eter (BASF Lutensol® AP 10). Nato smo vzorce potopili v čisti etanol in jih očistili v ultrazvočni kopeli ter temeljito sprali z deionizirano vodo. Vzorce smo pred analizo posušili s curkom zraka (tlak 3 bar).

Tabela 1: Sestava nerjavnega jekla AISI 430 (w)

	C	Cr	Mn	P	Si	S
w/%	≤0,12	16–18	≤1	≤0,04	≤1	≤0,03

Lastnosti različnih polietileniminov (Lugalvan, BASF, Nemčija) so podane v **tabeli 2**. Polimeri imajo podobno razmerje med primarnimi, sekundarnimi in terciarnimi amini (analiza s tehniko ¹³C NMR). Vsi polimeri so topni v vodi. Inhibitorje smo raztopili v 3-odstotni raztopini NaCl (čistost *pro analysis*, Riedel-de Haen) do masne koncentracije 1000 mg/kg.

Tabela 2: Lastnosti vodnih raztopin različnih polietileniminov

povprečna molska masa M_p /(g/mol)	masna koncentracija PEI γ /%	razmerje		
		prim. :	sek. :	terc. amin
1 300	50	1 : 0,9	0,6	
2 000	50	1 : 1	0,6	
5 000	50	1 : 1	0,7	
25 000	99	1 : 1,1	0,7	
750 000	50	1 : 1	0,7	

2.2 Elektrokemijske meritve

Meritve smo izvajali v stekleni elektrokemijski celici PAR K0235 volumna 0,25 L. Pripravljene vzor-

ce smo vpeli v vertikalni položaj, kjer je delovna elektroda imela 1 cm² svoje površine izpostavljene raztopini. Platinsko žičko smo uporabili kot pomožno elektrodo in Ag/AgCl (3 M KCl) kot referenčno elektrodo (RE). Potenciali v tem delu so podani glede na elektrodo Ag/AgCl. Meritve smo izvajali s potenciostatom/galvanostatom PAR, model 263A, nadzorovanim s programom PowerSuite.

Za korozijske meritve so bile izvedene naslednje elektrokemijske meritve: krono-potenciometrična meritev pri potencialu odprtega kroga E_{ok} , meritve polarizacijske upornosti R_p in meritve ciklične polarizacije (CP). Krono-potenciometrična meritev je potekala vsaj eno uro oziroma dokler sprememba potenciala s časom ni bila manjša od 3 mV/min [6]. Slednji eksperiment je rabil kot stabilizacijski proces pred meritvami R_p in CP-krivulj ter kot tehnika za določevanje korozijskega potenciala E_{kor} . Tega se določi kot zadnji ugotovljeni potencial na koncu krono-potenciometrične meritve, kjer površina elektrode doseže kvazistacionarno stanje. Meritve R_p so bile izvedene na potencialnem področju ± 10 mV glede na E_{kor} s hitrostjo preleta $v = 0,1$ mV/s. Naredili smo večje število ponovitev R_p -eksperimentov, dokler vsaj štiri meritve niso ustrezale Grubbsovemu statističnemu preizkusu (meritve ubežnikov so bile zavržene). Kot rezultat je podana povprečna vrednost R_p . CP-meritve so bile izvedene na potencialnem področju od $-0,25$ V, glede na E_{kor} , do 0,8 V, glede na Ag/AgCl, nato smo potencial obrnili v katodno smer, dokler nismo opazili jasno izraženega repasivacijskega potenciala (E_{rp}). CP-eksperimente smo izvedli s hitrostjo preleta $v = 1$ mV/s. Naredili smo vsaj šest ponovitev in kot rezultat je podana reprezentativna krivulja.

2.3 Potopitveni preizkusi

Za gravimetrične meritve smo uporabljali analitsko tehniko Sartorius LA 230 S ($\sigma = \pm 0,1$ mg). Vzorci so bili izrezani iz 1-milimetrske nerjavne jeklene ploščice (15 mm \times 20 mm) in brušeni z brusilnim papirjem zrnatosti 120 [7]. Po brušenju smo uporabili enak postopek čiščenja kot v primeru elektrokemijskih meritev. Posušene vzorce smo stehali pred izpostavo korozivnemu mediju. Potopitveni preizkusi so bili izvedeni v čisti 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije različnih PEI-inhibitorjev v polietilenskih lončkih volumna 120 mL. Po preteku 90 dni smo vzorce vzeli iz raztopine, sprali z deionizirano vodo, rahlo obrisali z papirnato brisačo (za odstranitev močno vezanih korozijskih produktov), ponovno sprali z deionizirano vodo, posušili z curkom zraka in stehali.

2.4 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Za površinsko analizo smo uporabili enak postopek čiščenja vzorcev kot za elektrokemijske meritve, vendar smo za čiščenje in pripravljanje raztopin v tem primeru uporabili vodo HPLC-čistoče (angl. *HPLC grade*). Za meritve XPS so priprave vzorcev opisane v **tabeli 3**. Po pripravi smo vzorce posušili in jih takoj vstavili v instrument XPS.

XPS-meritve smo izvedli na instrumentu PHI 5600 LS s standardnim izvirom Mg K_a (energije 1253,6 eV) in hemisferičnim elektronskim analizatorjem pri energiji prehoda skozi analizator 29,0 eV za visoko ločljivost in 187,8 eV za pregledne spektre. Analizo smo izvedli pri kotu emitiranih elektronov θ glede na površino vzorca 5°, 20°, 45° in 90° (angl. *take-off angle*). S povečevanjem θ se globina analize povečuje, zato se pri globinsko nehomogenih vzorcih spektri, merjeni pri različnih θ , razlikujejo. Analiza XPS je potekala na področju približno 0,5 mm². Za določanje energijske skale in tudi za odpravljanje pojava ustvarjanja naboja na vzorcu je bil uporabljen vrh C 1s tujega ogljika pri vezni energiji (E_v) 285,0 eV. Odštetje bazne linije, prilagajanje vrhov in določevanje relativnih atomskih koncentracij (A) smo izvedli s programsko opremo CasaXPS [8]. Uporabili smo Shirleyevo metodo odštetja ozadja [9]. Za oceno pozicij vrhov smo uporabili E_v glede na predhodne študije [10–12].

Tabela 3: Oznake vzorcev glede na postopek priprave

vzorec št.	postopek priprave vzorca
1	brez izpostavitve
2	enourni izpostavitve v 3-odstotnem NaCl
3	enourni izpostavitve v čisti vodi pri 1000 mg/kg PEI
4	enourni izpostavitve 3-odstotnemu NaCl pri 1000 mg/kg PEI

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Krono-potenciometrične meritve in meritve polarizacijske upornosti (R_p)

Za preverjanje učinkovitosti inhibicije (UI) različnih molekul PEI proti splošni koroziji smo izvedli večje število ponovitev meritev polarizacijske upornosti po enourni stabilizaciji pri E_{ok} (določili smo tudi E_{kor}). Povprečne vrednosti R_p in E_{kor} so podane v **tabeli 4**. Prisotnost vseh molekul PEI pomembno zviša vrednost R_p v primerjavi z neinhibirano raztopino. Višje vrednosti R_p v raztopinah, ki vsebujejo PEI, pomenijo, da se zlitina v prisotnosti inhibitorja upira oddati elektron elektroaktivni zvrsti v raztopini bolj kot v neinhibirani raztopini. Iz tega sklepamo, da vse molekule PEI delujejo kot učinkoviti inhibitorji proti

Tabela 4: Združeni rezultati elektrokemijskih meritev; E_{kor} iz krono-potenciometričnih meritev (E_{ok} vs. t), R_p in UI iz meritev polarizacijske upornosti in E_{preb} ter E_{rp} iz CP-krivulj

povp. molska masa $m/(g/mol)$	E_{kor}/V	$R_p/(k\Omega\ cm^2)$	$UI/\%$	E_{preb}/V	E_{rp}/V	$(E_{preb} - E_{kor})/V$	$(E_{preb} - E_{rp})/V$
brez PEI	0,198	9,13		0,394	0,032	0,196	0,362
1 300	0,176	30,33	69,9	0,383	0,112	0,207	0,271
2 000	0,197	32,14	71,6	0,386	0,177	0,189	0,209
5 000	0,215	31,92	71,4	0,428	0,033	0,213	0,395
25 000	0,188	30,27	70,0	0,383	0,029	0,195	0,354
750 000	0,178	37,05	75,4	0,482	0,116	0,304	0,366

splošni koroziji. Učinkovitost inhibicije $UI/\%$ smo izračunali iz povprečnih vrednosti R_p po enačbi(1).

$$UI = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor}) - R_p(\text{brez inhibitorja})}{R_p(\text{prisoten inhibitor})} \times 100 \quad (1)$$

UI -vrednosti so podobne za molekule z M_p od 1300 g/mol do 25 000 g/mol (69,9–71,6 %), medtem ko je ta vrednost nekoliko višja za največjo molekulo PEI z $M_p = 750\ 000$ g/mol (75,4 %). Domnevamo, da največja molekula PEI bolje ščiti zlitino od drugih zaradi večjega števila aktivnih mest vezave.

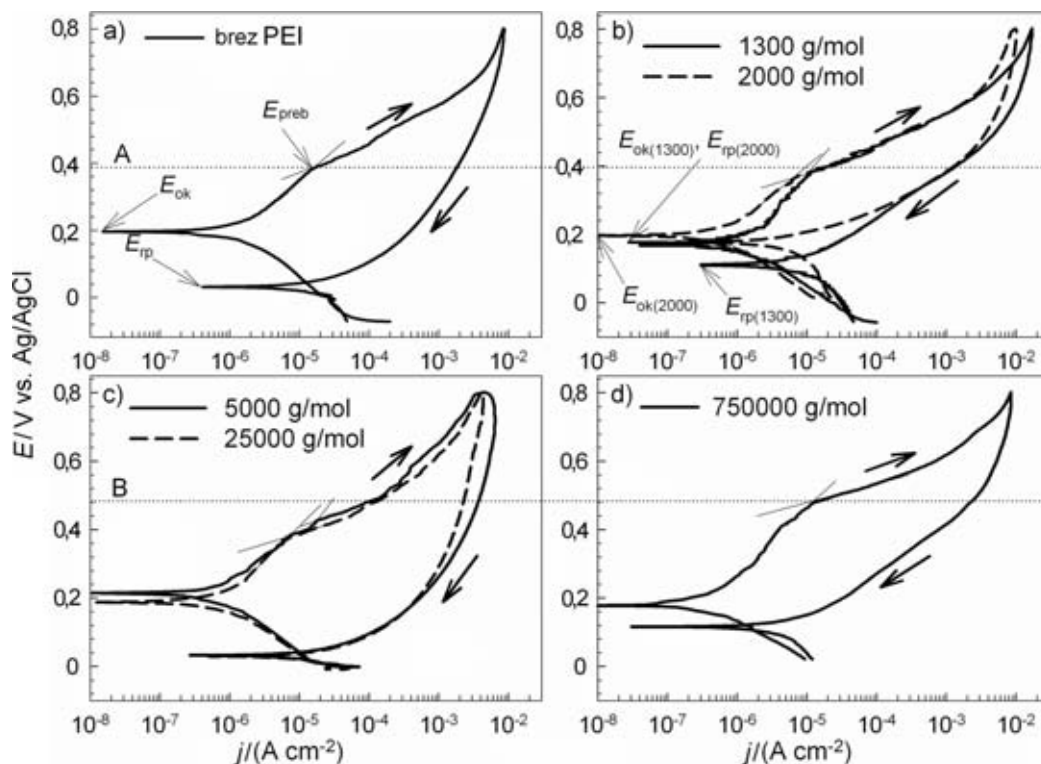
3.2 Meritve ciklične polarizacije (CP)

CP-krivulje izmerjene v 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije različnih PEI (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) so prikazane na **sliki 1**. Na vsaki izmed krivulj je prikazan način določitve E_{preb} z ekstrapolacijo premic, kjer tok v

anodni smeri nenadoma naraste. Repasivacijski potencial E_{rp} pa se določi v katodni smeri kot potencial, pri katerem je gostota toka najmanjša oziroma tok ne teče (anodni tok preide v katodnega) [13]. Vrednosti E_{preb} in E_{rp} so podane v **tabeli 4**. Splošno velja, da v transpasivnem področju (pri bolj pozitivnih potencialih od E_{preb}) pride do preboja zaščitne plasti in lahko nastanejo jamice na določenih mestih površine zlitine, medtem ko se pri potencialih nižjih od E_{rp} jamice repasvirajo (se več ne poglobljajo ali širijo) [14].

Nastanek lokalne korozije (jamičaste korozije ali korozije v špranji) smo spodbudili z anodno polarizacijo do potenciala 0,8 V vs. Ag/AgCl (transpasivno področje). Vrednosti E_{ok} so v vseh primerih med E_{preb} in E_{rp} , kar nakazuje, da smo pospešili hitrost lokalne korozije na zlitini (**slika 1**) [14].

Za bolj jasen prikaz pomeni prekinjena horizontalna črta A na **sliki 1** E_{preb} za neinhibirano raztopino in



Slika 1: Meritve ciklične polarizacije nerjavnega jekla AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI različnih velikosti. Ekstrapolacijske premice za določitev E_{preb} so prikazane na vseh CP-krivuljah.

črta B E_{preb} za raztopino z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI z $M_p = 750\,000$ g/mol. Vrednost E_{preb} so podobne za vse molekule PEI, razen za PEI z $M_p = 750\,000$ g/mol, kjer je potencial preboja pri bolj pozitivnih potencialih. Splošno velja, da čim večja je razlika potencialov $E_{\text{preb}} - E_{\text{kor}}$, tem počasnejši je začetek nastanka jamičaste korozije [14–16]. Glede na to največjo potencialno razliko (tabela 4) sklepamo, da največji PEI-polimer najbolje zaščiti zlitino pred nastankom jamičaste korozije. Po drugi strani pa je razlika potencialov $E_{\text{preb}} - E_{\text{tp}}$ merilo za odpornost proti koroziji v špranji [13]. Čim manjša je razlika, tem bolj je kovina odporna. Ta potencialna razlika je najmanjša pri molekuli PEI z $M_p = 2000$ g/mol (tabela 4). Iz tega sklepamo, da ta polimer pri zlitini AISI 430 pomembno zaustavi korozijo v špranji. Ta efekt je prisoten tudi za polimer z $M_p = 1300$ g/mol, vendar v manjši meri.

