

ICONIS MUS XI



VAKUUMIST

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



50 let
DVTS

LJUBLJANA, SEPTEMBER 2009

ISSN 0351-9716

LETNIK 29, ŠT. 3 2009

UDK 533.5.62:539.2:669-982



ActiveLine

Total pressure measurement
in a vacuum



► Large variety ► Easy integration ► Cost effective

PFEIFFER  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Phone +43-1-8941-704 · Fax +43-1-8941-707
office@pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.o.o. Preddvor

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-4-2750200 · Fax +386-4-2750420 · scan@siol.net

www.pfeiffer-vacuum.net

VSEBINA

IN MEMORIAM

- * V slovo prof. dr. Antonu Zalarju (1943–2009) (Janez Kovač) 4
- * Kratka predstavitev raziskovalne poti prof. dr. Antona Zalarja (Peter Panjan) 6
- * Prof. dr. Anton Zalar – sodelovanje pri raziskavah modifikacije trdnih materialov z neravnovesno plinsko plazmo (Miran Mozetič) 11
- * Spominjanja (Peter Panjan, Jože Gasperič, Andrej Pregelj, Nikola Radić, Miklós Menyhárd, Stanko Hočevár, Siegfried Hofmann) 13

ČLANKI

- * Primerjava korozijskih lastnosti različnih multifunkcionaliziranih POSS-prevlek na zlitini AA 2024 (Ivan Jerman, Angela Šurca Vuk, Matjaž Koželj, Boris Orel) 19
- * Meritve skrajno majhne permeacije vodika (Vincenc Nemanič, Bojan Zajec, Marko Žumer) 26
- * Knjige o vakuumu iz nekdanje knjižnice cistercijanov v Stični (ob 225-letnici ukinitve samostana v Stični, ob 250-letnici Florjančičeve smrti) (Stanislav Južnič) 30

NOVICE

- * Moderno proizvodno inženirstvo – priručnik za pomoč pri razumevanju in obvladovanju izdelovalnih tehnologij (Karl Kuzman) 43

Obvestilo

Člane DVTS prosimo,
da čim prej poravnate
naročnino za leto 2009
v višini 25,00 EUR

SPONZOR VAKUUMISTA:

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

VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

Uredniški odbor: dr. Miha Čekada, mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar†

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Miha Čekada

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

Elektronska pošta: info@dvts.si

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

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol

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

Naklada: 400 izvodov

IN MEMORIAM

V SLOVO PROF. DR. ANTONU ZALARJU (1943–2009)

Pred časom smo se poslovili od našega pokojnega sodelavca Toneta Zalarja, vendar je v naših mislih še vedno živa njegova podoba. Naj ob tej priložnosti na kratko opišem strokovno pot pokojnega prof. Antona Zalarja.

Profesor Anton Zalar je bil rojen sredi druge svetovne vojne, leta 1943 v Ljubljani. Tu se je šolal na srednji tehnični šoli, smer metalurgija, nadaljeval visokošolski študij metalurgije na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani, kjer je leta 1969 diplomiral, leta 1981 zaključil magisterij in leta 1987 doktoriral. Nadaljeval je z akademsko kariero na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, Univerze v Ljubljani, kjer je leta 2004 pridobil naziv redni profesor za področje fizikalne metalurgije. Profesor Anton Zalar je bil do leta 1995 zaposlen na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko – IEVT, zatem pa je vodil Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko. Po priključitvi tega inštituta v okvir Inštituta "Jožef Stefan" leta 2003 pa je bil uspešni vodja Odseka za tehnologijo površin in optoelektroniko. Prof. Zalar je vseskozi vodil tudi Laboratorij za preiskavo površin in tankih plasti in raziskovalno skupino, ki je opravljala temeljne in aplikativne raziskave.

Pokojni Anton Zalar je zadnja leta sicer opravljal vodstvene funkcije, vendar pa je bil v svojem srcu predvsem raziskovalec in je to ostal tudi do konca. Do konca je pozorno spremljal svoje raziskovalno področje, to je preiskave površin in tankih plasti z elektronskimi spektroskopskimi tehnikami, oziroma bolj natančno s spektroskopijo Augerjevih elektronov. Do konca je Anton Zalar aktivno sodeloval pri eksperimentalnem delu. Žal so nekatere njegove preiskave ostale nedokončane in nekatere njegove ideje neuresničene. Na svojem raziskovalnem področju se je uveljavil doma in v mednarodnih strokovnih krogih. Med posebej izstopajočimi dosežki naj omenim, da je prof. Anton Zalar v osemdesetih letih prvi na svetu uvedel zelo odmevno metodo za natančno preiskavo tankoplastnih struktur. Ta raziskovalna metoda nosi ime po profesorju Zalarju (ang. "Zalar rotation") in je še danes sestavni del vseh naprednih analitskih instrumentov za preiskavo površin in tankih plasti. Prof. Zalar je avtor več tehničnih izboljšav in enega patenta. Kot mednarodno priznani strokovnjak je imel profesor Anton Zalar intenzivne stike s tujino. Uspešno je sodeloval z Max-Planck Institut für Metallforschung



iz Stuttgarta, kakor tudi s Kernforschungszentrum Karlsruhe. Sodeloval je z Research Institute for Technical Physics and Materials Science v Budimpešti, z Institute of Physics iz Prage, z Oddelkom za tehnično fiziko Univerze Kaiserslautern, ter mnogimi drugimi. Posebej velja omeniti tudi njegovo sodelavo z ameriško firmo Physical Electronics. Rezultati njegovega znanstveno-raziskovalnega dela so zajeti v 360 bibliografskih enotah, med njimi je 208 znanstvenih in strokovnih člankov. Na tujih inštitutih in univerzah je imel okrog štirideset vabljenih predavanj. Njegova dela so bila citirana več kot 1400-krat, kar nam priča o izredni odmevnosti dela profesorja Antona Zalarja. Za svoje delo je profesor Anton Zalar dvakrat prejel nagrado Sklada Borisa Kidriča, in sicer 1980 in 1987. Oktobra 2006 je bila njegova raziskovalna skupina uvrščena v skupino najboljših raziskovalnih programov v letu 2005 v Sloveniji. Profesor Anton Zalar je

bil tudi uspešen pedagog in visokošolski učitelj. Od leta 1995 je bil visokošolski profesor na Naravoslovnotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani, predaval je tudi na Mariborski univerzi ter na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana. Bil je tudi delovni mentor več mladim raziskovalcem, ki so vsi svoj študij uspešno zaključili.

Pokojni prof. Zalar je bil zelo aktiven član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije, katerega 50-letnico praznujemo letos. Bil je predsednik našega društva v letih od 1982 do 1985, dolgoletni član izvršnega odbora društva ter uredniškega odbora revije *Vakuumist*. O zelo visokem mednarodnem ugledu profesorja Antona Zalarja nam pričajo podatki, da je bil v letih od 1986 do 1988 predsednik Zveze društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije – JUVAK, od leta 1986 do 1992 pa je bil član Izvršilnega odbora Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in uporabe (IUVSTA). Prof. Zalar je bil tudi član ameriškega vakuumskega društva AVS in član uredniškega odbora revije *Informacije MIDE*M. Od leta 1990 do 1994 je bil izvoljen za poslanca Mestne skupščine Ljubljana za raziskovalno področje.