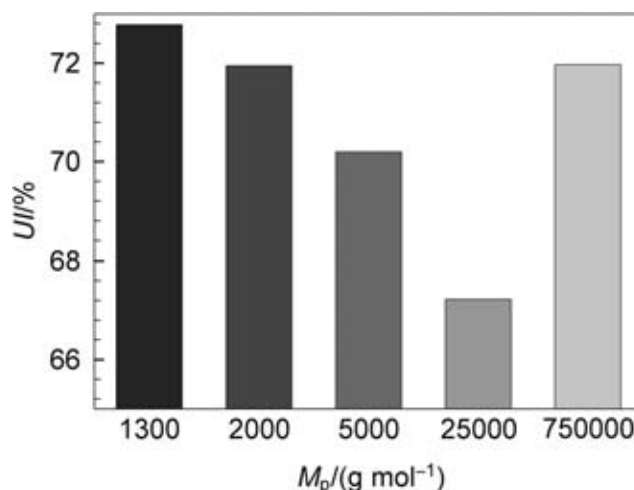
Wilde in Williams [13] sta za nerjavna jekla v morski vodi pokazala, da je dovzetnost zlitine za nastanek lokalne korozije povezana z velikostjo histerezne zanke CP-krivulje. Čim večja je zanka, tem večja je možnost za nastanek lokalne korozije in manjša je možnost za ponovno pasivacijo nerjavnega jekla. Iz tega sklepamo, da molekula PEI z $M_p = 2000$ g/mol najbolje zaščiti zlitino pred nastankom lokalne korozije, saj je zanka v tem primeru najmanjša (slika 1). Manjšo zanko kot v primeru neinhibirane raztopine opazimo tudi za dodatka PEI z $M_p = 1300$ in $750\,000$ g/mol.

3.3 Meritve potopitvenih preizkusov

Potopitveni preizkusi so bili izvedeni, da se preveri skladnost z meritvami R_p in zaščitne lastnosti inhibitorjev PEI proti splošni koroziji. Da bi se izognili kopičenju korozijskih produktov, je bil volumen raztopine (v mL) vsaj 15-krat večji od površine vzorca (v cm^2) [17]. V vseh primerih smo naredili šest ponovitev za neinhibirano raztopino in za raztopine z dodatkom različnih PEI. Izračunali smo povprečno vrednost izgube mase (ubežniki so bili zavrženi z Grubbovim preizkusom). Te povprečne vrednosti smo uporabili za izračun $UI/\%$ po enačbi (2) in so podane na sliki 2.

$$UI = \frac{\Delta m(\text{brez inhibitorja}) - \Delta m(\text{prisoten inhibitor})}{\Delta m(\text{brez inhibitorja})} \times 100 \quad (2)$$

UI -vrednosti padajo skoraj linearno z zviševanjem M_p od 1300 g/mol do 25 000 g/mol in nato ta vrednost pri $M_p = 750\,000$ g/mol naraste (slika 2). To težnjo ne opazimo pri meritvah R_p . Razlike med UI -vrednostmi za različne PEI so majhne, kar kaže na podobno inhibicijsko lastnost proti splošni koroziji vseh polimerov.



Slika 2: Učinkovitosti inhibitorjev (1000 mg/kg) PEI različnih velikosti v 3-odstotni raztopini NaCl po 90-dnevni izpostavitvi

Za primerjavo UI -vrednosti iz meritev R_p z UI -vrednostmi iz potopitvenih preizkusov v slednjih ne sme biti lokalne korozije, ker so vrednosti R_p merilo samo za hitrost splošne korozije. Po izpostavi 90 dni smo površino analizirali z optičnim mikroskopom (100-kratna povečava), a na vzorcih nismo opazili nastanka jamic, tako da je ta primerjava možna. Pomembnih razlik med UI -vrednostmi, pridobljenimi iz meritev R_p z meritvami potopitvenih preizkusov ni (največja razlika je pri PEI z $M_p = 750\,000$ g/mol in je okoli 3,5-odstotna). Iz tega sklepamo, da lahko z meritvami R_p napovemo splošno korozijo tudi za daljšo časovno obdobje.

3.4 Meritve rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS)

Adsorpcijske lastnosti molekule PEI z $M_p = 2000$ g/mol smo preiskovali s tehniko XPS. To velikost polimera smo izbrali, ker najbolje zaščiti zlitino pred nastankom lokalne korozije (pokazano s CP-meritvami). Za študijo vpliva različnih raztopin smo XPS-meritve izvedli pri štirih vzorcih (tabela 3); očiščena zlitina nerjavnega jekla AISI 430 (št. 1), vzorec po enurni izpostavitvi 3-odstotni raztopini NaCl (št. 2), vzorec po enurni izpostavitvi vodni raztopini 1000 mg/kg masne koncentracije PEI (št. 3) in vzorec po enurni izpostavitvi 3-odstotni raztopini NaCl z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI (št. 4).

Na sliki 3 so prikazani pregledni in visoko ločljivi spektri C 1s, N 1s, O 1s s prilagojenimi vrhovi, izmerjenimi za vzorec št. 4 pri $\theta = 45^\circ$, ker sta na tem vzorcu PEI in NaCl. Zaradi nizkih A_{Cr} in A_{Fe} (tabela 5) ter visokega ozadja pri spektrih Cr $2p_{3/2}$ in Fe $2p_{3/2}$ za ta dva elementa nismo izvedli prilagajanje vrhov.

Spektrom C 1s se prilegajo štiri vrhi (**slika 3b**); alifatski ogljik ($-C-C-$ ali $-C-H$ pri 285,0 eV), ogljik vezan na aminske skupine ($-C-NR_2$ (PEI), R = C ali H, pri 285,6 eV), ogljik vezan na kisik ($-C-O-$ pri 286,7 eV; bodisi eter ali hidroksil) in ogljik karboksilne skupine ($C(-COO^-)$ pri 288,8 eV). Na visoko ločljivem spektru N 1s (**slika 3c**) dobimo s prileganjem večinoma vrh za nenabito amsinsko skupino pri nižji E_v ($-NR_2$ pri 399,8 eV) in mnogo manjši vrh pri približno +1,5 eV višji E_v , ki ustreza nabiti amsinski skupini ($-NR_2H^+$). Ker vrha za dušik ni pri čistem vzorcu (št. 1) in pri vzorcu, izpostavljenem kloridni raztopini (št. 2), lahko sklenemo, da je pri vzorcih št. 3 in 4 ta vrh posledica adsorpcije PEI. Drugih vrhov, ki bi ustrezali kemisorpciji PEI na površino zlitine, nismo opazili [18]. Signal O 1s je sestavljen iz treh vrhov (**slika 3d**). Prvi vrh pri $E_v = 529,7$ eV ustreza O^{2-} za kromove in železove okside (označen kot kov. oksid, ker med oksidi Fe in Cr s to metodo ne moremo razlikovati). Drugi vrh pri $E_v = 532,0$ eV je signal za hidrokside ali vodo (označen z OH^-/H_2O) [12]. Tretji vrh pri $E_v = 533,4$ eV pomeni kisikov atom karbnilne skupine $O(-COO^-)$.

Za kvantitativno analizo XPS smo izvedli meritve na treh različnih mestih površin vzorcev. S programsko opremo CasaXPS smo izračunali relativne atomske koncentracije (A), normalizirane na 100 % za vsako analizirano mesto. Izvedli smo dva niza meritev.

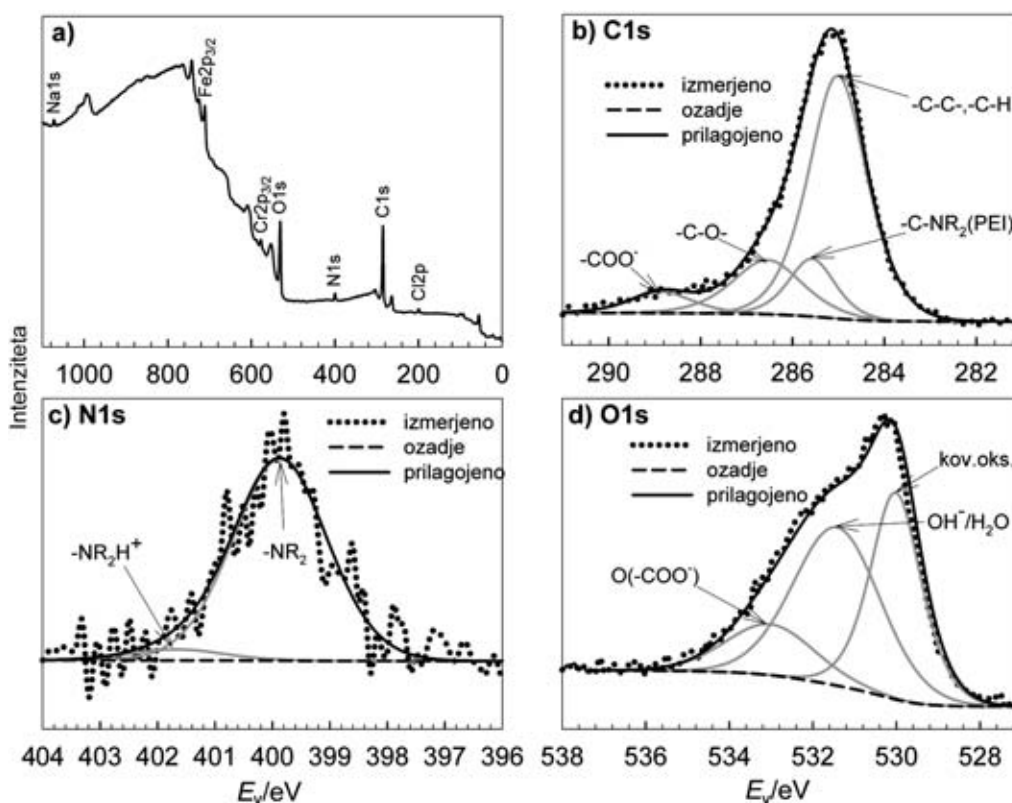
V prvem nizu smo meritve XPS izvedli pri $\theta = (45^\circ$ in $90^\circ)$, v drugem pa pri $\theta = (5^\circ, 20^\circ$ in $45^\circ)$. Razlog za izvedbo dveh nizov je velikost vzorca, ki je preprečevala kontinuirno merjenje od 5° proti 90° . Pomembnih razlik pri meritvah obeh nizov pri $\theta = 45^\circ$ nismo opazili. Iz tega sklepamo, da sta oba niza meritev reprezentativna. Povprečne vrednosti treh meritev (pri $\theta = 45^\circ$ šest meritev) in standardni odklik za posamezni element so podane v **tabeli 5**.

Vrh $O(-COO^-)$ se delno prekriva z $O(OH^-/H_2O)$ (**slika 3d**). Prekrivanje je tudi med vrhovoma $C(-COO^-)$ in $C(-C-O-)$, vendar ni tako intenzivno kot v prejšnjem primeru (**slika 3b**). Tako smo za plast, ki vsebuje $-COO^-$ skupine, v plastovitem modelu uporabili prilagojeni vrh ogljika $-COO^-$ in razmerje za prilagojeni $O(-COO^-)$ ni podano v **tabeli 6**.

Za določitev plastovite strukture smo izračunali razmerja $k(\theta)$ za $\theta = (5^\circ, 20^\circ$ in $45^\circ)$ po enačbi (3) [19], ki so podana v **tabeli 6**.

$$k(\theta) = \frac{A(\theta)}{A(90^\circ)} \quad (3)$$

Višje vrednosti $k(\theta)$ pomenijo, da je analizirana plast bližje površju vzorca. Pri predpostavki tega modela so izračunana razmerja pri 5° in 20° bolj zanesljiva kot pri 45° , saj bolje opišejo področje površine. Te strukture kažejo le gradientne komponent



Slika 3: Pregledni in visoko ločljivi spektri XPS C 1s, N 1s in O 1s, izmerjeni po enurni potopitvi jekla AISI 420 v 3-odstotno raztopino NaCl pri masni koncentraciji PEI 1000 mg/kg (2000 g/mol) pri $\theta = 45^\circ$

Tabela 5: Povprečne vrednosti (normalizirano na 100 %) relativnih atomskih koncentracij (A), standardni odmik (st. od.) in E_v za določen vrh pri različnih θ za vzorce, pripravljene po tabeli 3

element / st. od.		C	±	-C-C-, -C-H	-C-NR ₂ (PEI)	-C-O-	C(-COO ⁻)	Cl	±	Cr	±	Fe	±
prilagojen vrh													
E_v/eV													
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	75,28	0,57	62,59	-	7,56	5,14	-	-	0,46	0,10	2,38	0,40
	$\theta = 20^\circ$	70,04	1,08	58,02	-	6,92	5,10	-	-	0,72	0,05	3,60	0,43
	$\theta = 45^\circ$	61,56	2,39	49,30	-	6,98	5,28	-	-	1,36	0,19	5,01	0,86
	$\theta = 90^\circ$	53,90	1,70	43,29	-	5,89	4,72	-	-	2,31	0,14	6,68	0,73
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	78,13	1,36	66,29	-	7,26	4,58	0,71	0,25	0,46	0,05	1,54	0,44
	$\theta = 20^\circ$	72,52	2,19	62,19	-	6,42	3,90	0,66	0,22	0,77	0,11	2,67	0,62
	$\theta = 45^\circ$	62,74	5,10	51,77	-	6,65	4,32	0,75	0,45	1,53	0,52	4,10	1,43
	$\theta = 90^\circ$	54,22	4,93	44,69	-	5,68	3,85	0,73	0,37	2,36	0,43	6,19	1,68
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	76,25	1,73	48,74	13,03	10,87	3,61	-	-	0,32	0,03	1,32	0,48
	$\theta = 20^\circ$	74,95	6,01	44,29	15,66	11,26	3,75	-	-	0,39	0,28	1,50	1,06
	$\theta = 45^\circ$	65,49	3,16	36,46	14,51	10,91	3,61	-	-	1,03	0,35	2,86	0,87
	$\theta = 90^\circ$	58,91	3,55	29,70	15,68	10,21	3,32	-	-	1,68	0,47	4,12	1,07
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	76,95	0,85	59,96	5,03	8,84	3,12	1,76	0,66	0,32	0,14	1,59	0,15
	$\theta = 20^\circ$	72,21	1,03	52,91	6,56	9,56	3,19	1,46	0,60	0,67	0,02	2,42	0,12
	$\theta = 45^\circ$	64,14	1,31	45,59	6,51	8,46	3,58	1,37	0,51	1,12	0,10	3,92	0,38
	$\theta = 90^\circ$	57,01	1,83	39,32	5,94	8,00	3,75	1,09	0,26	1,72	0,14	5,45	0,20

element / st. od.		N	±	Na		±	O	±	kov. oks. OH ⁻ /H ₂ O(-COO ⁻)			
prilagojen vrh												
E_v/eV												
				-NR ₂	-NR ₂ H ⁺					529,7	532,0	533,4
				399,6	401,1	1070,9						
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	-	-	-	-	-	21,85	0,29	5,32	13,77	2,76	
	$\theta = 20^\circ$	-	-	-	-	-	25,55	0,74	7,63	16,14	1,78	
	$\theta = 45^\circ$	-	-	-	-	-	31,99	1,35	12,09	17,35	2,55	
	$\theta = 90^\circ$	-	-	-	-	-	37,05	1,01	15,37	20,60	1,07	
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	-	-	-	0,63	0,28	18,53	1,27	4,67	10,15	3,70	
	$\theta = 20^\circ$	-	-	-	0,80	0,12	22,58	1,77	7,94	12,21	2,43	
	$\theta = 45^\circ$	-	-	-	0,92	0,27	29,80	4,10	12,25	14,49	3,07	
	$\theta = 90^\circ$	-	-	-	1,23	0,19	35,27	3,39	17,02	16,57	1,68	
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	6,08	0,31	5,47	0,62	-	15,69	0,95	3,51	7,95	4,23	
	$\theta = 20^\circ$	5,86	1,23	5,39	0,46	-	16,92	3,17	5,67	8,35	2,90	
	$\theta = 45^\circ$	7,32	0,81	6,81	0,51	-	22,80	2,67	7,48	11,66	3,65	
	$\theta = 90^\circ$	7,55	0,98	7,07	0,48	-	27,08	3,00	11,59	13,51	1,97	
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	2,53	0,29	2,18	0,35	0,99	15,85	1,33	4,66	8,55	2,63	
	$\theta = 20^\circ$	3,16	0,21	2,94	0,22	1,00	19,08	1,19	6,75	9,96	2,37	
	$\theta = 45^\circ$	3,17	0,28	3,03	0,14	1,22	25,04	1,43	10,47	11,44	3,13	
	$\theta = 90^\circ$	2,89	0,20	2,63	0,26	1,49	30,35	1,81	15,11	12,42	2,82	

in ne striktno ločene plasti na površini vzorca, prav tako pa ne določajo debelin posameznih plasti.

Na čistem vzorcu (št. 1) so molekule, ki vsebujejo -C-C-, -C-O- in karboksilne skupine (tabela 5). Prisotnost teh ogljik vsebujočih snovi je posledica adsorpcije atmosferskih molekul (kontaminacija) med prenosom vzorca v instrument XPS zaradi velike afinitete teh molekul in jekla. Tej kontaminaciji se ne moremo izogniti in je pogost pojav pri XPS-študijah. Kot pričakovano, A_{Fe} in A_{Cr} se povečujeta (tabela 5) s spreminjanjem θ od 5° proti 90° , saj vzbujevalni signal prodre globlje v analizirano snov (signal je sorazmeren z $3\lambda \times \sin \theta$, λ je srednja prosta pot elektrona). Na površini izmerimo tudi kovinske okside, kovinske hidrokside in karboksilne zvrsti (signal O 1s), ne naj-

demo pa dušika. Razporeditev plasti glede na vrednosti $k(\theta)$ pokaže (tabela 6), da so te vrednosti za snovi, sestavljene iz ogljika (kontaminacija, signal za -C-C-, -C-O- in -COO⁻), pri vseh kotih največje in torej najvišje na površini vzorca št. 1. Molekule, ki vsebujejo skupine -COO⁻, so pod snovmi -C-O-.

Pod kontaminacijo je plast kovinskih hidroksidov (ali voda), naloženih nad plastjo kovinskih oksidov. Ker so vrednosti $k(\theta)$ kovinskih oksidov podobne kot za železo, sklepamo, da so pretežno sestavljeni iz železovih oksidov. Prav tako pa so vrednosti $k(\theta)$ za krom pri vseh kotih manjše kot za železo, kar kaže na dvojno sestavo površine zlitine, ki ima notranjo plast obogateno s kromom in zunanjo z železom (verjetno sestavljeno iz oksidov [20]). To lastnost smo opazili

a)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO ⁻))
kovinski hidroksidi, H ₂ O
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

b)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO ⁻))
Cl ⁻
kovinski hidroksidi, H ₂ O, Na ⁺
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

c)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-), C(-COO ⁻))
PEI
kovinski hidroksidi, H ₂ O
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

č)

Cl ⁻
kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H), Cl ⁻
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
PEI
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO ⁻))
kovinski hidroksidi, H ₂ O, Na ⁺
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

Slika 4: Plastovita struktura, določena iz kotno ločljive XPS za vzorce, pripravljene po **tabeli 3**

tudi pri drugih vzorcih. Na **sliki 4a** je predstavljen plastoviti model za vzorec št. 1.

Na vzorcu, izpostavljenem 3-odstotni raztopini NaCl (št. 2), v primerjavi z vzorcem št. 1, sta prisotna dva nova vrha (Na in Cl, **tabela 5**). Verjetno je NaCl

ostal na površini zlitine kljub intenzivnemu spiranju z vodo HPLC-čistoče. Standardna odmika za Na in Cl pri izračunu A_{Na} in A_{Cl} sta relativno visoka pri vseh θ (**tabela 5**). To je lahko posledica neenakomerne porazdelitve soli, ki ostane po spiranju na površini. Kemijska sestava površine vzorca št. 2 je podobna kot pri vzorcu št. 1, prav tako pa je podobna razporeditev plasti (z razliko prisotnosti Na⁺ in Cl⁻). Na⁺ je verjetno vključen v plast kovinskih hidroksidov, saj imata ti dve komponenti podobne vrednosti $k(\theta)$ (nekoliko višje od kovinskih oksidov). Klorid pa je ujet med to plast in plast kontaminantov (**tabela 6**). Plastoviti model je prikazan na **sliki 4b**.

Zaradi šibko kislega medija 3-odstotne raztopine NaCl so aminske skupine delno protonirane. Zato tudi lahko prilagodimo vrh $-NR_2H^+$ v spektru N 1s. Tako lahko PEI deluje kot kationski polimer. Kationski inhibitorji se lahko preko elektrostatskih interakcij med pozitivno nabitimi skupinami in negativno nabito površino adsorbirajo na zlitino. Znano je, da se kloridni ioni adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo orientirane dipole, kar vodi do negativno nabite površine kovine [21]. Tako so lahko kloridi bistveni pri adsorpciji PEI. Ta način vezave za PEI je opazil Larson s sodel. [22]. Za preverjanje, ali ta način vezave v kloridnem mediju poteka na zlitini AISI 430 po predlaganem mehanizmu, smo izvedli analizo za PEI v vodi HPLC-čistosti (vzorec št. 3) in v 3-odstotnem NaCl (vzorec št. 4).

Pri vzorcu št. 3 se pojavita dva nova vrhova; prilagojen vrh na spektru C 1s, ki ustreza $-C-NR_2$ -skupini in vrh za N 1s (**tabela 5**). Razmerje $A_N/A_{C(-C-NR_2)}$ pri $\theta = (5^\circ, 45^\circ \text{ in } 90^\circ)$ ustreza pričakovani stehiometrični vrednosti 0,5 za molekulo PEI (pri 20° je to razmerje nekoliko manjše). Iz tega sklepamo, da se je PEI adsorbiral na površino zlitine in lahko zavržemo prejšnjo trditev, da so kloridni ioni bistveni za adsorpcijo. Na spektru N 1s lahko prilagodimo samo vrha za aminsko skupino ($-NR_2$) in za protonirano

Tabela 6: Izračunane vrednosti $k(\theta)$ po enačbi (3)

element prilagojen vrh		C				Cl	Cr	Fe	N		Na	O	
		-C-C-	-C-NR ₂ (PEI)	-C-O-	-COO ⁻				-NR ₂	-NR ₂ H ⁺		kov. oks.	OH/ H ₂ O
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	1,45	-	1,28	1,09	-	0,20	0,36	-	-	-	0,35	0,67
	$\theta = 20^\circ$	1,34	-	1,17	1,08	-	0,31	0,54	-	-	-	0,50	0,78
	$\theta = 45^\circ$	1,14	-	1,19	1,12	-	0,59	0,75	-	-	-	0,79	0,84
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	1,48	-	1,28	1,19	0,96	0,20	0,25	-	-	0,51	0,27	0,61
	$\theta = 20^\circ$	1,39	-	1,13	1,01	0,90	0,33	0,43	-	-	0,65	0,47	0,74
	$\theta = 45^\circ$	1,16	-	1,17	1,12	1,02	0,65	0,66	-	-	0,75	0,72	0,87
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	1,64	0,83	1,06	1,09	-	0,19	0,32	0,77	1,29	-	0,30	0,59
	$\theta = 20^\circ$	1,49	1,00	1,10	1,13	-	0,23	0,36	0,76	0,97	-	0,49	0,62
	$\theta = 45^\circ$	1,23	0,93	1,07	1,09	-	0,61	0,69	0,96	1,05	-	0,65	0,86
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	1,52	0,85	1,11	0,83	1,61	0,19	0,29	0,83	1,31	0,66	0,31	0,69
	$\theta = 20^\circ$	1,35	1,10	1,20	0,85	1,34	0,39	0,44	1,12	0,84	0,67	0,45	0,80
	$\theta = 45^\circ$	1,16	1,10	1,06	0,96	1,26	0,65	0,72	1,15	0,54	0,82	0,69	0,92

aminsko skupino ($-\text{NR}_3^+$). Ne opazimo pa vrhov, ki bi ustrezali povezavi C–N–kovina pri E_v 397,8–398,7 eV [18], kar kaže da je PEI fizisorbiran na površino nerjavnega jekla. Ta pojav je pogost za velike molekule [23–25].

Iz **tabele 5** je razvidno, da je le 10 % ali manjaminskih skupin protoniranih (to so potencialni vezni centri pri teoriji vezave z orientiranimi kloridnimi ioni), kar je verjetno razlog za fizisorpcijo. V primerjavi z vzorcem št. 2 se v primeru adsorpcije PEI poveča $A_{\text{C}(-\text{C}-\text{O}-)}$ (**tabela 5**). Predvidevamo, da so te skupine znotraj molekule PEI in so lahko posledica razpada ter oksidacije polimera (to opazimo tudi v primeru vzorca št. 4). Razporeditev plasti glede na vrednosti $k(\theta)$ (**tabela 6**) pokaže, da so molekule, ki vsebujejo ogljik (vendar ne $-\text{C}-\text{NR}_2$), na površini vzorca. Majhna razlika vrednosti $k(\theta)$ med skupinama $-\text{C}-\text{O}-$ in $-\text{COO}^-$ nakazuje, da sta na istem nivoju površine, ampak pod molekulami s skupinami $-\text{C}-\text{C}-$ ali $-\text{C}-\text{H}$. Ker so vrednosti $k(\theta)$ za ogljikov vrh $-\text{C}-\text{NR}_2$ manjše od drugih zvrsti ogljika in večje od vrednosti za kovinske hidrokside/vodo ter kovinske okside, je naslednja plast PEI.

Vrednosti $k(\theta)$ so za nenabito aaminsko skupino manjše kot za nabito, iz česar sklepamo, da so slednje usmerjene proti površini vzorca ter nenabite skupine proti notranjosti. Prav tako pa so vrednosti $k(5^\circ)$ in $k(45^\circ)$ za $-\text{NR}_2\text{H}^+$ v primerjavi s skupinami $-\text{C}-\text{O}-$ in $-\text{COO}^-$ tako visoke, da so te skupine lahko ujete v plast razpadlih in oksidiranih ogljikovih zvrsti. Ker je razmerje $A_{(-\text{NR}_2\text{H}^+)}/A_{(-\text{COO}^-)}$ razmeroma konstantno pri vseh kotih (**tabela 5**), predvidevamo, da karboksilne skupine delno kompenzirajo naboj nabitih aaminskih skupin [26]. Sestava pod plastjo PEI je podobna kot v primeru vzorca št. 1, in plastoviti model za vzorec št. 3 je predstavljen na **sliki 4c**.

Kontaminanti so tudi na vzorcu št. 4 (**tabela 5**). Kot v primeru vzorca, izpostavljenega NaCl raztopini (št. 2), opazimo tudi vrhova za natrij in klor. Razmerje $A_{\text{N}}/A_{\text{C}(-\text{C}-\text{NR}_2)}$ je pri vseh kotih blizu teoretični vrednosti 0,5 za molekulo PEI. To ponovno dokazuje adsorpcijo PEI na površino zlitine. Vendar pa je plastovita struktura drugačna kot na prejšnjih vzorcih (št. 1–3). Kloridi so nad plastjo kontaminantov, saj je vrednost $k(5^\circ)$ višja kot za skupine $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{COO}^-$ in $-\text{C}-\text{C}-$ ali $-\text{C}-\text{H}$ (**tabela 6**). Po drugi strani pa je vrednost $k(20^\circ)$ za klor podobna kot za skupine $-\text{C}-\text{C}-$ ali $-\text{C}-\text{H}$, ampak višja kot za skupini $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{COO}^-$. Iz tega sklepamo, da so lahko kloridi vključeni v plast ogljikovodikov.

To je lahko posledica migracije kloridnih ionov proti površini, kjer so se pred prenosom vzorca v instrument XPS adsorbirale molekule atmosferskih kontaminantov. Pri tem se pojavi vprašanje, zakaj te

migracije kloridnih ionov nismo opazili pri vzorcu št. 2. Verjetno je to posledica prisotnosti adsorbiranih molekul PEI. Vrednosti $k(5^\circ)$ in $k(20^\circ)$ za PEI (skupina $-\text{C}-\text{NR}_2$) so med vrednostmi za skupini $-\text{C}-\text{O}-$ in $-\text{COO}^-$, kar kaže, da so molekule inhibitorja ujete med te zvrsti. Ker pa je skupina $-\text{COO}^-$ pod molekulo PEI, je možno, da je nastanek karboksilnih skupin povezan z razpadom in oksidacijo polietilenimina [26]. Pri vrednosti $k(\theta)$ za nenabito in nabito aaminsko skupino ne opazimo te težnje (višje za nabite pri 5° in nižje pri 20° ter 45°). Iz tega sklepamo, da je konformacija adsorbiranega polimera na površini naključna. Sestava pod plastjo karboksilnih skupin je podobna kot pri vzorcu št. 2. Plastoviti model je predstavljen na **sliki 4c**.

4 SKLEP

Študirali smo vpliv velikosti (povprečna molska masa M_p od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) razvejenih polietileniminov (PEI) na korozijsko vedenje nerjavnega jekla AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl. Z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije smo preverili način vezave PEI z $M_p = 2000$ g/mol na površino zlitine. Iz rezultatov lahko sklenemo:

Meritve linearne polarizacijske upornosti in potopitveni preizkusi pokažejo, da vse molekule PEI inhibirajo nastanek korozije. Prav tako ti dve metodi korelirata pri napovedovanju splošne korozije.

Nastanek lokalne jamičaste korozije se najbolj upočasni v primeru dodatka PEI z $M_p = 750 000$ g/mol, medtem ko se pri dodatku PEI z $M_p = 2000$ g/mol površina zlitine po nastanku lokalne korozije najhitreje ponovno pasivira.