Prof. Zalar je sodeloval v številnih odborih domačih in tujih mednarodnih konferenc. Od leta 1973 je sodeloval pri izvedbi Jugoslovanskih vakuumskih kongresov v organizaciji JUVAK. Bil je predsednik četrte združene vakuumske konference Jugoslavije, Avstrije in Madžarske, ki je bila od 20. do 23. 9. 1988 v Portorožu. V letu 1990 je bil član znanstvenega odbora 2. evropske vakuumske konference, ki je bila od 21. do 26. 5. 1990 v Trstu, enaka funkcija pa mu je bila zaupana tudi pri organizaciji 3. evropske vakuumske konference, ki je bila združena s 5. vakuumsko konferenco Avstrije, Madžarske in Jugoslavije na Dunaju od 23. do 27. 9. 1991. Pri štirih Združenih vakuumskih konferencah Avstrije, Madžarske, Hrvaške in Slovenije je prof. Zalar sodeloval tudi v mednarodnih programskih komitejih. Prof. Zalar je bil od 1988 do 1995 stalni član mednarodnega svetovalnega odbora Evropske konference o uporabni analizi površin in faznih mej (ECASIA), od leta 1995 dalje pa član Upravnega odbora te konference, ki v Evropi poteka vsaki dve leti. V Sloveniji je prof. Zalar od leta

1997 sodeloval v mednarodnem programskem komiteju konference MIDEM, ki je namenjena strokovnjakom s področja mikroelektronike. Pri Mednarodni organizaciji za standardizacijo je bil prof. Zalar od leta 1992 član Komiteja ISO/TC 201, *Surface Chemical Analysis*, kjer je tudi zastopal Urad za standardizacijo in meroslovje, Slovenije. V letu 1992 je opravljal povezavo med navedenim komitejem ISO in Mednarodno zvezo za vakuumsko znanost, tehniko in uporabe (IUVSTA), in sicer preko Povezovalnega komiteja IUVSTA, katerega predsednik je bil. Prof. Zalar je opravljal tudi recenzijska dela za dve najpomembnejši mednarodni reviji za področje tankih plasti in površin: *Thin Solid Films* in *Surface and Interface Analysis*.

Pokojni prof. Anton Zalar je bil tudi veliki ljubitelj Slovenije in slovenskega jezika, še posebno si je prizadeval za kvalitetno izrazoslovje na svojem raziskovalnem področju.

Sodelavci pokojnega Antona Zalarja se ga bomo spominjali predvsem po njegovi natančnosti, doslednosti oziroma pedantnosti, to je lastnostih, za katere danes velikokrat ni več ne prostora in ne časa. Ravno tako je pokojnega Toneta odlikovala pokončna drža, trma in vztrajnost. Imel je vedno tudi pogum, da je naredil korak dlje v neznano kot drugi. Bil je rahločuten in pravičen človek, ki je znal prisluhniti človekovim težavam in stiskam in mu, če se je le dalo, tudi pomagal. Pokojni Tone je bil med sodelavci, znanci in prijatelji poznan tudi po svoji sproščenosti, gostoljubnosti in prijetnem vzdušju v družbi. Zelo rad se je po delovnih obveznostih srečal s sodelavci in prijatelji in običajno na teh srečanjih ostal do zadnjega.

Institut "Jožef Stefan", Naravoslovnotehniška Fakulteta Univerze v Ljubljani, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije in celotno slovensko naravoslovje so s smrtjo profesorja Antona Zalarja izgubili izrednega raziskovalca, uspešnega visokošolskega učitelja, aktivnega člana ter mednarodno visoko priznanega strokovnjaka, ki je v spominu slovenskega naravoslovja pustil trajno in vidno sled.

doc. dr. Janez Kovač,
Institut "Jožef Stefan"

KRATKA PREDSTAVITEV RAZISKOVALNE POTI PROF. DR. ANTONA ZALARJA

Ob smrti prof. Zalarja je prav, da se sprehodimo po njegovi raziskovalni poti. Na njej sem ga spremljal zadnjih dvajset let, zato bom predstavil njegovo delo iz tega obdobja. Seveda tudi ta predstavitev ne bo popolna – poudarek bo na tistih raziskavah, pri katerih sem tudi sam sodeloval.

Prof. Zalar se je zaposlil na takratnem Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) daljnega leta 1969. Odločilno v znanstveni karieri prof. Zalarja je bilo leto 1977. Tega leta so na IEVT postavili spektrometer Augerjevih elektronov (AES) in naredili prve preiskave površin trdnih snovi. Pobudnik in organizator tega nakupa je bil dr. Evgen Kansky, ki je bil na IEVT vodja Oddelka za tehnologijo vakuumskih materialov in tankih plasti.

Prof. Zalar se je za delo na področju AES-analize površin usposobil že nekaj let pred tem, in sicer na Max-Planck-Institut für Metallforschung (MPI) v Stuttgartu. Njegov prvi obisk na tem inštitutu, v laboratoriju prof. Hofmanna, sega v leto 1973. V tujini pridobljeno znanje mu je omogočilo, da je naredil prve uspešne AES-analize na novem spektrometru takoj po njegovi postavitvi. Že v tistem času se je specializiral za profilno analizo tankih plasti in kasneje na tem področju v svetovnem merilu dosegel zavidljive uspehe. S takšno analizo dobimo podatke o višini vrhov posameznih elementov v spektrih Augerjevih elektronov v odvisnosti od časa ionskega jedkanja površine vzorca, to je procesa, pri katerem s površine kontrolirano odstranjujemo plast za plastjo. Na ta način dobimo porazdelitev koncentracije elementov v odvisnosti od globine (debeline) analizirane plasti. Zato je potrebna pretvorba izmerjenih podatkov z uporabo

standardov. Za ugotovitev dejanskega koncentracijskega profila je treba upoštevati več fizikalnih vplivov, ki povzročijo njegovo popačenje. Globinski profil se popači zaradi spremembe topografije in spremembe analizirane površine, ki jo povzroči ionsko jedkanje. Na popačenje globinskega profila vpliva tudi izstopna globina Augerjevih elektronov, povratno sipanje primarnih elektronov in ionsko mešanje. Vsi naštetih vplivi povzročijo navidezno razširitev merjenega profila, ki se kaže v razširjenih faznih mejah večplastnih struktur. Merilo za natančnost izmerjenega koncentracijskega profila je globinska ločljivost. Manjša kot je, bolj kvalitetne rezultate dobimo. Globinsko ločljivost profilnih diagramov lahko znatno izboljšamo z optimalno izbiro analiznih parametrov. Na področju profilne analize se je prof. Zalar najprej osredinil na to, kako na globinsko ločljivost vpliva hrapavost površine. O teh raziskavah je poročal v članku *"Depth resolution and surface roughness effects in sputter profiling of NiCr multilayer sandwich samples using Auger electron spectroscopy"*, ki je bil objavljen leta 1977 v reviji *Thin Solid Films*. V znanstveni literaturi je bil citiran 83-krat.