Iz XPS-meritev lahko sklenemo, da ima nerjavno jeklo AISI 430 veliko afiniteto do atmosferskih molekul. Pokazali smo, da se PEI najverjetneje fizisorbira na površino zlitine, prav tako pa kloridni ioni niso bistveni za adsorpcijo polimera na površino. Predvidevamo, da je razlog za učinkovitost inhibitorja veliko število aktivnih mest vezave (aminske skupine), ki nadomestijo šibkost elektrostatskih interakcij (v primerjavi s kemisorpcijo). Polimer verjetno deluje kot prepreka za difuzijo ionskih zvrsti od raztopine proti zlitini in obratno.

5 LITERATURA

- [1] S. A. Ali, M. T. Saeed, *Polymer*, 42 (2001), 2785–2794
- [2] D. P. Schweinsberg, G. A. Hope, A. Trueman, V. Otieno-Alego, *Corros. Sci.*, 38 (1996), 587–599
- [3] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, 37 (1995), 975–985
- [4] B. Gao, X. Zhang, Y. Sheng, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008), 375–381
- [5] I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), 3167–3173

- [6] ASTM F 2129–08, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices
- [7] R. Baboian, Corrosion tests and standards, ASTM, Philadelphia, 1995, str. 104
- [8] N. Fairley, CasaXPS VAMAS Processing Software, <http://www.casaxps.com/>
- [9] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972), 4709
- [10] J. Wei, D. B. Ravn, L. Gram, P. Kinshott, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 32 (2003), 275–291
- [11] A. Kocijan, C. Donik, M. Jenko, *Corros. Sci.*, 49 (2007), 2083–2098
- [12] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, *Electrochim. Acta*, 51 (2006), 2991–3000
- [13] B. E. Wilde, E. Williams, *Electrochim. Acta*, 16 (1971), 1971–1985
- [14] E. M. Rosen, D. C. Silverman, *Corrosion*, 48 (1992), 734–745
- [15] B. E. Wilde, *Corrosion*, 28 (1972), 283–291
- [16] R. D. McGuire, D. C. Silverman, *Corrosion*, 47 (1991), 894–902
- [17] ASTM G 31, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, str. 5
- [18] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce, J. M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006), 2894–2909
- [19] D. Briggs, J. T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications (2003), str. 663
- [20] I. Milosev, H.-H. Strehblow, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52 (2000), 404–412
- [21] K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005), 483–497
- [22] N. Larsson, P. Stenius, J. C. Eriksson, R. Maripuu, B. Lindberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 90 (1982), 127–136
- [23] B. E. Sexton, A. E. Hughes, *Surf. Sci.*, 140 (1984), 227–248
- [24] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 3456–3465
- [25] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 9266–9275
- [26] C.-G. Golander, J. C. Eriksson, *J. Colloid Interface Sci.*, 119 (1987), 38–48

HOČEVARJEVI VAKUUMSKI POSKUSI

Stanislav Južnič

Univerza v Oklahomi, Oddelek za zgodovino znanosti, Norman, Oklahoma, ZDA

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

Franc Hočevar je bil poglaviti belokranjski znanstvenik; čeprav spada večina njegovih del k matematiki, je objavil nekaj fizikalnih razprav o električnih poskusih z uporabo vakuumskih tehnik. Z njimi je marsikje oral ledino pri novih prijemih za poučevanje dijakov in prispeval k temeljnemu poznanju vakuumskih tehnik v povezavi z uporabo Geisslerjevih vakuumskih elektronk v elektroforju.

Gljučne besede: Franc Hočevar, Metlika, zgodovina vakuumskih tehnik, zgodovina elektrike

Hočevar's vacuum experiments

ABSTRACT

Franz Hočevar was the most successful scientist from White Carniola. His main works belonged to mathematics, but he also published several physics papers about electrical experiments using the modern vacuum technique. He used innovative techniques in his pedagogical achievements and considerably improved vacuum techniques of his times with the early use of the Geissler vacuum tubes in the electrophorus.

Keywords: Franz Hočevar, Metlika, History of Vacuum Technology, History of Electricity

1 UVOD

Vakuumska tehnika se je že pri Guerickejevih začetkih prepletala s preizkušanjem električnih naprav; tako je Otto Guericke dejansko izumil temeljni napravi za obe področji. Najpomembnejša londonska izdelovalca vakuumskih črpalk, Hauksbee in Ramsden, sta Guerickejevo elektrostatsko trenje izboljšala v sodobno napravo s ploščami,¹ v leidenski Musschenbroekovi tovarni vakuumskih črpalk oziroma v univerzitetnem laboratoriju čez cesto pa je nastala Musschenbroekova leidenska steklenica kot prvi električni kondenzator. Prepletanje vakuumskih in električnih raziskav se je nadaljevalo v 19. stoletju s poskusi ljubljanskega profesorja Hummela in Belokranjca Hočevarja, ko se je v Geisslejevih vakuumskih elektronkah končno zliilo v enovito področje raziskav, ki še trajajo.

2 HOČEVAR V LJUBLJANI

Franc Hočevar je bil sin okrajnega komisarja in sodnega pristava v Metliki; glede na priimek je bil morda kočevskega rodu. Z njim smo stoletja po Klemenu Kukcu dobili še drugega velikega metliškega matematika in fizika. Med letoma 1864 in 1871 je

obiskoval gimnazijo v Ljubljani pri priljubljenem matematiku Nejedliju;² seveda bi si lahko privoščil precej bližjo novomeško frančiškansko gimnazijo s prvovrstnim fizikom Bernardom Vovkom, ki je vzgojil Ignaca Klemenčiča, vendar je Hočevarjev oče imel dovolj pod palcem, da je lahko sinu privoščil kar najboljši pouk.

Josip Nejedli iz Prage ni bil le matematik, temveč obenem še eden pomembnejših ljubljanskih filozofov. V Ljubljano je prišel že kot priznan raziskovalec in pedagog pri enainštiridesetih letih; ljubljanske gimnazijce je mučil z matematiko polnih triindvajset let. V svojih prvih ljubljanskih letih je sodeloval s fizikom in ravnateljem Mitteisom. Kmalu za Nejedlijem je na ljubljansko gimnazijo prišel še matematik in fizik dr. Jakob Rumpf iz Gradca, tako da so bile matematične vede izredno dobro pokrite. Skupaj z njima je nekaj časa na ljubljanski gimnaziji poučeval še suplent Zindler, ki je pozneje, leta 1870, v Poročilih gimnazije Senj objavil razpravo o aritmetiki in teoriji števil. Opisal je nov izrek o povezavi periodičnih desetiških ulomkov z navadnimi ulomki. Pozneje je bil Nejedliju na ljubljanski gimnaziji najbližje Matej Vodušek, ki je objavljal zanimive matematično dobro podprte raziskave teorijske astronomije v gimnazijskih izvestjih in v knjigah. Vodušek je bil sicer profesor klasičnih jezikov; pred njim se je že ljubljanski profesor klasičnih jezikov Karl Grünwald uspešno ukvarjal z astronomijo, vendar bolj z opazovanjem kot s teorijo.

V ljubljanskih gimnazijskih Poročilih je Nejedli objavil številne razprave o algebrski analizi. Leta 1863 je obravnaval Eulerjev postopek za reševanje nedoločenih enačb prvega reda. Močnikovo obravnavo Cauchyjevih metod je leta 1865 dopolnil z razpravo o Budarjevih in Hornerjevih algoritmih za reševanje numeričnih enačb višjih redov. Leta 1868 je razstavljal racionalne funkcije na delne ulomke. Leta 1870 je pisal o večkratnih in poljubnih vrednostih, leta 1874 pa o kvadratni enačbi. Leta 1882 je objavil svojo zadnjo razpravo o teoriji zaznave, s katero je seveda globlje posegel v filozofske vede. Podobno filozofsko delo je leta 1878 v ljubljanskem gimnazijskih izvestjih objavil njegov sodelavec H. M. Gartenauer; komentiral ga je sloviti Wallentin. Povezava matematike s filozofijo ima v Ljubljani tako že dolgo tradicijo. Najboljši Nejedlijev ljubljanski dijak je bil ravno Franc Hočevar.³

¹ Ganot, 1886, 692

² Razpet, 2009, 136

Hočevar je kot mlad gimnazijec do leta 1866 poslušal fizikalna predavanja pri ravnatelju Heinrichu Mitteis, nato pa se je Mihael Wurner med letoma 1868/69–1887/88 kot znamenit meteorolog vrnil na ljubljansko klasično gimnazijo in postal Hočevarjev profesor fizike v zadnjih letnikih. Wurner je študiral naravoslovje in matematiko na Dunaju istočasno z Jožefom Stefanom med letoma 1853–1856; tam se je navzel zanimanja za nove vakuumske tehnike pri preučevanju molekul in meteorologije, ki ga je prenesel tudi na dijaka Hočevarja.

3 ŠTUDIJ NA DUNAJU

Hočevar je po Wurnerjevem zgledu študiral na dunajski univerzi pri Stefanu in Boltzmannu; slednji je bil kot Mothov naslednik imenovan za rednega profesorja matematike na dunajski univerzi (30. 8. 1873) v nasprotju z upi njegovega tekmeca za dunajsko katedro Antona Winklerja iz Prage. Boltzmann je dunajsko katedro obdržal do leta 1876. V poletnem semestru leta 1874 je predaval tri ure tedensko o diferencialnih enačbah in dve uri na teden o mehanski teoriji toplote; pri slednjem je z raziskovanjem prehajanja toplote skozi vakuum tlakoval pot za edini fizikalni zakon, imenovan po Slovincu, in sicer po Boltzmannovem učitelju Stefanu. V zimskem semestru 1874/75 je pet ur na teden predaval o diferencialnem in integralnem računu, v naslednjem semestru pa po tri ure na teden teorijo števil, dve uri na teden pa višjo analizo. Predavanja o integralnem in diferencialnem računu je nadaljeval v naslednjem semestru, ko jim je dodal še vaje v matematičnem seminarju. Boltzmann je potrdil disertacijo, ki jo je Hočevar pripravil na dunajski tehniški visoki šoli pri Antonu Winklerju.⁴ To je bila ena redkih matematičnih disertacij pod okriljem fizika Boltzmann.⁵

Po doktoratu pri Boltzmannu leta 1875/76⁶ je Hočevar postal Winklerjev asistent na dunajski tehniški visoki šoli. Malo po Hočevarju je Dolenjec Ignac Klemenčič iz Trebnjega leta 1879 doktoriral pri Boltzmannu z raziskovanjem vedenja stekla po razbremenitvi;⁷ Boltzmann je bil tisti čas znova profesor v Gradcu.

Pod Boltzmannovim in Stefanovim vplivom je Hočevar v zgodnjih 1880-ih letih še vztrajal pri objavljanju fizikalno obarvanih razprav z vakuumskimi poskusi, še posebej po prehodu s položaja dunajskega asistenta v službo gimnazijskega profesorja v Inns-



Slika 1: Hočevarjev portret

bruck. Tam je imel na razpolago zavidanja vreden fizikalni kabinet, v katerem je postavil več odmevnih poskusov z Wheatstonovim mostom, s Holtzovim elektroforjem in z Geisslerjevimi vakuumskimi elektronkami. Pisal je matematično-fizikalne razprave o funkciji gama, Varignovem teoremu in Hamiltonianu, po letu 1882 pa se je z izjemo nekaj pedagoško usmerjenih razmišljanj povsem posvetil čisti matematiki. Svoje raziskave vakuumskih tehnik v elektriki je začel ob odprtju mednarodne razstave na Dunaju leta 1873, končal pa jih je desetletje pozneje ob še bolj pomembni tretji mednarodni električni razstavi na Dunaju leta 1883, ki jo je po tehniški in znanstveni plati vodil Jožef Stefan.

4 NA TIROLSKEM IN MORAVSKEM

Od leta 1879 do 1891 je bil Hočevar profesor na gimnaziji v Innsbrucku, kjer je bil leta 1883 habilitiran za privatnega docenta na univerzi; pomagala so mu poznanstva s tamkajšnjimi matematiki,⁸ podpora fizika Pfaundlerja in odmevne objave pri dunajski akademiji. Desetletje pozneje je innsbruško univerzitetno katedro za fiziko po Pfaundlerjevemu nasledniku Ernstu Lecherju prevzel Hočevarjev dolenjski rojak Ignac Klemenčič leta 1895; Lecher je v Innsbrucku leta 1882 preverjal Kirchhoffov in poznejši Stefanov zakon sevanja. Tako je bil Innsbruck Hočevarjevih in Klemenčičevih dni dejansko eno pomembnejših

³ Razpet, 2009, 136

⁴ Höflechner, 1994, 1: 38, 46

⁵ Boltzmann, 1994, 1: 46; Dick, Kerber, 1993, 35

⁶ Razpet, 2009, 136

⁷ Razpet, 2009, 137

⁸ Razpet, 2009, 137

središč uporabe novih vakuumskih tehnologij na temeljih dolge tradicije, saj so pouk v Innsbrucku tako na srednji kot na univerzitetni stopnji zelo uspešno vodili jezuiti, ki so sredi 18. stoletja zasnovali fizikalni kabinet z vakuumskimi napravami. Med jezuitskimi dijaki v Innsbrucku je bil celo prenekateri prihodnji habsburški cesar.

Klemenčič je pozneje odšel v Innsbruck tako kot Hočevar, saj v Gradcu sprva ni bilo kruha za nobenega od njiju. Graške šole so bile namreč tisti čas še posebej politično naostrene zaradi porajajočih se nasprotij med Nemci in Slovenci, tako da zaveden Slovenec ni zlahka dobil službe na graški univerzi. Leta 1891 je Hočevar postal izredni profesor matematike na nemški tehniški visoki šoli v Brnu; leta 1894 je napredoval v rednega profesorja. Že naslednje leto 1895 so ga poklicali na graško Tehniško visoko šolo, kjer je predaval matematiko do smrti.⁹ Katedro je dobil, čeprav je minister Kleeman nekaj let pred tem pojasnil Boltzmannu in poslancu Franu Šukljetu, da Klemenčiču kot zavednemu Slovencu ne sme zaupati položaja Boltzmannovega naslednika na katedri za fiziko graške univerze; takšno imenovanje je imelo veliko politično težo v nestalnem ravnovesju med nemškimi in slovenskimi nacionalisti v mestu. Namesto Klemenčiča je položaj v Gradcu dobil Pfaundler leta 1890/91; možak je bil sicer Hočevarju zelo blizu, saj je njegove fizikalne razprave predstavljal dunajski akademiji. Kmalu je Pfaundlerju v Gradec sledil še Hočevar, čeprav ne na univerzo, temveč na tehniko. Hočevar je na tehniki dolga leta opravljal funkcijo dekana strojne fakultete;¹⁰ malo pred smrtjo je dobil uradni častni naslov cesarskega dvornega svetnika¹¹ v cesarstvu, ki je pravzaprav že šlo po gobe. V drugih okoliščinah bi svetniška čast Hočevarju odprla pot do plemiškega naslova, ki pa je po vojni izgubil pomen.