Te raziskave so bile osnova za eno njegovih najpomembnejših izboljšav na tem področju. Ugotovil je, da se globinska ločljivost bistveno izboljša, če se vzorec med meritvijo vrti. V tem primeru ionski curek, ki pada poševno, na vzorec "spolira" površino



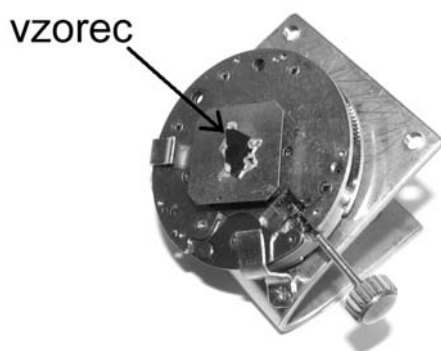
Prof. Zalar s sodelavci IEVT-ja na novoletnem praznovanju leta 1978 (z leve proti desni so: Anton Zalar, Stane Šurk, Jože Gasperič, Ruža Bolte in Franc Brečelj)



Prof. Anton Zalar (desno) in njegov gost, prof. José L. De Segovia (levo), ki je leta 1991 v funkciji predsednika Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in uporabe (IUVSTA) obiskal Slovenijo

IZBOLJŠAVA GLOBINSKE LOČLJIVOSTI PRI PROFILNI ANALIZI Z AES

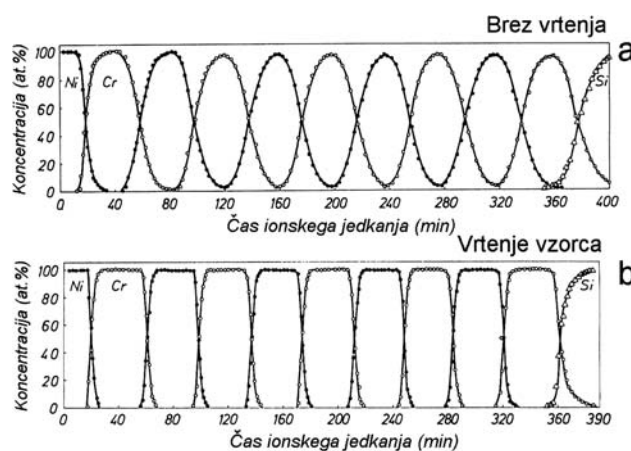
Prof. Zalar je velik del svoje znanstvene aktivnosti posvetil izboljšanju globinske ločljivosti pri profilni analizi z AES, XPS in SIMS. Profilna analiza je metoda, pri kateri analiziramo porazdelitev elementov od površine proti notranjosti materiala v zelo tankih plasteh in večplastnih strukturah. To izvedemo tako, da z ionskim jedkanjem kontrolirano odstranjujemo tanke plasti s površine vzorca. Zaradi interakcije ionskega curka z gladko površino vzorca, ki pa ima lahko nehomogeno sestavo in strukturo ter vgrajene linijske in točkovne napake, se med ionskim jedkanjem poveča hrapavost površine in spremeni kotna porazdelitev mikroploskev. Da bi zmanjšal nastanek hrapavosti, je prof. Zalar leta 1984 uvedel rotacijo vzorca. Zaradi ionskega obstreljevanja površine pri različnih kotih med vrtenjem



Slika 1: Urni mehanizem, ki ga je prof. Zalar leta 1984 prvič uporabil v spektrometru Augerjevih elektronov na IEVT, da je dosegel vrtenje vzorca med profilno analizo in pri tem opazil veliko izboljšanje globinske ločljivosti. To odkritje je bistveno spremenilo nadaljnjo uporabo metode profilne analize. Kasneje je bil urni mehanizem nadomeščen s profesionalnim mehanizmom za rotacijo vzorca, metoda pa je bila zaščitena pod imenom "Zalar rotation". Prof. Zalar je opisal razvoj te metode v članku Trideset let spektroskopije Augerjevih elektronov v Sloveniji, Vakuumist, letnik 27, št. 1–2, str. 4–13.

enakomerno in iz vseh strani. O tem kako lahko z rotacijo vzorca izboljšamo globinsko ločljivost, je poročal v članku z naslovom: *"Improved depth resolution by sample rotation during Auger electron spectroscopy depth profiling"*, ki je bil objavljen v reviji Thin Solid Films leta 1985. Ta članek je bil doslej citiran 168-krat.

Postopek profilne analize med vrtenjem vzorca je prof. Zalar skupaj s sodelavcem Bogdanom Podgornikom patentno zaščitil. Ameriško podjetje Physical Electronics Ind., ki je vodilni proizvajalec naprav za površinsko analizo, je odkupilo ekskluzivno pravico za uporabo nove analizne tehnike in jo zaščitilo na ameriškem področju z oznako "Zalar™ Rotation".



Slika 2: Profilna AES-diagrama večplastne strukture Ni/Cr, ki ju je prof. Zalar posnel leta 1984 in ki kažeta razliko med profilno analizo vzorca brez vrtenja (a) in z vrtenjem (b). Izmerjene notranje fazne meje so na profilnem diagramu v primeru stacionarnega vzorca bistveno širše (a) kot v primeru, če se vzorec vrti (b). Ti rezultati so bili objavljeni v zelo odmevnem članku *"Improved depth resolution by sample rotation during Auger electron spectroscopy depth profiling"*, ki je bil objavljen v reviji Thin Solid Films leta 1985, št. 124, str. 223–230.

vzorca se prepreči nastanek hrapavosti in se zmanjša kotna odvisnost koeficienta razprševanja, kar izboljša globinsko ločljivost. Izboljšava globinske ločljivosti se kaže v ostrih faznih mejah pri analizi tankih večplastnih struktur, kar nadalje omogoča študij pojavov na notranjih faznih mejah, kot so kemijske reakcije, transportni mehanizmi, nastanek novih faz itd. Ti pojavi so zelo pomembni na področju mikroelektronike, pri tehnologiji priprav zaščitnih prevlek in drugih tankoplastnih struktur.

doc. dr. Janez Kovač
Institut "Jožef Stefan"

AES-analizo. Pri teh meritvah pa so za kalibracijo hitrosti jedkanja z ionsko puško in za študij osnovnih procesov, ki potekajo med profilno analizo, potrebovali tanke plasti niklja in kroma z znano debelino. Za te potrebe so si konec sedemdesetih let z naprevanjem naredili prve večplastne strukture na osnovi Ni in Cr. Ugotovili so, da so notranje fazne meje Ni/Cr in Cr/Ni v večplastni strukturi termično stabilne in da se koeficienta ionskega jedkanja obeh kovin bistveno ne razlikujeta. Ugotovili so tudi, da so fazne meje v večplastni strukturi Ni/Cr najbolj ostre, če so nanese na naprševanjem pri nizki temperaturi.

Prve takšne večplastne strukture so bile narejene v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu "Jožef Stefan". Naredil jih je prof. Boris Navinšek skupaj z Antonom Žabkarjem, univ. dipl. inž. Profilne AES-analize takšne strukture so med strokovnjaki v svetu vzbudile precej pozornosti. Kasneje je dr. Joseph Fine iz National Bureau of Standards (NBS), Washington, za standardni referenčni material izbral prav večplastno strukturo Ni/Cr (SRM 2135). Standarde smo naredili v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu "Jožef Stefan". Kasneje je večplastno strukturo Ni/Cr privzela kot standardni referenčni material tudi Mednarodna organizacija za standardizacijo (ISO). Danes ga proizvajajo v ameriškem podjetju Geller Micro Analytical.

S področja standardnih referenčnih materialov moram omeniti še en njegov uspeh. Z ameriškimi podjetjem Physical Electronics Ind. se je dogovoril, da za njihovo interno uporabo izdelamo in karakteriziramo standard v obliki večplastne strukture Ni/Cr/Cr₂O₃/Ni/Cr na poliranih silicijevih rezinah. Ta večplastna struktura, ki smo jo naredili v Odseku za tanke



Prof. Zalar (prvi z desne), prof. Monika Jenko (v sredini) in mag. Andrej Pregelj (prvi z leve) na sestanku Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in uporabo (IVUSTA) leta 1992 v Haagu. Na tem sestanku je bilo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije sprejeto v mednarodno zvezo IVUSTA.

plasti in površine, se v omenjenem podjetju še danes uporablja kot interni standard.

Leta 1992 je prof. Zalar organiziral medlaboratorijsko primerjavo rezultatov merjenja globinske ločljivosti pri profilni analizi AES, XPS in SIMS. Večplastne strukture na osnovi Ni/Cr, ki smo jih naredili v našem laboratoriju, so analizirali na Max-Planck-Institutu für Metallforschung (Stuttgart, Nemčija), Department des Materiaux (Lausanne, Švica), Chemical Physics Department, Hughes Research Labs (Malibu, ZDA) in na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani. Prof. Zalarja lahko torej upravičeno štejejo za pionirja tudi na področju standardizacije metod profilne analize.

V znanstvenih publikacijah na temo profilne analize večplastnih struktur je obravnaval različne probleme, ki vplivajo na njeno natančnost oz. zanesljivost. Tako je npr. skupaj s sodelavci ugotovil, da je globinska ločljivost večja, če je pri analizi vzorcev Ni/Cr namesto ionov Ar⁺ uporabil ione Xe⁺. Pojav so razložili z manjšo debelino plasti mešanja atomov in manjšo hrapavostjo zaradi ionskega jedkanja. Ugotovili so tudi, da je za natančno analizo potrebna dobra električna prevodnost vzorca. Njihova naslednja ugotovitev je bila, da se natančnost profilne analize izboljša, če se vzorec intenzivno hladi. Tako se zmanjšajo difuzijski procesi na analiziranem mestu, ki ju povzročita elektronski in ionski curek. Njihove sistematične raziskave so tudi pokazale, da je pri majhnih vpadnih kotih ionov priporočljivo uporabljati ionske curke z nižjo energijo, od 0,5 keV do 1,0 keV. Pri večjih vpadnih kotih ionov (poševni vpad ionov pri kotih nad 60°) pa se zmanjša vpliv ionskega curka na topografijo površine vzorca, obenem se zmanjša tudi debelina plasti, ki nastane z mešanjem atomov v smeri, pravokotni na površino vzorca. Energija ionov je zato lahko višja, npr. od 5 keV do 10 keV, ker s tem povečamo hitrost ionskega jedkanja, ki je med obstreljevanjem vzorcev z nizkoenergijskimi ioni pri



Prof. Anton Zalar (sedi v sredini) skupaj s sodelavci Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko – posnetek je iz leta 1995



Prof. Anton Zalar (prvi z desne) in člani njegove programske skupine "Tankoplastne tehnologije in plazemsko inženirstvo površin" na podelitvi priznanja najboljšim programskim skupinam v letu 2006, ki jih je podelila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije

velikih vpadnih kotih razmeroma majhna. Optimalne parametre za globinsko profilno analizo pa je treba ugotoviti za vsak material posebej. Zanimiva je bila tudi ugotovitev, da je za hrapave vzorce smiselno izbrati vpadni kot ionov blizu 0° , ker je s tem zmanjšana možnost senčenja posameznih mikroploskev proti ionskemu curku, zaradi česar se take mikroploskve med profilno analizo ne jedkajo, kar močno poslabša globinsko ločljivost. Skupaj s sodelavci je preučeval tudi pojav brazdenja (*ripping*) površine med globinsko profilno analizo. Ugotovili so, da se v ogljikovi plasti med ionskim jedkanjem pojavijo brazde z modulacijsko periodo 20–30 nm in amplitudo nekaj nanometrov. Opazili so jih le, če se vzorec med analizo ni vrtel in če je bil vpadni kot ionov večji od 49° . Če pa so vzorec med analizo vrteli, brazdenja niso opazili.

Tehniko profilne analize je prof. Zalar skupaj s sodelavci uspešno uporabil tudi za študij termične in strukturne stabilnosti večplastnih struktur med toplotno obdelavo in ionskim obstreljevanjem. Zanimalo ga je, katere spojine nastajajo pri izbrani temperaturi pregrevanja oz. hitrosti segrevanja, kakšna je kinetika nastajanja različnih spojin, kateri atomski transportni mehanizmi so operativni med nastajanjem spojin, kako hitro difundirajo različni atomi in kakšno je zaporedje nastajanja posameznih faz. Vse te informacije smo dobili iz profilnih diagramov AES, XPS, RBS, SIMS, rentgenskih uklonskih meritev, meritev z diferencialno vrstično kalorimetrijo (DSC) in s posnetkov na prerezih tankoplastnih struktur s presevnim elektronskim mikroskopom. Tako smo sistematično analizirali nastajanje kovinskih silicidov v naslednjih strukturah: $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ni/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Cr/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ti/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Nb/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ta/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-W/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Co/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Al/Si}$. Podlaga je bila silicijeva rezina, kovinsko



Prof. Zalar v družbi s stanovskimi kolegi na znanstvenem sestanku slovensko-hrvaških vakuumistov na Brdu pri Kranju leta 2001. Z leve proti desni: Borut Praček, univ. dipl. inž., dr. Jože Gasperič, prof. Vida Žigman, prof. Anton Zalar, dr. Peter Panjan in dr. Bojan Jenko.

plast in plast amorfne silicija pa smo pripravili z naprševanjem pri temperaturi podlag okrog 100°C . Na takšni strukturi smo lahko hkrati primerjali kinetiko nastajanja kovinskih silicidov na meji silicijev monokristal/kovina in na meji kovina/amorfni silicij. Predmet raziskav je bil tudi študij kinetike nastajanja nikljevih aluminidov in karbidov volframa in tantalata.

Za različne preiskave sem za prof. Zalarja v zadnjih dvajsetih letih izdelal več sto najrazličnejših tankoplastnih struktur. To so bile dvo- ali večplastne strukture tipa kovina/kovina, kovina/oksid in kovina/polprevodnik. Najino strokovno sodelovanje je bilo



Prof. Zalar v družbi z dr. Seibtom, s katerim sta odlično sodelovala in bila dobra prijatelja. Posnetek je iz leta 1990.

izjemno plodno. Skupaj sva v zadnjih dvajsetih letih objavila kar 54 znanstvenih publikacij v uglednih mednarodnih revijah: 19 publikacij v reviji *Vacuum*, 15 v *Thin Solid Films*, 7 v *Surface and Interface Analysis*, 3 v *Journal of Applied Physics*, 2 v *Surface and Coatings Technology* in 2 v reviji *Journal of Vacuum Science and Technology A*. Večina raziskav v teh znanstvenih publikacijah (33) je bila narejena v sodelovanju z uglednimi znanstveniki iz celega sveta. Sodelovanje z njimi je vzpostavil prof. Zalar. Njegovo najbolj intenzivno in uspešno sodelovanje je bilo s skupino prof. Siegfrieda Hofmanna (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart). Več desetletij je sodeloval tudi s profesorji Petrom Barno, Arpadom Barno in Miklósem Menyhárdom iz Research Institute for Technical Physics and Materials Science, Budimpešta. V devetdesetih letih je sodeloval z dr. Wolfgangom Seibtom iz Kernforschungszentruma Karlsruhe, Institut für Technische Physik. Uspešno je bilo tudi njegovo sodelovanje z dr. Pavlom Lejčkom (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic). V zadnjih letih je zelo uspešno sodeloval tudi s prof. J. Y. Wangom (Max-Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart). Sam je kot gostujoči znanstvenik v tujini preživel skupaj več kot tri leta in pol. Čeprav je prof. Zalar deloval v okolju in razmerah, ki so bile precej slabše od tistih, ki so jih imeli njegovi kolegi v razvitih zahodnih državah, se mu je z vztrajnim in sistematičnim raziskovalnim delom na področju profilne AES-analize uspelo prebiti v sam svetovni vrh. Uspelo mu je, da je enakovredno sodeloval z vodilnimi strokovnjaki na svojem področju.