Leta 1881 je Hočevar v Poročilih innsbruške gimnazije objavil razpravi o kombinatoriki in teoriji deljivosti celih števil. Od leta 1876 do 1907 je pri dunajski akademiji dal natisniti številne razprave o diferencialnem in integralnem računu, ki se ga je naučil pri Boltzmannu. Napisal je še tri razprave o algebri, po eno pa o teoriji števil, kombinatoriki, vrstah in analitični geometriji prostora. Veliko je objavljaj v *Monatshefte für Mathematik und Physik*, podobno kot pozneje Plemelj. Razmišljal je o celi vrsti področij od srednješolskega pouka matematike do mehanike in elektrotehnike, predvsem pa o diferencialnem računu, algebri, teoriji števil, numerični

analizi, analitični geometriji v prostoru, neskončnih vrstah in produktih.¹² Zaslovel je predvsem s pisanjem učbenikov; od leta 1886 dalje je z njimi zaobsegel vsa področja matematike, prirejena za različne vrste in stopnje srednjih šol. David Segen je Hočevarjeve učbenike priredil za Hrvate, Bosutić pa za Bosance; oboji so jih uporabljali še po prvi svetovni vojni. Zaradi težav pri uvajanju slovenščine v habsburške srednje šole niso izdali slovenskih prevodov Hočevarjevih učbenikov pred letom 1910, pozneje pa so prevladale priredbe Močnika.

Hočevar se je zavzemal za uvedbo poučevanja odvodov in integralov pri pravilni obravnavi srednješolskih fizikalnih problemov po idejah Felixa Kleina. V prispevku *Ali gre uvajati elemente infinitezimalnega računa v srednje šole ali ne?* je najprej orisal poučevanje matematike na avstrijskih univerzah, visokih tehniških in srednjih šolah vključno z izobraževanjem profesorjev. Dokazoval je, da je treba v teorijo funkcij vpeljati odvod in integral; predlagal je skrčenje nekaterih vsebin na račun novih.¹³ Devetdeset let in en dan po smrti so mu rojaki Metličani odkrili spominsko ploščo v sodelovanju z Društvom matematikov, fizikov in astronomov, občino Metliko in z Belokranjskim muzejskim društvom na pobudo metliškega učitelja matematike Jožeta Vraničarja 20. 6. 2009.¹⁴

5 HOČEVAR O HOLTZOVEM INFLUENČNEM STROJU IN GEISSLERJEVIH VAKUUMSKIH ELEKTRONKAH

Temelje influenčnega stroja so ob vakuumskih in električnih poskusih zasnovali Hallersteinovi jezuiti v Pekingu. Evropsko inačico influenčnega stroja je prvi objavil A. Volta leta 1775 in si s tem pridobil srednješolsko katedro v Comu kot jezuitom močno naklonjeni predavatelj; vmes je v močvirjih Lago Maggioreja izoliral plin metan z vakuumskimi postopki. Leta 1792 si je v Parizu ogledal vakuumске poskuse Lavoisierja in Laplacea; mimogrede si je pridobil še zunanje članstvo v Pariški akademiji in londonski Kraljevi družbi.¹⁵

Med Ilirskimi provincami so se Voltova odkritja hitro uveljavila v Ljubljani, saj je Kersnik elektrofor že leta 1811 uvrstil med električne in vakuumске naprave svojega fizikalnega kabineta. Hummel je leta 1833, tik preden je postal Kersnikov sodelavec matematik na ljubljanskem liceju, objavil razpravo o preprostem elektroforju za zbiranje električnega naboja s

⁹ Razpet, 2009, 137

¹⁰ Razpet, 2009, 138

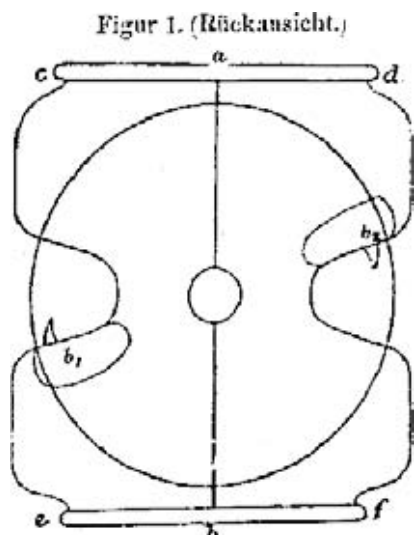
¹¹ Povšič, 1978, 7

¹² Razpet, 2009, 139

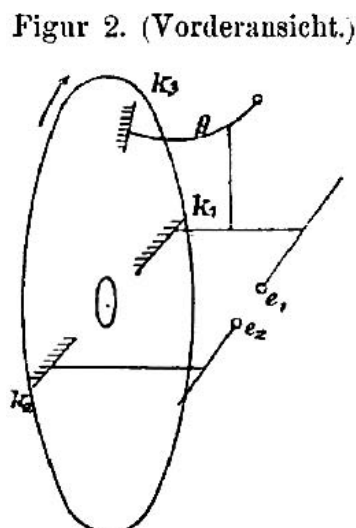
¹³ Hočevar, 1881, 79

¹⁴ Razpet, 2009, 138

¹⁵ Segre, 1086, 197–198; Ganot, 1886, 691



Slika 2: Hočevarjeva skica Holtzove influenčne naprave (Hočevar, 1881, 709)



Slika 3: Hočevarjeva skica Holtzovega elektroforja (Hočevar, 1881, 710)

trenjem¹⁶ v Baumgartnerjevem in Ettingshausnovem prvem časopisu za matematično-fizikalne vede v habsburški monarhiji. Za pridobivanje statične elektrike je uporabljal mačjo dlako, predvsem pa ga je zanimala naravna elektrika molekul, ki se sprosti ob trenju v vakuumu.¹⁷ Leidensko steklenico je imenoval po Kleistu in prevajal njeno elektriko z uporabo zaklopka, razvitih z vakuumsko tehnologijo. Steklenico je izoliral s smolo in polnil s Pfaffovo mešanico vključno z beneškim terpentinom;¹⁸ zdravnik Pfaff je zagovarjal Voltovo teorijo elektrolize, leta 1801 pa je postal redni profesor medicine, kemije in fizike v Kielu.¹⁹ Hummel je delovanje električne baterije povzel po Gehlerjevem učbeniku,²⁰ raziskavah Lichtenberga in Erxlebena; pozneje jo je uporabljal v ljubljanskem Kersnikovem kabinetu. Zanimal ga je najvišji možni naboj naelektritve Voltovega elektroforja, ki ga je meril z Voltovim elektroskopom na zlate lističe. Iskal je geometrijsko obliko elektroforja, ki bi omogočala največji učinek. Po odhodu iz Ljubljane leta 1850 je Hummel predaval fiziko na graški univerzi kot predhodnik Boltzmann in Töplerja; slednji je prav tako razvijal elektrofor in vakuumске črpalke.

Poznejši goriški fizik in Boltzmannov svak Šantel je v Gradcu poslušal Töplerjevo eksperimentalno fiziko, ki je slovela predvsem zaradi Töplerjeve vakuumske črpalke, zasnovane za razpisano nagrado 1000 mark. Vendar je Töpler pospravil le pol denarja, saj je

Geissler istočasno izumil morebiti celo boljšo črpalko; pri izumu influenčnega kolovrata pa je bil Töplerjev tekmeč Berlinčan A. W. Holtz, ki je s svojo napravo dajal večje iskre, čeprav je bila občutljiva na vlago in je zahtevala začetno naelektritev. Holtz je bil v času svojega izuma profesor fizike v Halleju in nato od leta 1884 v Greifswaldu.²¹ Uporabil je dvojni elektrofor, ki ga je Lichtenberg sestavil kmalu po Voltovem izumu, prav tako pa ojačevalnik (podvojevalnik) elektrike pastorja iz Bentleyja Abrahama Benneta. Anglež italijanskega rodu in Voltov dopisnik Tiberius Cavallo je prvi postavil plošči elektroforja pravokotno drugo na drugo v obliki pomnoževalke, Anglež Nicholson pa je povečal učinkovitost plošč s srebrnim premazom; Nicholsonove knjige je Žiga Zois bral na Bregu v Ljubljani, kjer ga je pogosto obiskoval profesor fizike Kersnik. Voltov mlajši sodelavec, pavijski profesor fizike Giuseppe Belli, je leta 1831 sestavil vrtljiv elektrofor in odkritje objavil v Benetkah; leta 1865 in 1867 je svoje izboljšave predlagal poznejši graški profesor August Töpler. Leta 1869 je Poggendorff iz Holtzovih idej sestavil prednika sodobnega dinama Zénobeja Théophila Grammeja.²² Töpler je svoje vreteno za sprožanje meter dolgih električnih isker poslal na svetovno razstavo v Pariz; žal se je naprava po poti strla.²³

Holtz je raziskoval obliko iskre pri razelektritvi,²⁴ namesto vodnika pa je v prostor razelektritve postavil

¹⁶ Hummel, 1833, 213–235

¹⁷ Hummel, 1833, 214, 218

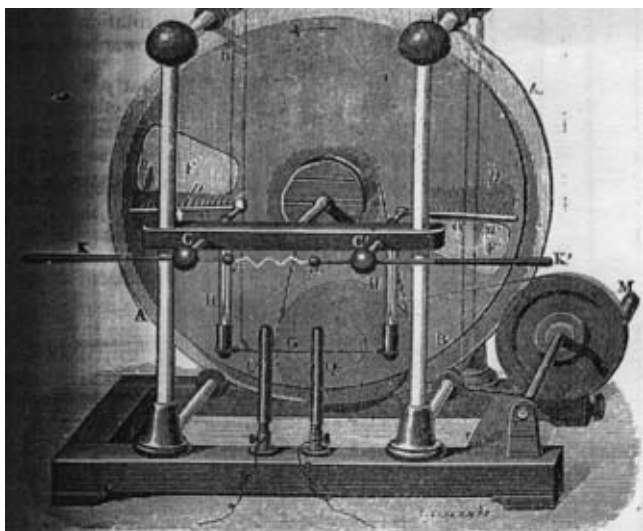
¹⁸ Hummel, 1833, 221, 222

¹⁹ Rosenberger, 1890, 286

²⁰ Hummel, 1833, 224–225

²¹ Rosenberger, 1890, 803

²² Rosenberger, 1890, 802–803; Holtz, 1865, 126: 157; Poggendorff, 1865, *Ann. Phys.* 135: 469; Töpler, 1867, *Ann. Phys.* 127: 178; Poggendorff, 1869, *Ann. Phys.* 139: 513



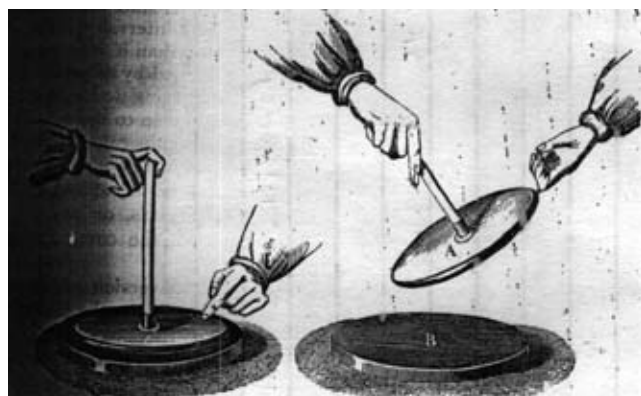
Slika 4: Holtzov elektrofor (Ganot, 1886, 697; Holtz, 1865, 192/193 (sl. 1, tab. 1))

nedavno, leta 1854/55 izumljeno Geisslerjevo vakuumsko elektronko. Notranjost elektronke je zasvetila s stalno šibko modrikasto svetlobo, podobno, kot če bi priostreni elektrodi zelo približali drugo drugič. Pri velikem naboju ali ob njegovem osredinjenju na omenjeno majhno ploskev je vakuumska elektronka svetila dovolj izrazito, da je bila razelektritev zlahka opazna celo pri belem dnevu.

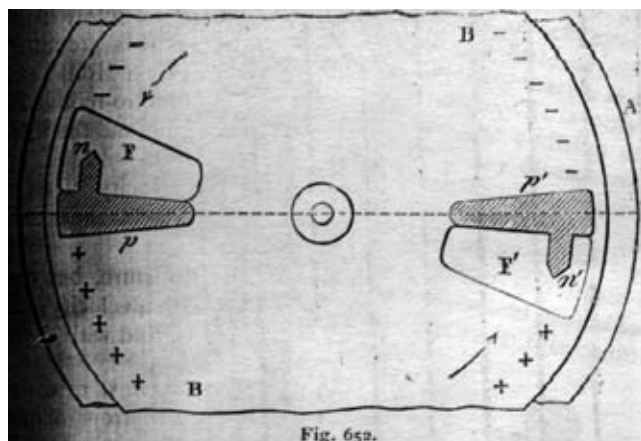
Holtza so zanimali tudi fiziološki učinki, zato je vakuumsko elektronko nadomestil s človeškim telesom, ne da bi se zavedal morebitnih nevarnosti ob segrevanju, merjenem s termometrom na zrak Petra Theophila Riessa. Nato je vakuumsko elektronko zamenjal še s fosforjem, ki je prav tako zažarel. Preverjal je kemične učinke razelektritve in meril magnetne pojave s spiralno napravo Emila Stöhrerja, izumljeno leta 1844.²⁵ Po domislicah berlinskega profesorja fizike dr. A. Paalzowa je sestavil še manjši elektrofor.²⁶ Urednik Holtzove razprave Poggendorff se je seveda spomnil, da je že sam opisal podobno napravo v mesečnem akademskem poročilu, na kratko pa je tovrstne poskuse povzel tudi Töpler v Poggendorfovi reviji *Ann. Phys.*²⁷

Poldrugo desetletje za Holtzom je 31. 3. 1881 innsbruški gimnazijski profesor Hočev var dopolnil Holtzove raziskave. Ker Hočev var ni bil akademik, je svoje delo dunajski akademiji predložil preko svojega pokrovitelja, profesorja L. Pfaundlerja z univerze v Innsbrucku. Pfaundler je bil seveda voljan pomagati,

saj je Hočev var domiselno opisal poskuse s Holtzovim influenčnim strojem oziroma elektroforjem, s katerim sta se pred njim ubadala Hummel in Holtz; to je bila poleg razprav o mehaniki in Wheatstonovem mostu edina Hočev varjeva eksperimentalna fizikalna razprava.²⁸ Hočev varjev mentor Pfaundler je bil ugledni vitez železne krone 3. razreda, nosilec zlatega križca s krono za zasluge in član mnogih akademij in društev. Privoščil si je izdajanje svojega lastnega *Compendiuma der Experimentalphysik*, kjer je med drugim objavil izum živosrebrne vakuumske črpalke A. Štandla, zasnovan leta 1883 tako, da je padajoče živo srebro črpalo zrak iz posode. Na graškem fizikalnem inštitutu je Pfaundler takoj po Röntgenovem odkritju snemal rentgenske fotografije,²⁹ 21. 1. 1896 pa je na seji dunajske akademije objavil rentgenske fotografije igle v dlani za potrebe kirurgije z osvetlitvami, dolgimi od 15 do 20 minut.³⁰ Vsekakor je bil Pfaundler za