S prof. Zalarjem sem začel sodelovati, ko je bil zaposlen še na IEVT. Po razpadu tega inštituta je skupaj s sodelavci ustanovil Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO), kjer je bil direktor. Z ustanovitvijo tega inštituta mu je uspelo združiti in ohraniti večino perspektivnega raziskovalnega potenciala bivšega IEVT-ja, ki bi se sicer porazgubil, del stroke pa bi tako propadel. V času obstoja ITPO-ja sem bil član strokovnega sveta tega inštituta. Tako sem lahko od blizu opazoval, s kakšno vnemo in energijo se je v izjemno težkih razmerah boril za obstoj tega inštituta. Stresno življenje, ki mu je bil leta izpostavljen, je zagotovo vplivalo na njegovo zdravje. Kot mi je kasneje povedal, so se prvi znaki njegove boleznij pojavili že v tistem času. Ko se je ta inštitut leta 2003 kot samostojni odsek priključil Institutu "Jožef Stefan", smo skupaj sestavili programsko sku-

pino z imenom "Tankoplastne strukture in plazemsko inženirstvo površin". Delo naše programske skupine, ki jo je v letih 2003–2008 vodil prof. Zalar, je bilo izjemno uspešno. Dokaz je priznanje, ki nam ga je leta 2006 podelila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije. Tisto leto smo bil proglašeni za eno od najboljših raziskovalnih skupin na področju tehniških ved.

Lastnosti, ki so krasile prof. Zalarja kot raziskovalca, so bile odgovornost, natančnost, zanesljivost, korektnost in delavnost. Vse kar je obljubil, je vedno naredil v dogovorjenem roku in nikoli ni dal iz rok nobene meritve ali zapisa, ki ga ni natančno pregledal in prediskutiral. Na znanstvenih in strokovnih konferencah je prisostvoval večini predavanj in vedno je veliko spraševal. Lahko bi rekli, da ni bil nikoli polovičarski človek – človek, ki bi šel pri svojem delu po liniji najmanjšega odpora. Tudi ko je že bil hudo bolan, ni popustil. Obveznosti, ki jih je imel kot vodja odseka, kot redni profesor in kot mentor, je z vso vestnostjo opravljal, vse dokler ga ni bolezen prikovala na posteljo. Zelo odgovoren in vesten odnos je imel tudi do Društva za vakuumsko tehniko Slovenije, zveze jugoslovanskih vakuumskih društev JUVAK in mednarodne vakuumске organizacije IVUSTA. V vseh treh organizacijah je imel pomembne funkcije. Na pobudo teh združenj je prevzel organizacijo več mednarodnih konferenc. Sledi njegovega dela najdemo predvsem na vakuumskih konferencah (svetovnih, evropskih, JVC, jugoslovanskih, slovensko-hrvaških) in na evropskih konferencah o uporabni analizi površin in faznih mej ter v programskih odborih teh konferenc. V mednarodni organizaciji za standardizacijo (ISO/TC 201) je zastopal slovenski Urad za standardizacijo in meroslovje. Veliko energije je posvetil tudi našemu časopisu *Vakuumist*, kjer je bil vsa leta, odkar izhaja, član uredniškega odbora. V *Vakuumistu* je objavil tudi več prispevkov.

Tisto, kar sem pri Tonetu kot človeku najbolj občudoval, je bila njegova preprostost. Nikoli ni deloval vzvišeno in rad se je pogovarjal z vsemi iz svojega delovnega okolja, ne glede na to, ali so bili vratarji, pomožni delavci, profesorji, direktorji ali snažilke. Bil pa je tudi izjemno družaben človek. Priložnosti za druženja so bile domače in tuje konference, pa tudi redna srečanja uredniškega odbora *Vakuumista*. Kjer je bil Tone, tam je bilo veliko smeha in veselja, zato smo bili radi v njegovi družbi.

dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"

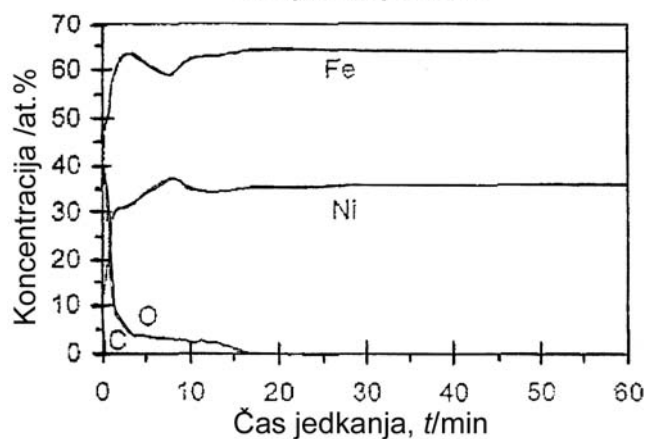
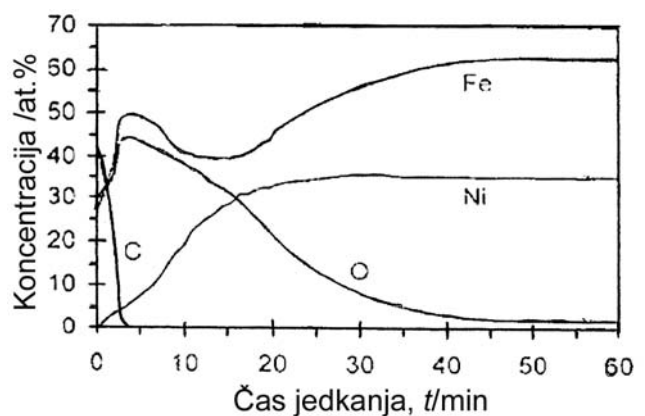
PROF. DR. ANTON ZALAR – SODELOVANJE PRI RAZISKAVAH MODIFIKACIJE TRDNIH MATERIALOV Z NERAVNOVESNO PLINSKO PLAZMO

Prof. Anton Zalar ni poznan v svetovni znanstveni javnosti le po prispevkih na področju spektroskopije Augerjevih elektronov, ampak se je v svoji bogati karieri posvetil tudi uporabi tehnik za karakterizacijo površin in tankih plasti pri razlagi sprememb v površinski plasti vzorcev, ki so posledica obdelave z neravnovesno plinsko plazmo. S tega področja je prof. Zalar skupaj s soavtorji iz Laboratorija za plazmo na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko Instituta "Jožef Stefan" objavil okoli 30 izvirnih znanstvenih člankov.