Slika 5: Voltov elektrofor (Ganot, 1886, 691)



Slika 6: Skica delovanja Holtzovega elektroforja (Ganot, 1886, 69; Holtz, 1865, 192/193 (sl. 2-5, tab. 1))

²³ Anton Šantel, 2006, 400, 421, 427-428

²⁴ Holtz, 1865, 168, 192/193 (fig. 4 tab. 1)

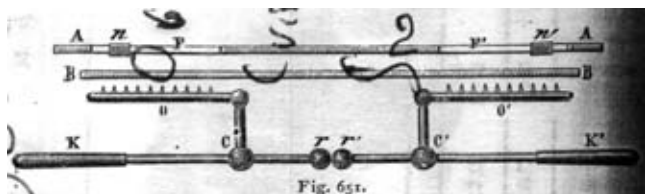
²⁵ Holtz, 1865, 169; Rosenberger, 1890, 281

²⁶ Holtz, 1865, 171; Rosenberger, 1890, 668

²⁷ Holtz, 1865, 157; Poggendorff, april 1865, *Monatsberichte der Akademie*; Töpler, *Ann. Phys.* 125: 469

²⁸ Povšič, 1978, 8

²⁹ Šubic, 1896, 187



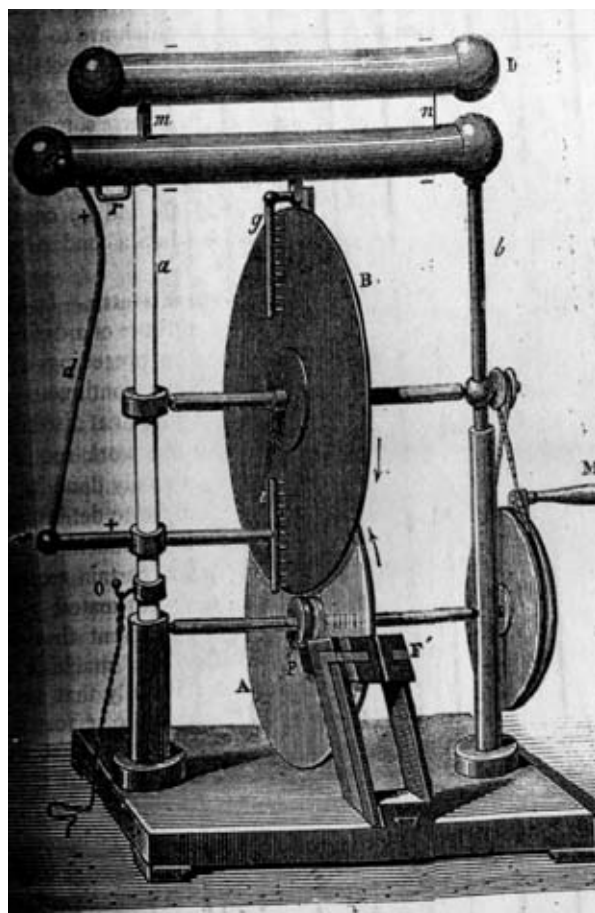
Slika 7: Skica delovanja Holtzovega elektroforja (Ganot, 1886, 698)

Hočevarja nadvse dobrodošel vir podatkov o najnovejših vakuumskih tehnikah, predvsem pa vplivna zveza za Hočevarjevo pridobitev visokošolske katedre.

Hočevar je uporabil Holtzov influenčni stroj (elektrofor) z neenakima ploščama premera 60 cm na razdalji 3 mm;³¹ tiste dni je bil gimnazijski profesor v Innsbrucku in si je napravo omislil kar v domačem laboratoriju. Holtzova naprava so še do nedavna s pridom uporabljali v srednješolskih predavalnicah,³² saj so dobljene napetosti večje od navadnih elektrostatskih kolovratov ali baterij odkritelja naprševanja Groveja po meritvah Rudolpha Kohlrauscha in Rossettija. Električni tok iz Holtzove naprave je bil skoraj sorazmeren hitrosti vrtenja. Težavo je občasno zakuhala mokrota, ki je ovirala iskrenje Holtzove naprave, vendar jo je pariški strokovnjak nemškega rodu Ruhmkorff ugnal z nekaj kapljicami petroleja. Carré je uspešno dopolnil Holtzovo napravo s trenjem kolovrata in izboljšal rezultate brez neljubih problemov z vlago.³³

Hočevar je po Holtzovem namigu postavil Geisslerjevo katodno elektronko med pola Holtzovega influenčnega stroja in tako opazoval razelektritev v vakuumu. Hočevarjev opis Holtzovega elektroforja z vakuumsko Geisslerjevo elektronko je vzbudil obilo pozornosti; v vodilni berlinski fizikalni reviji ga je povzel tedaj še rosno mladi Otto Lummer, ki je pozneje med letoma 1896 in 1899 v Berlinu zaslovel s preverjanjem Stefanovega zakona ob meritvah sevanja električno segrevanega votlega platinastega valja v vakuumu.

Vlacovich je v Kopru in Trstu elektriko pridobival z generatorjem Carla Winterja,³⁴ ki je svoji plošči prvič sestavil leta 1869 na Dunaju kot izboljšavo Holtzovega izuma.³⁵ Enak Winterjev pripomoček je leta 1852 Robida kupil za svoj fizikalni kabinet v Celovcu, kjer je pozneje učil Jožefa Stefana; Hočevar si je Winterjevo izboljšavo Holtzove naprave nemudoma nabavil v Innsbrucku. Burni razvoj elektroforjev Hočevarjevih dni je kronal Van de Graaffov generator



Slika 8: Carréjeva izboljšava Holtzovega elektroforja (Ganot, 1886, 701)

leta 1931; med letoma 1953 in 1957 so ga sestavili na Institutu »Jožef Stefan« v Ljubljani.

6 HOČEVAR O WHEATSTONOVEM MOSTU

Vlacovich in Klemenčič sta prva med slovenskimi fiziki merila hitrost elektromagnetne motnje v vakuumu in v snovi. Prvo uporabno meritev hitrosti elektrike je izpeljal Anglež Wheatstone leta 1834 in 1835. Pomembne meritve so se Dolenjcu Klemenčiču posrečile leta 1884 v Gradcu malo po Maxwellovih razpravah o enotni naravi elektromagnetnih in svetlobnih valov v vakuumu. Wheatstone ni omenjal Vlacovicha ali Klemenčiča, čeprav je objavljaj celo v francoščini ob zavidljivem znanju italijanščine in nemščine, kar je bilo med tedanjimi britanskimi elektrotehniki Faradayevega kroga izjemno redko.

Faraday je na svojih predavanjih kazal le lastne in Wheatstoneove poskuse, saj se je Wheatstone težko odločal za javne nastope zaradi sramežljivosti, čeprav

³⁰ Glasser, 1959, 186

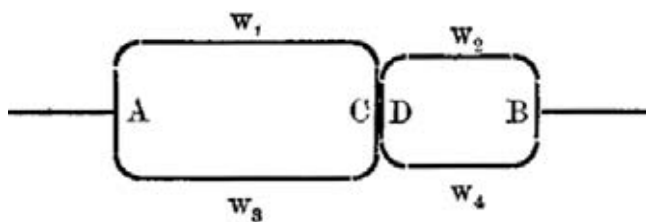
³¹ Ganot, 1886, 698

³² Opomba profesorja Rasta Snoja z Vegove gimnazije v Ljubljani

³³ Ganot, 1886, 199, 700–702

³⁴ Vlacovich, 1862, 57

³⁵ Hočevar, 1881, 179



Slika 9: Hočevarjeva skica Wheatstoneovega mostu (Hočev-
var, 1882, 468)

je seveda predaval svoje Bakerove lekcije.³⁶ Nekoč jo je baje »po francosko« odkuril tik pred svojim lastnim napovedanim predavanjem; polno dvorano radovednih obiskovalcev je pustil z dolgimi nosovi. Skupaj z Babbagom je obsojal znanstvenike, ki bi se udeleževali spiritističnih seans. Kljub temu je leta 1880 ob Faradayevem predavanju v *Royal Institutionu* sedel ob spiritizmu naklonjenem vakuumistu Crookesu, za Crookesom pa je bil bradati Charles Darwin.³⁷ Wheatstone je skupaj z bratom prodajal vakuumske in druge fizikalne naprave v Londonu.³⁸ V *King's Collegeu* je usmerjal posamezne študente v eksperimentalne vede; predaval je bore malo, če sploh kaj, brezmejno sramežljiv zaradi svoje majhne postave. Nihal je med znanostjo in poslom, pri čemer je po mladostnih znanstvenih snovanjih zašel predvsem v izboljševanje vakuumskih merilnih tehnik. Po Chladniju je sestavil valovno napravo za prikaz vozlov valovanja, ki sta si jo v Londonu ogledala Geisslerjev bonnski sodelavec vakuumist Plücker leta 1848 in P. A. Secchi naslednje leto. Sprva je Wheatstone meril hitrost zvoka, nato pa se je lotil hitrosti svetlobe in elektrike. Opozoril je na možnost obstoja dveh električnih fluidov in o rezultatih poročal družbi *Royal Society* 14. 7. 1834, o njegovem delu pa je W. H. Fox Talbot pisal za *Philosophical Magazineu*. Seveda Wheatstone v *King's Collegeu* ni imel dovolj prostora za odločilni poskus s hitrostjo elektrike; zato je uporabil postopek z zrcali, ki ga je 15 let pozneje uspešno dopolnil Foucault.³⁹

Hočevar se je svoje razprave o Wheatstonovem mostu lotil takoj za poskusi z Geisslerjevo vakuumsko elektronko med ploščama Holtzovega elektroforja. Čeprav je bil Hočevar tisti čas že v razmeroma odročnem Innsbrucku, se je že čutilo ozračje pričakovanja za leto 1883 napovedane dunajske električne razstave pod vodstvom Hočevarjevega profesorja Stefana; vendar je po Stefanovi razstavi Hočevar svojo znanstveno nadarjenost preusmeril predvsem v matematiko.

³⁶ Bowers, 2001, 21

³⁷ Bowers, 2001, 191, 213

³⁸ Bowers, 2001, 69

³⁹ Bowers, 2001, 43, 57, 59, 61, 68

7 SKLEP

Hočevar je pri svojih zgodnjih vakuumskih poskusih nadgradil dotedanje poznanje elektroforja in zgodnjih vakuumskih elektronk pod blagodejnim vplivom svojih dunajskih profesorjev Stefana in Boltzmann. Čeprav se je pozneje posvetil predvsem matematiki, je uvodoma izpričal zavidljivo fizikalno nadarjenost ob domiselni uporabi Geisslerjevih vakuumskih elektronk. Hočevarjeva hkratna usmerjenost v eksperimentalno vakuumsko tehniko in čisto matematiko ni bila tako nenavadna, kot se morda danes zdi na prvi pogled, saj se je znanstvenega dela na podoben način lotil tudi Geisslerjev sodelavec, bonnski profesor Plücker.

8 SEZNAM OSEB

- Giuseppe Belli (* 1791; † 1860)
 Abraham Bennet (* 1750; † 1799)
 Johann Christian Polykarp Erxleben (* 1744; † 1777)
 Franc Hočevar (* 10. 10. 1853 Metlika; † 19. 6. 1919 Gradec)
 A. Wilhelm Holtz (* 15. 10. 1836 Saatel bei Barth v Mecklenburgu; † 1913)
 Karl Hummel (Carl, * 1801 Šatov (Schattau) na Moravskem; † 1879 Gradec)
 Ignac Klemenčič (* 1853; † 1901)
 Rudolph Kohlrausch (* 1809 Göttingen; † 1858 Erlangen)
 Klemen Kukec (Clemens Kukitz, * okoli 1500 Metlika; † 1541 Dunaj)
 Ernst Lecher (* 1856; † 1926)
 Georg Christoph Lichtenberg (* 1742; † 1799)
 Otto Lummer (* 1860; † 1925)
 Heinrich Mitteis (* 1. 4. 1822 Praga; † 15. 5. 1878 Dunaj)
 A. Paalzow (* 5. 8. 1823)
 Christian Heinrich Pfaff (* 1773 Stuttgart; † 1852 Kiel)
 Leopold von Pfaunder (* 1839; † 1920)
 Julius Plücker (* 1801; † 1868)
 Jakob Rumpf (* 1827 Gradec)
 W. H. Fox Talbot (* 1800; † 1877)
 Pierre Varignon (* 1654; † 22. 12. 1722)
 Charles Wheatstone (* 1802; † 1875)
 Michael Werner (* 30. 12. 1829 Ljubljana; † 31. 1. 1891 Feldhof pri Gradcu)

9 LITERATURA

- Bowers, Brian. 2001. *Sir Charles Wheatstone FRS 1802–1875*. London: The Science Museum
- Dick, Auguste; Kerber, Gabriele. 1993. The dissertations prepared under the supervision of L. Boltzmann. *Proceedings of the International Symposium on Ludwig Boltzmann, Rome 1989* (ur. Battimelli, Giovanni; Iannello, Maria Grazia; Kresten, Otto). Vienna: Österreichische Akademie der Wissenschaften, 29–45
- Ganot, A. 1886 (12. izdaja). *Elementary Treatise on Physics*. New York: William Wood and Co. Publishers
- Glasser, Otto. 1959. *Wilhelm Conrad Röntgen*. Springer-Verlag
- Hočevar, Franz. 1881. Über einige Versuche mit einer Holtz'schen Influenzmaschine. *Wien Ber. (Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien) Mat. nat. II.* 83: 709–715. Recenzije: Lummer, Otto. 1881. *Die Fortschritte der Physik* (Berlin). 37: 902; *Anzeiger der k. Akademie der Wissenschaften, Wien*, 18, 1881, s. 79–80; *Beiblatter zu den Annalen der Physik und Chemie*, 1881, 801

- Hočevar, Franz. 1881. Über das Combiniren zu einen bestimmten Summe. Zur Lehre von der Theilbarkeit der ganzen Zahlen (30 strani). *Programm des k. k. Gymnasiums zu Innsbruck*. Recenzija: Lazarus. 1881. *Jahrbuch über die Fortschichte der Mathematik*, Berlin, 152
- Hočevar, Franz. 1882. Ueber die Wheatstone'sche Brücke. *Zeitschrift für das Realschulwesen*, 7: 467–468
- Hočevar, Franz. 1906. Sind die Elemente der Infinitesimalrechnung an den Mittelschulen einzuführen oder nicht? *Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung*, 15: 262–265; *Zeitschrift für das Realschulwesen*, 31
- Höflechner, Walter (ur.). 1994. *Ludwig Boltzmann, Dokumentation eines Professorlebens. Prvi del knjige: Ludwig Boltzmann, Leben und Briefe*. Graz: Akademisch Druck und Verlagsanstalt
- Holtz, A.W. 1965. Ueber eine neue Elektrisirmaschine; von W. Holtz in Berlin. *Ann.Phys.* (5) 202–126/ 9, 157–171
- Hummel, Karl. 1833. Erscheinungen und Theorie des Electrophors. (*Baumgartner's*) *Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften*. Wien. 2: 213–235 (NUK-11658)
- Povšič, Jože. 1978. *Bibliografija Franca Hočevarja*. Ljubljana: SAZU
- Povšič, Jože. 1980. *Bibliografiji Franca Hočevarja in Riharda Zupančiča*. Ljubljana: Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko
- Razpet, Marko. 2009. Spominska plošča Francu Hočevarju. *Obzornik za matematiko in fiziko*. 56/4, 136–143
- Razpet, Marko. 2009. Recenzija: William P. Berlinghoff in Fernando Q. Gouvêa: matematika skozi stoletja, Modrijan, Ljubljana 2008, 224 strani. *Obzornik za matematiko in fiziko*. 56/4, 160–161
- Rosenberger, Ferdinand. 1890. *Die Geschichte der Physik*. III. Braunschweig: Friedrich Vieweg und Sohn
- Segrè, Emilio. 1986. Von den fallenden Körper zu den elektromagnetischen Wellen. München/Zürich: Piper
- Šantel, Anton. 1883. Physikalische Kleinigkeiten. I. Ein leicht herstellbarer Apparat zur Luftverdünnung mittelst Quecksilbers. *Dreiundreissigster Jahresbericht des k. k. Staats-Gymnasiums in Görz*. Görz. 27–36. Ponatis: Kaulbaum-Šantelsche Luftpumpe *Leopold von Pfaundler's Compendium der Experimentalphysik*
- Šubic, Simon. 1896. Fotografovanje nevidnih stvari. *Dom in svet*. 9, 155–159, 186–189
- Vlacovich, Nicolo. 1862. Sulla scarica istantanea della bottiglia di Leyda. *Il Nuovo Cimento* (Bologna), 16/8, 30–73

DRUŠTVENE NOVICE

17. SREČANJE SLOVENSКИH IN HRVAŠKIH VAKUUMISTOV

V Tuheljskih Toplicah v bližini Bistrice ob Sotli je bilo 1. 6. 2010 tradicionalno srečanje znanstvenikov, inženirjev in tehnikov iz Slovenije in Hrvaške, ki pri svojem delu uporabljajo vakuum. Srečanja, ki imajo uradni naziv »Vakuumska znanost in tehnika«, vsakoletno izmenično organizirata društvi za vakuumsko tehniko Slovenije in Hrvaške. Srečanj se tradicionalno udeležuje okoli 40 strokovnjakov iz obeh držav.

Letošnje srečanje v Tuheljskih Toplicah so organizirali hrvaški kolegi. Po nagovoru obeh predsednikov društev je bil na vrsti strokovni del sestanka, ki je vseboval govorne prispevke in posterje. Sestanka se je udeležilo okoli 45 strokovnjakov, večinoma raziskovalcev z raziskovalnih inštitutov. Znanstveni odbor, v katerem so bili letos Branko Pivac (Hrvatsko vakuumsko društvo, HVD), Miran Mozetič (DVTS), Pavo Dubček (HVD), Monika Jenko (DVTS), Milko Jakšič (HVD), Janez Kovač (DVTS), Slobodan Milošević (HVD) in Peter Panjan (DVTS), je med prispelimi povzetki izbral 35 prispevkov, ki so bili predstavljeni kot govorni nastopi ali posterji. Zaradi omejenega časa smo za govorne prispevke izbrali zgolj 13 prispevkov. Govorci so predstavili aktualne dosežke na naslednjih področjih (v oklepaju je naveden predavatelj):

- Detekcija lahkih elementov v tankih plasteh (Zdravko Siketić)
- Ionska mikrosonda za izdelavo prevodnih kanalov v diamantnih plasteh (Milko Jakšič)
- Rast prostorsko urejenih nanodelcev z ionskim obsevanjem (Maja Buljan)



Slika 1: Predsedujoča prvega tematskega sklopa, dr. Slobodan Milošević (levo) in prof. dr. Miran Mozetič (desno) med pregledom povzetkov referatov

- Tribološke lastnosti diamantu podobnih prevlek (Srečko Paskvale)
- Računalniška simulacija rasti večplastnih struktur (Matjaž Panjan)
- Uporabnost nanosekundnih laserskih pulzov za odstranjevanje plasti GaAs (Pavo Dubček)
- Sodobne metode za karakterizacijo nizekotlačne plinske plazme (Miran Mozetič)
- Modifikacije bakterij *E. coli* z neravnovesno atmosfero kisika pri nizkem tlaku (Kristina Eleršič)
- Kvantitativna analiza plinskih zmesi (Bojan Zajec)
- Načrtovanje večplastnih hibridnih struktur (Hrvoje Zorc)
- Spreminjanje površinskih lastnosti plemenitih kovin (Iva Šrut)
- Grätzelske sončne celice (Aleksandra Turković)
- Sodobne metode za določanje debeline tankih plasti (Branko Šantić)

Organizacijski odbor, ki so ga sestavljali Nikola Radić (HVD), Uroš Cveblar (DVTS), Ivana Capan (HVD), Barbara Šetina Batič (DVTS), Ognjen Milat (HVD), Janez Šetina (DVTS), Hrvoje Zorc (HVD) in Alenka Vesel (DVTS), se je odločil, da organizira letošnje srečanje v Termah Tuhelj na Hrvaškem, le streljaj od slovenske meje. Poleg strokovnih aktivnosti je bilo na voljo dovolj časa za neformalne razgovore med slovenskimi in hrvaškimi strokovnjaki. Tovrstne aktivnosti pogosto vodijo k navezavi formalnih stikov



Slika 2: Eden od mlajših članov DVTS, Matjaž Panjan, med predavanjem z naslovom Simulacija plastne strukture večplastnih prevlek, narejenih z magnetronskim napreževanjem



Slika 3: Večina udeležencev na skupinski sliki pred restavracijo v Termah Tuhelj

med raziskovalnimi skupinami z obeh strani meje in s tem k sodelovanju v okviru različnih dvostranskih in evropskih projektov. Srečanje je, kot vsako leto doslej, potekalo v delovnem a sproščenem ozračju. Naslednje srečanje te vrste bomo organizirali člani Društva za vakuumsko tehniko Slovenije v začetku junija 2011.

Prof. dr. Miran Mozetič, predsednik DVTS



Slika 4: Udeleženci so pozorno poslušali predavanja o napredku na področju vakuumske znanosti

STROKOVNA EKSURZIJA NA SINHROTRONSKI POSPEŠEVALNIK ELETTRA PRI TRSTU

Pomembna aktivnost Društva za vakuumsko tehniko Slovenije (DVTS) je popularizacija vakuumske znanosti, tehnike in uporabe vakuuma. Naši člani redno skrbijo za čim bolj celovito predstavljanje vakuumistike v strokovni in laični javnosti. Da bi članom društva omogočili čim bolj kakovostno delo in jih seznanili z najnovejšimi vrhunskimi dosežki znanstvenikov, ki pri svojem delu uporabljajo vakuumsko tehniko in tehnologije, redno organiziramo strokovne ekskurzije. Pri tem želimo kar najbolj široko zaobseči različna področja delovanja vakuumskih strokovnjakov, zato se izogibamo ponavljanju obiskov v iste ustanove.

Izjema je sinhrotron Elettra v Bazovici pri Trstu, ki smo ga tokrat obiskali že drugič. Sinhrotron Elettra je namreč eden od najdaljših visokovakuumskih sistemov v naši okolici in tudi širše v Evropi, saj vsebuje nad 260 m dolgo pospeševalno ultravisokovakuumsko

cev in veliko druge vakuumske opreme. Spada med najbolj izpopolnjene ultravisoko- in visokovakuumske sisteme na svetu. S svojimi 27 žarkovnimi linijami je pomemben izziv tako za strokovnjake, ki se ukvarjajo z vakuumsko tehniko, kot tudi za raziskovalce, ki za preiskavo materialov uporabljajo vakuumske naprave. Na sinhrotronu letno gostuje nad 400 znanstvenikov iz vsega sveta, ki opravljajo najbolj zahtevne raziskave s sinhrotronsko svetlobo. Izbor raziskav, ki ga opravi mednarodni znanstveni svet, omogoča vrhunske rezultate, ki vsako leto s svojo novostjo in svetovno odmevnostjo znova presenečajo svetovno znanstveno javnost. Zadnji podoben izlet na sinhrotron v Bazovici smo organizirali leta 1998. V tem času se je podoba sinhrotrona krepko spremenila, doseženi so bili novi rezultati, pa tudi tematika se je precej spremenila, saj sledi sodobnim usmeritvam v znanosti.

Kot pred 12 leti je tudi tokrat strokovno ekskurzijo organiziral dolgoletni član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije, sedanji tajnik društva ter strokovnjak s področja sinhrotronske problematike, doc. dr. Janez Kovač. Z raziskavami, ki temeljijo na uporabi sinhrotronske svetlobe, se ukvarja že več kot 15 let. Sodeloval je tako pri načrtovanju ter gradnji žarkovnih linij, kakor tudi pri razvoju in postavitvi dveh delovnih postaj za raziskave materialov. Kot odličen raziskovalec, ki redno opravlja raziskave na sinhrotronu, je organiziral strokovno ekskurzijo prav v času, ko delujejo delovne postaje v polnem obsegu in se pospešeno razvija nova pridobitev tržaškega sinhrotrona – laser na proste elektrone (FEL).

Okoli 50 članov Društva za vakuumsko tehniko Slovenije se je zgodaj popoldne 5. maja 2010 zbralo

pred poslopjem na Teslovi ulici 30 v Ljubljani, kjer je včasih deloval Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) in je še danes sedež našega društva. Poln avtobus nas je odpeljal po primorski avtocesti do Divače, od tam pa do mejnega prehoda Lipica, od koder je le streljaj do Bazovice. Vodja strokovne ekskurzije je med vožnjo predstavil osnovne značilnosti sinhrotrona in navedel pomembne znanstvene rezultate, ki so jih dosegli stalni in gostujoči sodelavci sinhrotrona v zadnjih nekaj letih. Pot do Bazovice je tako hitro minila.

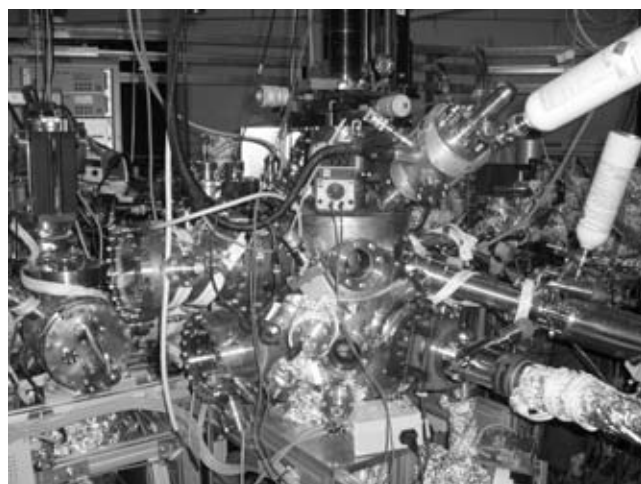
Pred vhodom v sinhrotron smo se udeleženci ekskurzije fotografirali, potem pa nas je sprejel raziskovalec dr. Burkhard Kaulich, ki je zaposlen na Elettri že več kot 10 let. Najprej nam je predstavil vlogo tržaškega sinhrotrona v sodobni znanosti, potem



Slika 1: Udeleženci strokovne ekskurzije na sinhrotronski pospeševalnik Elettra pri Bazovici pri Trstu 5. 5. 2010



Slika 2: Vodja ekskurzije, doc. dr. Janez Kovač, med razlago delovanja žarkovne linije za rentgensko presevalno mikroskopijo Twinmic, pri gradnji katere je sodeloval tudi Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko z Inštituta »Jožef Stefan«



Slika 3: Delovna postaja na žarkovni liniji je zapleten ultra-visokovakuumski sistem

pa je sledil obisk posameznih žarkovnih linij. V tem času so žarkovne linije delovale s polno zmogljivostjo, kar nam je omogočilo, da v živo opazujemo vsakdanji delovni utrip na sinhrotronu. Po drugi plati je delovanje sinhrotrona onemogočilo ogled shranjevalnega obroča. Na Elettri namreč posebno pozornost namenjajo varnosti. Čeprav je obisk shranjevalnega obroča ob normalnem delovanju popolnoma varen, vselej obstaja teoretična možnost napake. V shranjevalnem obroču se gibljejo elektroni z energijo okoli 2 GeV, ki bi lahko ob nenadnem padcu vakuumu zavorno sevali v polju atomskih jeder, kar bi povzročilo močan vir žarkov γ , ki so za vsa živa bitja škodljivi, saj imajo precejšnjo vdorno globino v organskih tkivih, kjer povzročajo radiacijske poškodbe. Vakuumski strokovnjaki so očitno opravili svoje delo brezhibno, saj do tovrstne napake v petnajstletni zgodovini delovanja sinhrotrona še ni prišlo. Kljub temu strogi varnostni predpisi še vedno obstajajo, tako da shranjevalnega obroča, ki z vakuumskega vidika ni nič drugega kot 260 m dolga ultravisokovakuumska cev, nismo mogli obiskati.

Namesto shranjevalnega obroča smo si ogledali več različnih žarkovnih linij, ki se končujejo z delovnimi postajami. Vodja ekskurzije je nazorno in slikovito

pripovedoval o značilnostih posameznih žarkovnih linij in najnovejših znanstvenih odkritjih, ki so temeljila na rezultatih analiz, ki so bile opravljene na tem sinhrotronu. Nekoliko osebno je zvenela njegova razlaga značilnosti žarkovne linije za rentgensko presevno mikroskopijo z oznako Twinmic, ki jo je gradil skupaj s sodelavci tržaškega sinhrotrona in je edinstvena naprava te vrste v svetu. Udeleženci strokovne ekskurzije so z zanimanjem poslušali razlago in postavljali vprašanja, tako da je triurni obisk zelo hitro minil.

Na poti nazaj v Ljubljano smo se ustavili na turistični kmetiji Škerlj v Tomaju na Krasu, da bi ob rezini pršuta in kozarcu domačega terana poklepetali o aktualnih načrtih našega društva in o prihodnjih aktivnostih. Udeleženci smo bili enotni v misli, da je vakuumska znanost presegla okvire, ki si jih je začrtala ob ustanovitvi nacionalnih združenj pred okoli pol stoletja. Danes je vakuumistika pomembna veja znanosti, ki rešuje marsikatero znanstvene težave in je široko uporabna v sodobnih tehnoloških rešitvah. DVTS pri tem prispeva pomemben delež v svetovnem merilu.