Vsak profilni diagram, ki je bil posnet v njegovem laboratoriju, je natančno preučil in razlagal na osnovi svojega poznanja procesov na površinah in v tankih plasteh ter na dolgoletnih izkušnjah pri profilni analizi. Pri tem ni šlo brez zapletov: kot odličen poznavalec tankih plasti in difuzijskih procesov je pogosto podvomil o rezultatih eksperimentov z neravnovesno plinsko plazmo. Najbolj so ga motili rezultati redukcije kovinskih oksidov z izrazito neravnovesno vodikovo plazmo pri nizki temperaturi vzorcev. Kot

izredno pošten in pedanten raziskovalec ni dovolil objave rezultatov, preden se ni osebno prepričal o eksperimentalnih parametrih. Nekatere eksperimente je bilo treba ponoviti v njegovi prisotnosti, vzorce pa je takoj po obdelavi s plazmo osebno prenesel v Augerjev spektrometer in bil navzoč tudi pri profilni analizi. Metalurgi namreč zelo dobro vedo, da so kovinski oksidi precej stabilni in kemijsko reagirajo z vodikom šele pri povišani temperaturi.

Na sliki 1 sta prikazana originalna globinska profila površinske plasti zlitine železo-nikelj pred plazemsko obdelavo in po njej. Plast železovega oksida, ki je bila na neobdelanem vzorcu, smo z vodikovo plazmo reducirali že po 20 s pri temperaturi, ki je linearno naraščala s časom od sobne temperature do 175 °C. Znano je, da je mogoče železov oksid v navadni vodikovi atmosferi reducirati šele pri temperaturah višjih od 500 °C. "Nenavadno" redukcijo oksida



Slika 1: Globinski AES-profil neobdelanega vzorca (zgoraj) in plazemsko obdelanega (spodaj)

Prof. dr. Anton Zalar – mentor mladih raziskovalcev

Prof. Anton Zalar je bil v svoji bogati pedagoški karieri mentor številnih diplomantov in doktorandov. Kot vse svoje obveznosti je tudi mentorstvo jemal skrajno resno. Doktorandom je posvetil obilo svojega časa, posebej v popoldanskih urah. Usmerjal je raziskovalno delo študentov, kritično presojal rezultate površinskih analiz vzorcev, največ časa pa je posvetil študentom pri pripravi diplomskih del in doktorskih disertacij. Znan po svoji pedantnosti se je globoko posvečal tako strokovni kot oblikovni plati diplom. Skupaj s študenti je iskal primerne slovenske besede za mednarodno uveljavljene strokovne izraze. Brezkompromisno je zahteval piljenje besedila do popolnosti, tako da so bili izdelki resnično vrhunski.

Primernost njegovega pedagoškega načina najboljše ponazarjajo znanstveni uspehi njegovih študentov. Vsakdo, ki je pripravil delo, s katerim je bil prof. Zalar zadovoljen, se je izkazal kot odličen pisec besedil, tako znanstvenih kot strokovno poljudnih. Prof. Zalar je zahteval popolnost priprave gradiva za nastope na znanstvenih srečanjih in pri zagovorih doktoratov. Vsakdo, ki je doktoriral pod mentorstvom prof. Zalarja, se je kasneje izkazal tudi kot dober predavatelj, kar se, poleg sodelovanja pri pedagoškem procesu, najbolje kaže v velikem številu vabljenih predavanj, ki jih imajo njegovi bivši študentje na različnih mednarodnih znanstvenih srečanjih.

smo pripisali vplivu nevtralnih vodikovih atomov, ki so bistveno bolj kemijsko aktivni od molekulskega vodika in omogočijo redukcijo mnogih vrst kovinskih oksidov že pri nekoliko povišani temperaturi.

S to razlago se je prof. Zalar zadovoljil, še preden pa smo poslali članek za objavo, pa ga je zmotilo še nekaj drugega: profilni diagram na obdelanem vzorcu je imel "lepotno napako": majhno koncentracijo kisika na površini vzorca, ki se je vlekla do globine več 10 nm. Povprečen raziskovalec se ob to lepoto napako ne bi spotaknil, prof. Zalar kot pedanten raziskovalec pa je želel priti stvari do dna. Sprva je trdil, da bi moral kisik ostati kvečjemu na fazni meji med korodirano plastjo in čistim materialom, saj poteka redukcija od površine v notranjost. Kasneje se je sprijaznil z eksperimentalnim dejstvom in se kot vesten razlagalec profilnih diagramov AES lotil razlage opaženega pojava. Kot večč eksperimentalist je ugotovil, da bi lahko bil pojav oksida na reduciranem vzorcu posledica sekundarne oksidacije. Vzorec smo namreč po plazemski obdelavi izpostavili zraku pred to profilno analizo. Razlaga je bila zadovoljiva, tako da je prof. Zalar odobril objavo v vrhunski specializirani reviji *Thin Solid Films* ⁽¹⁾.

Rezultat je prof. Zalarja kljub temu begal in je postavil več hipotez, od kod tako izrazita lepota

napaka. Ena od njegovih hipotez je bila, da je morebiti reducirana plast na površini porozna in zlahka oksidira takoj po izpostavi vzorca zraku, druga pa, da morebiti atomski kisik, ki nastane v plazmi zaradi disociacije molekul vodne pare, vendarle povzroči oksidacijo takoj po izklopu plazme (razmerje med parcialnim tlakom vodne pare in vodika v plazemskem reaktorju je znatno – več kot 10 %). Z vrstičnim elektronskim mikroskopom, ki je bil na voljo v njegovem laboratoriju pred desetletjem, ni bilo mogoče opaziti omembe vredno morfologijo plazemsko obdelanega vzorca, tako da se je prof. Zalar nehal obremenjevati s tovrstnimi lepotojnimi napakami, ki pa so se včasih pojavljale tudi pri drugih vzorcih.

Pojav je deset let kasneje razložil njegov doktorand doc. dr. Uroš Cvelbar. V sodelovanju z Univerzo v Louisvillu, Kentucky, ZDA, je dr. Cvelbar raziskoval vedenje železa v stiku s plazmo in z najsodobnejšo opremo ugotovil spontano rast nanostruktur na površini plazemsko obdelanih vzorcev. Ustrezen članek je bil objavljen v vrhunski specializirani reviji s področja nanoznanosti manj kot leto pred smrtjo prof. Zalarja ⁽²⁾.

¹M. Mozetič, A. Zalar, M. Drobnič, *Thin Solid Films*, **343** (1999), 101

²U. Cvelbar, Z. Chen, M. K. Sunkara, M. Mozetič, *Small*, **4** (2008), 1610

doc. dr. Miran Mozetič
Institut "Jožef Stefan"

SPOMINJANJA

Veliko je spominov, ki nas vežejo na prijatelje in sodelavce. Mnoge od njih kaj kmalu zakrije prah minljivosti, nekateri pa se nam usedejo v spomin in nas vedno znova povežejo z nekom, ki ga ni več med nami. Takšni spomini obudijo v nas podobo tega človeka – podobo živega človeka.