Prof. dr. Miran Mozetič, predsednik DVTS

ANTON KAMBIČ – OBRTNIK LETA 2010

V začetku maja so v Portorožu v okviru prireditve »Dnevi slovenske obrti in podjetništva« podelili vsakoletno priznanje obrtnik leta 2010. To visoko priznanje je letos prejel g. Anton Kambič, lastnik in vodja podjetja Kambič – Laboratorijska oprema. G. Kambič je poklicno kariero začel v Iskri Kondezatorji (Semič), kjer je bil vodja proizvodne enote za metalizacijo folije za kondenzatorje. Pri tem delu se je dodobra seznanil z vakuumsko tehniko in tehnologijami.

Vedoželjnost in podjetnost sta ga pripeljala na zamisel, da bi začel proizvodnjo vakuumskega olja. Napravo za destilacijo olja si je postavil doma v garaži. Začel je popoldansko obrt, od leta 1985 pa samostojno obrt. Uspešen razvoj vakuumskih olj mu je dal poleta, da se je lotil novih izzivov. To je bila konstrukcija in izdelava avtoklavov in vakuumskih sušilnikov. V podjetju je takrat zaposlil prve delavce, ki so skupaj s kooperanti v celoti izdelali zahtevne naprave.

Leta 1994 se je podjetje preselilo v nove, velike prostore. Proizvodni program so razširili na izdelavo

specializirane in tehnološko zahtevne laboratorijske opreme za farmacevtsko industrijo, zdravstvene ustanove in raziskovalne laboratorije. Tako danes proizvodni program podjetja obsega več kot 300 naprav in izdelkov. Izdelujejo parne sterilizatorje, avtoklave, sterilizatorje, inkubatorje, vakuumske sušilnike, prehodne komore, klimatske – rastne komore, liofilizatorje, kalibracijske kopeli, opremo za restavracije, olja za vakuumske črpalke in druge izdelke. Podjetje je s časom postalo pravo družinsko podjetje. Danes je v podjetju redno zaposlenih okrog 24 delavcev, delo pa zagotavlja tudi mnogim kooperantom.

Okrog 60 % proizvodnje so unikatne naprave, katerih izdelava zahteva veliko tehničnega znanja, inovativnosti in poznanja standardov. Konstrukcijo naprav prilagajajo zahtevam in potrebam naročnikov. Z njihovimi napravami so opremljene ugledne ustanove v Sloveniji in po svetu (farmacevtska industrija, bolnišnice, lekarne, zdravstveni domovi, inštituti, muzeji, preizkuševalni laboratoriji ...). Naštete naprave uporabljajo na področju genetike (npr. programabilni termoblok, hibridizacijski inkubator, citogenetska



komora, vodne kopeli), medicine (npr. avtoklavi, sterilizatorji, vodne kopeli), v raziskovalnih laboratorijih (npr. sušilniki z naravno in prisilno cirkulacijo, vakuumski sušilniki, liofilizatorji, olja za vakuumске črpalke) ter industriji (npr. avtoklavi, vakuumski sušilniki, olja za difuzijske črpalke).

Podjetje je izrazito izvozno naravnano. V zadnjih letih naprave sami tržijo in izvažajo. Njihovi izdelki so se uveljavili v 15 državah sveta od Španije do Indije. Organizirano imajo tudi lastno servisno mrežo. Posebno zahtevna naloga, s katero se v podjetju ukvarjajo mladi inženirji, je validacija naprav, ki jo morajo narediti, preden napravo (kot npr. sterilizatorji, sušilniki, termostatisane komore) pošljejo kupcu. Vsako napravo preizkusijo in umerijo z merilniki,

umerjenimi z mednarodnimi etaloni. Validacija parametrov naprave (tlak, temperatura, relativna vlažnost, koncentracija ogljikovega dioksida) poteka po lastnih protokolih, ki temeljijo na ustreznih standardih. Na zahtevo kupca izvajajo periodično validacijo procesov, ki se izvajajo pri uporabnikih. To velja zlasti za naprave, kot so parni sterilizatorji, sterilizatorji na vroč zrak, vakuumski sušilniki, klimatske komore in inkubatorji.

Komisija Obrtne zbornice Slovenije za izbor obrtnika leta je v utemeljitvi zapisala, »... da Anton Kambič hodi v korak s sodobnim svetom in stroko, investira v najnovejše tehnologije in ima popoln nadzor nad izdelavo s sledenjem do vrhunske kakovosti«. K njihovi ugotovitvi lahko dodamo še, da je to podjetje eno od tistih majhnih podjetij v Sloveniji, ki jim je uspelo iz popolne anonimnosti prebiti se v eno uspešnejših v regiji in širši Sloveniji, in to z visoko zahtevnimi napravami in izdelki. To pa je tisti dosežek, zaradi katerega si je g. Anton Kambič visoko priznanje Obrtne zbornice Slovenije zagotovo zaslužil. Ker sem sam Belokranjec, vem, da je podjetje Kambič – Laboratorijska oprema ponos kraja oz. regije.

V tem časopisu sem ob 20-letnici podjetja Kambič – Laboratorijska oprema zapisal misel, ki jo z veseljem ponavljam. Zapisal sem, da je uspešen razvoj podjetja Kambič – Laboratorijska oprema velika spodbuda mladim podjetnikom, ki na njihovem primeru lahko vidijo, da se je mogoče z dobrimi idejami, trdim delom in predvsem znanjem tudi iz majhnega podeželskega mesteca prebiti v širši evropski prostor. Na koncu naj omenim, da je g. Kambič član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije od vsega začetka. Financačno je podprl mnoge akcije DVTS, zlasti izdaje strokovnih knjig, kar dokazuje, da ceni znanje strokovnjakov iz raziskovalnih inštitucij. Zato mu v imenu stanovskih kolegov DVTS za prejeto priznanje iskreno čestitam z željo, da na tej uspešni poti vztraja še dolgo let.

Dr. Peter Panjan
Institut »Jožef Stefan«

KRATKE DRUŠTVENE NOVICE

Prijava nove monografije dr. Južniča na razpis za sofinanciranje, 12. april 2010

Pred šestimi leti je društvo izdalo monografijo »Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik« avtorja dr. Stanislava Južniča. Sedaj je pripravil nadaljevanje te knjige, ki v grobem obsega njegove objave v Vakuumistu v teh šestih letih, pa tudi širše. Predvideni obseg je 370 strani, kar vključuje tudi več kot 150 slik. Recenzenta knjige sta prof. dr. Alojz Paulin in doc. dr. Miha Čekada. Če bo prijava uspešna, je tiskanje predvideno za letošnjo jesen.

Obvestilo o uspešni prijavi za sofinanciranje Vakuumista, 4. maj 2010

V prejšnji številki smo poročali, da smo v roku oddali prijavo na razpis za sofinanciranje izdavanja domačih periodičnih znanstvenih publikacij. Razpis je bil primerljiv kot prejšnja leta, le da ga je letos prvič izvedla novoustanovljena Javna agencija Republike Slovenije za knjigo.

Od možnih 100 točk in minimalno zahtevanih 60 točk je naša prijava za sofinanciranje Vakuumista prejela 73,5 točk. Uvrščeni smo bili v II. kategorijo od štirih (pri čemer je IV. kategorija izločena iz sofinanciranja). Takšna uvrstitev pomeni, da je naše število točk višje od povprečne ocene vseh prijav z našega področja, kar je lep uspeh. Kljub temu je bila dodeljena subvencija nekoliko nižja od lanske, čeprav smo bili lani nižje ocenjeni. Prejeli bomo 1871 evrov, tj. skoraj enak znesek kot v letih 2007 in 2008.

Strokovna ekskurzija v Sinhrotron v Trstu, 5. maj 2010

Glej prispevek na strani 26.

17. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika, Tuheljske Toplice, 1. junij 2010

Glej prispevek na strani 25.

NOVA OPREMA NA TRGU

Turbomolekularna črpalka HiPace™ 60

Asslar, Nemčija, junij 2010

Pfeiffer Vacuum je dal na trg novo robustno turbomolekularno črpalko po imenu HiPace 60. Zanj je značilna velika cenovna učinkovitost in fleksibilnost v vseh orientacijah montaže. Zaradi izboljšanega rotorja omogoča HiPace 60 večje črpalne hitrosti in večji pretok plina ter ni občutljiv za drobce materiala in prah. Robusten, preverjen koncept ležajev omogoča uporabo te črpalke v zahtevnih industrijskih aplikacijah.

Integrirana pogonska elektronika v HiPace 60 zmanjša potrebo po nerodni in dragi napeljavi. Več variant pogona je na voljo, med drugim tudi Profibus in DeviceNet, in to pri enakih dimenzijah naprave. Uporaba novih materialov je podvojila obstojnost pogona, poleg tega pa zmanjšala zagonski čas, zato lahko začne črpalka prej obratovati. Senzorski sistem omogoča, da lahko analiziramo ključne parametre obratovanja, kot je npr. temperatura. Funkcionalno ohišje iz aluminija zagotavlja majhno maso te črpalke, oblika površine pa znatno izboljšano hlajenje. Plinsko



tesen priključek varuje ležaje pred drobcami materiala in oksidativnimi plini. To zagotavlja optimalno integracijo naprave.

Več informacij na: www.pfeiffer-vacuum.net

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV

Tematsko Vakuumist obsega širše področje vakuumskih znanosti in tehnologij, fiziko in kemijo tankih plasti in površin, analitiko površin, fiziko plazme, vakuumsko metalurgijo ter zgodovino vakuumске znanosti. Vsebinsko objavljamo štiri skupine prispevkov:

- **znanstveni članki** o aktualnih raziskavah s področja vakuumске znanosti in sorodnih področij;
- **strokovni članki**, kot so predstavitev novosti v svetu, zgoščen pregled nekega področja, primeri uvajanja tehnologij v prakso ipd.;
- **praktični nasveti** reševanja konkretnih vakuumskih problemov v laboratoriju;
- **kratke novice** o društvenem dogajanju, organizaciji konferenc, predstavitve knjig ipd.

Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku.

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.

VSEBINA ROKOPISA

Rokopis naj bo sestavljen iz naslednjih delov:

1. naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
 2. podatki o avtorjih (ime in priimek, institucija, naslov institucije)
 3. povzetek (v slovenskem in angleškem jeziku, 100–200 besed)
 4. ključne besede (v slovenskem in angleškem jeziku, 3–6 besed)
 5. besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
 6. seznam literature
 7. morebitne tabele z nadnapisi
 8. podnapisi k slikam
 9. slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- Praktični nasveti in kratke novice so brez povzetka, ključnih besed in literature, vsebinska zasnova besedila pa ni strogo določena.

TEHNIČNE ZAHTEVE ZA ROKOPIS

- Tekst naj bo shranjen v formatu doc, docx ali rtf. Formata tex ali pdf za tekst nista primerna.
- V dokumentu naj bo čim manj avtomatskih indeksov, križnih povezav (linkov) in stilističnih posebnosti (različni fonti, formati, poravnave, deljenje besed). Pri oblikovanju se omejite na ukaze **mastno**, *poševno*, ^{indeks} ^{potenca} in posebni znaki. Formule oblikujte bodisi tekstovno ali z urejevalnikom (npr. equation editor), lahko pa jih vključite v tekst kot slikovni objekt.
- Tekst naj bo smiselno razdeljen na poglavja in podpoglavja (detajlnejša delitev ni zelena), naslovi pa naj bodo oštevilčeni z vrstilci, npr. »2.1 Meritve tlaka«.

- Na vse literaturne vire, tabele in slike morajo biti sklici v tekstu. Vrstni red literaturnih virov, tabel in slik naj sledi vrstnemu redu prvega sklica nanje.
- Primeri sklicevanja: na literaturne vire [1], na enačbe (1), na tabele tabela 1, na slike slika 1. Vse samostojno stoječe enačbe naj bodo ob robu označene, npr. (1). Če je slika iz več delov, naj bodo posamezni deli označeni s črkami: a), b), c), č) itd., in sicer tako na sliki kot na podnapisu.
- Literaturni viri morajo biti popolni (brez okrajšav et al., ibid ...). Izogibajte se težko dostopnih virov (prospekti, seminarske naloge, neobjavljene raziskave, osebna korespondenca). Primeri pravilnih zapisov:
 - monografija: S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
 - članek v periodični publikaciji: M. Finšgar, I. Milošev, *Vakuumist*, 29 (2009) 4, 4–8
 - prispevek v zbornikih posvetovanj: Novejši razvoj trdih zaščitnih PVD-prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, Zbornik posvetovanja Orodjarstvo, Portorož, 2003, 121–124
 - dostopno na svetovnem spletu: UK ESCA Users Group Database of Auger parameters, <http://www.uksaf.org/data/table.html>, zadnjič dostopano: 11. 2. 2010
- Tabele naj bodo oblikovno enostavne. V rokopisu naj stojijo na koncu dokumenta. Za ločevanje stolpcev uporabljajte tabulatorje (ne presledkov) ali tabelarično formo urejevalnika.
- Slike naj bodo shranjene posebej v navadnih formatih (tif, png, jpg), lahko tudi združeni v en dokument (pdf, ppt). Slik ne vstavljajte v tekstualni del rokopisa! Poskrbite za ustrezno resolucijo, še posebej pri linijskih slikah. Slike naj bodo črno-bele ali v sivih tonih, ne barvne.
- Črkovne oznake na slikah naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stolpca (7,9 cm) velikost znakov najmanj 1,2 mm. Priporočljiv je oblikovno enostaven font, npr. Arial
- Pri pisanju veličin in enot se držite načel standarda ISO-31 (veličine pišemo poševno, enote pokončno, isto pravilo velja tudi za grške črke). Osi grafov in vodilne vrstice tabel pišemo v obliki *veličina*/enota, npr. *m/kg*.

UREDNIŠTVO

Rokopise pošljite na naslov miha.cekada@ijs.si. Kontaktni podatki uredništva so:
doc. dr. Miha Čekada
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut »Jožef Stefan«
Jamova 39
1000 Ljubljana
e-pošta: miha.cekada@ijs.si
tel.: (01) 477 37 96
faks: (01) 251 93 85



Perfect!

We have a penchant for precision. Right down to a mere few hundredths of a millimeter. Because this is what's needed at speeds of 90,000 revolutions per minute. Our people use just the right touch and a wealth of know-how to adjust the bearings in our turbopumps. An unrivaled benefit for you: Fast on-site bearing changes, as only Pfeiffer Vacuum turbopumps can guarantee.

Pfeiffer Vacuum stands for innovative and custom vacuum solutions worldwide. For German engineering art, competent advice and reliable service. Ever since the invention of the turbopump, we've been setting standards in our industry. And this claim to leadership will continue to drive us in the future.

Looking for the perfect vacuum solution?
Ask us:

SCAN d.o.o. Preddvor
Phone: +386 4 2750 200 · Fax: +386 4 2750 240 · info@scan.si

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

www.pfeiffer-vacuum.net