Čeprav te, dragi Tone, ni več med nami, te v mislih vedno znova srečujem. Vidim te na pragu delovne sobe, na koncu hodnika, kako mi že od daleč podajaš roko v pozdrav, tako kot ob vsakem srečanju. Stisk tvoje roke je vedno ustvaril občutek bližine, občutek dobrodošlosti, občutek spoštovanja, občutek domačnosti, preprostosti. Zato sem bil rad v tvoji bližini. Pa ne samo jaz, tudi mnogi drugi. Kjerkoli si se pojavil, doma ali v tujini, vedno si bil obkrožen s prijatelji. Občudoval sem te, ker si imel toliko prijateljev po vsem svetu. Danes vem, da si jih nisi pridobil samo zato, ker si bil odličen znanstvenik. Pridobil si jih, ker smo v tvoji družbi začutili pristno človeško toplino. V tebi smo našli zvestega, predanega in zanesljivega prijatelja. Danes mnogi okrog nas preračunljivo iščejo prijatelje, ki pa so za njih vredni le toliko, kolikor koristi imajo od njih. Ti nisi bil iz tega sveta. Bil si pokončen, dosleden, načelen, vendar nikoli vzvišen in nedostopen do mlajših sodelavcev ali preprostih ljudi iz tvojega delovnega okolja.

Ob vsakem srečanju s smrtjo, se vedno sprašujem, kje je meja med živim in mrtvim človekom? Kje je meja med pravim ali namišljenim svetom? Ali ni tako, da si o ljudeh okrog nas ustvarimo zgolj neko podobo, ki je le boljši ali slabši približek resničnega človeka. Naš domišljjski svet je torej poln podob živih in mrtvih ljudi, ki jih le stežka ločimo. Tako je lahko naša podoba o živem človeku manj resnična od tiste, ki jo imamo o mrtvem. Tudi zato nas živi ljudje tako pogosto razočarajo, saj naša podoba o njih ni skladna z njihovimi dejanji.

Potemtakem vse naše življenje temelji na podobah. Podobe nam dragih ljudi ostanejo zato v naši zavesti tudi potem, ko se poslovimo od njihovega zemeljskega bivanja. Tisto, kar pa po smrti bližnjega človeka pogrešamo, je njegov dotik. Dotik, ki nam pove, da je pred nami človek, resnični človek. Ta s smrtjo zagotovo odide, naša podoba o njem pa ostane nespremenjena.

Dragi Tone, ob zadnjem slovesu ti nisem podal roke. Nisem vedel, da je to najino zadnje srečanje. Nisem hotel verjeti, da se zares poslavljaš. Ko si mi nazadnje po telefonu s šibkim bolnim glasom zaše-

petal, da odhajaš za zmeraj, sem se sesul. Je bil to res zadnji klic? Je bil to res zadnji pogovor? Si ne bova več segla v roke?

Čeprav smo se za zmeraj poslovili od tvojega telesa, bomo stisk tvoje roke čutili še dolgo – mi tvoji prijatelji in tvoji domači.

dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"



Toneta sem spoznal, ko je po diplomi leta 1969 prišel na Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) v oddelek, ki ga je vodil dr. Evgen Kansky. Uradno je bil sprejet za nedoločen čas, ampak (neuradno) tudi za nedoločen kraj, saj ob prihodu ni dobil niti stola, kaj šele mize ali sobe, lahko bi rekli, da je "lebdel" na vakuumske inštitutu.

Tedaj smo bili vsi, ki smo delali z vakuumom, zelo zagnani tudi po društveni strani, da bi čim bolj uveljavili vakuumsko tehniko v Jugoslaviji. Vodili smo Jugoslovanski komite za vakuumsko tehniko (JUVAK), ki je imel zvezni (jugoslovanski) značaj, in prirejali razna posvetovanja in kongrese. Stari in mladi sodelavci (nas mlade so starejši imenovali "žutokljun-ce", čeprav smo bili "zelenci" na vakuumske področju; danes se lepo reče "mladi raziskovalci") smo se trudili, da bi kar najbolje izpolnjevali društvene naloge. Vsakega novega sodelavca smo takoj "vpregli" za delo pri JUVAKU, tako tudi Toneta. Ker je bil pripravljen sodelovati, sem ga naprosil, da mi pomaga tehnično organizirati 5. jugoslovanski vakuumski kongres v Portorožu. Ker se je izkazal zelo dobro, sva se dogovorila, da bo on vodil naslednjega, jaz mu bom pa "asistiriral". Tako je tudi bilo, in 6. kongres (1973) v Postojni je bil njegovo delo. Od tedaj dalje je dobival vse bolj odgovorne naloge in postal leta 1983 predsednik Zveze društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije (JUVAK) in tudi jugoslovanski predstavnik v Mednarodni zvezi za vakuumsko znanost, tehniko in uporabo (IUVSTA). Prav to zadnje pa mu je odprlo pot v razviti svet: stiki s tujimi znanstveniki, vabila za sodelovanje, skupni projekti, mednarodne konference itd., vse to je znal dobro uporabiti in tudi prenesti na svoje sodelavce.

dr. Jože Gasperič



Ne morem reči, da sva bila prijatelja. Sva pa bila strokovna znanca, ki sva drug drugega spoštovala. Na IEVT-ju ni bilo pravih stikov, ker sva delala v različnih oddelkih. Spoznavala sva se predvsem prek različnih aktivnosti v Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije. Tone je vedno rad povedal svoje mnenje in včasih tudi zaostрил situacijo, vendar je potem navadno tudi pomagal najti rešitev. Vedno je skušal skupne aktivnosti izboljševati – zato je opozarjal na podrobnosti tako v razvojno-raziskovalni sferi kot tudi pri promoviranju vakuumske tehnike doma in na tujem. Na neki konferenci v Španiji sva se precej bolje spoznala na skupni večerji in družabnem srečanju po njej, ko se je najin pogovor potegnil kar v jutranje ure. Odtlej sva večkrat prijateljsko poklepetala o raznih zadevah: službenih, privatnih, pa o zdravju in podobno. Tone je vlagal veliko truda v poteze, ki naj bi rešile IEVT, a žal pri tem "potapljanju" inštituta takrat ni bilo več pomoči. Mislim pa, da je bil zadovoljen in da smo lahko tudi drugi ponosni na to, da mu je uspelo obdržati pri življenju in usmerjati v prihodnost vsaj majhno skupino raziskovalcev – začasno v samostojnem inštitutu in potem v oddelku, ki je sedaj pomembna skupina Inštituta "Jožef Stefan".

mag. Andrej Pregelj
Iskra Zaščite



Anton ni prišel na sestanek hrvaških in slovenskih vakuumistov v Bohinj ... Človek, ki je bil stalnica in gonilo naših prijateljskih in strokovnih srečanj, vedno razpoložen in komunikativen, ni mogel priti. Peter Panjan in Jože Gasperič sta mi s tihim glasom govorila o njegovi borbi z zahrbtno boleznijo. To me je presenetilo – na lanskem sestanku v Balatonalmadiju sem z njim kramljajal in se dogovarjal za prihodnje delo, pri čemer nisem opazil sprememb, ki jih je Anton dobro skrival s svojim optimizmom in vitalnostjo. Novica o njegovem odhodu malo po bohinjskem sestanku me je globoklo pretresla. Človeka, s katerim sem se vrsto let srečeval ob raznih priložnostih, ki nas je s svojo energijo in prisrčnostjo opogumljal k delu in sodelovanju, vedno pripravljen na pomoč in podporo, ni bilo več med nami.

Dr. Antona Zalarja sem prvič srečal leta 1979 na 8. vakuumskem kongresu na Bledu. V oči mi je padel s svojo višino in dobrovoljnostjo. Med avtorji je bilo njegovo ime najpogostejše, njegova predavanja o spektroskopiji Augerjevih elektronov in uporabi te

metode pa so bila eden od vrhuncev vsega kongresa. Že naslednjega leta sva se srečala v Cannesu, ob francoski kuhinji in vinu pod šotori nepozabnega srečanja: 8. mednarodnega vakuumskega kongresa, na katerem je Anton predstavil rezultate o selektivnem razprševanju zlitin NiCr. Bil sem tudi član majhne delegacije iz Hrvaške, ki je potovala skupaj z veliko slovensko ekipo na 9. mednarodni vakuumski kongres v Madrid leta 1983, ob odlični organizaciji Antona in Jožeta. Materiali NiCr so bili dolgoletna tema njegovih raziskav, pri katerih je imel svetovno priznane rezultate. "Zalarjeva rotacija" je pojem, ki je bil v pregledu *"Major improvements to Auger from 1953 through 1987"* uvrščen v letu 1985 kot takrat zadnji pomemben prispevek na področju kvantitativne globinske analize tankih plasti. Večkrat sem slišal, kako je mentor njegovega doktorskega dela, slaviti prof. Siegfried Hofmann, v svojih predavanjih poudarjal vlogo Antona Zalarja pri razvoju kvantitativne Augerjeve spektroskopije. Tako je Anton Zalar zame postajal posebej resnega in uspešnega znanstvenega dela in vzor kolegalnih odnosov.

Kot eden vodilnih ljudi na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko je bil Anton Zalar ključna oseba pri razvoju in organizaciji raziskovanja na področju vakuumske znanosti in tehnike v Sloveniji, pa tudi v bivši Jugoslaviji. Z ekipo mladih in nadarjenih sodelavcev je razširil raziskovanje na področje analize površin, plazme in tankih plasti ter tam dosegel pomembne rezultate. Znanstveniki iz njegove skupine so se razvili v vodilne samostojne raziskovalce, ki so nadaljevali tradicijo odličnosti, utemeljeno na delovanju Antona Zalarja.

Sodelovanje in skupne aktivnosti so dobile poseben zagon z osamosvojitvijo naših držav in nacionalnih vakuumskih društev. Za hrvaške vakuumiste in znanstvenike je bil prav DVTS vzor dobro organizirane strokovne in društvene dejavnosti. V težkem obdobju borbe za samostojnost in teritorialno celo-



Srečanje slovensko-hrvaških raziskovalcev s področja vakuumske znanosti in tehnike, Koprivnica 2006 (z leve proti desni: Anton Zalar, Andrej Pregelj, Nikola Radić)

vitost Hrvaške so bili naši prvi in najbolj naravni mednarodni partnerji pri oživljanju znanstvene in strokovne aktivnosti prav kolegi iz Slovenije – Anton Zalar pa med najbolj uglednimi. Obe nacionalni društvi sta bili leta 1992 istočasno sprejeti kot polnopravni članici IUUVSTE. Že naslednje leto je bilo organizirano prvo srečanje vakuumistov Hrvaške in Slovenije v Zagrebu, čemur je sledil niz naših letnih srečanj z izmeničnim gostovanjem vse do današnjih dni. Malo kasneje sta bili Slovenija in Hrvaška sprejeti v krog polnopravnih organizatorjev regionalnega srečanja Joint Vacuum Conference, kjer je Slovenija prva organizirala JVC-5 na Bledu leta 1995. Anton Zalar je pri vsem tem sodeloval z vsem srcem in prispeval k strokovnemu in medčloveškemu zblizanju vakuumistov iz Slovenije in Hrvaške. Naša zadnja skupna aktivnost (skupaj z madžarskimi kolegi) je bila pobuda za skupno organizacijo ICTF-15 v Dubrovniku. Odločitev je bila sprejeta prav na Balatonu, kjer je Anton s svojimi nasveti in agilnim lobiranjem med člani IUUVSTINE sekcije za tanke plasti odločilno prispeval k odličnim ocenam in pohvalam, ki jih je prejel naš predlog. Skrbno je prikrival svoje načeto zdravje in ni kazal znamenj o slabem zdravstvenem stanju, v karkšnem se je takrat že nahajal. Izkazalo se je, da je bilo to najino srečanje zadnje – zdaj vidim, da bi ga moral precej boljše izkoristiti.

Anton Zalar je bil s svojim blagim načinom, z uglaženimi manirami in vedno pozitivnim odnosom eden od vodilnih članov in dobri duh obeh skupnosti raziskovalcev in znanstvenikov. Naši društvi nista veliki in njihovi odnosi niso na nivoju kolektiva. V obeh društvih in med njima se vsi dobro poznajo in tako se gradita sodelovanje in prijateljstvo, ki trajata desetletja. Anton Zalar je bil eden tistih ljudi, okoli katerih so se zbirale vse generacije raziskovalcev in s katerimi je nesebično delil svoje znanje in izkušnje ter jih spodbujal k delu in raziskavam. Z vsemi prijatelj in prijatelj vsem, izjemna osebnost, ki nas je vse navdihovala z znanjem in človeškostjo. Tudi sam sem se umeščal v ta krog privilegiranih, ki so lahko z Antonom ves čas kramljali o čemer koli, se šalili in računali na njegov dober nasvet in podporo. Zato njegov odhod čutim kot veliko osebno izgubo, ki jo bom težko nadomestil. Antona Zalarja, človeka in znanstvenika, bomo ohranili v trajnem spominu kot vzor, h kateremu moramo vsi stremeti.

dr. Nikola Radić
Institut Rudjer Bošković, Zagreb

Prevedel: doc. dr. Miha Čekada



Ne spomnim se, kdaj sem Antona prvič srečal. Imam pa svojo sliko, ko me je fotografiral leta 1982 med sprehodom po bližnjih hribih. Vedno sva našla čas, tako za debato o znanstvenih vprašanjih in načrtovanju skupnih projektov kot za skupno preživljanje časa, bodisi v hribih ali na nogometnem igrišču. Pomagal mi je pri nakupu vakuumskih sistemov, pa tudi pri nakupu smuči. Na začetku najinega prijateljstva naju je povezovalo zanimanje za metodološke probleme spektroskopije Augerjevih elektronov. To skupno delo je bilo zelo zanimivo, a ne posebno uspešno, saj se ta trud ni nikoli zaokrožil s skupno publikacijo.

Potem je prišlo leto 1985, veliko leto za Antona in za globinsko profilno AES-analizo. Zgodovino globinske profilne AES-analize namreč lahko razdelimo na dva dela; mejnik med njima je leto 1985. Metoda ima korenine v zgodnjih sedemdesetih letih in je hitro postala zelo popularna, saj je bila idealno orodje za študij porazdelitve koncentracije blizu površine z globinsko ločljivostjo v nanometrskem območju. Sama po sebi se je pojavila želja, da bi metodo uporabili tudi na faznih mejah, zakritih pod površino. Vendar se je izkazalo, da je globinska ločljivost na čuden način odvisna od debeline odstranjene plasti. Postavili so več teorij za razlago tega pojava, ki pa niso dale odgovora na vprašanje, kakšna je porazdelitev koncentracije vzdolž fazne meje.

Potem je Anton prišel na svojo idejo o vrtenju vzorca (A. Zalar, *Improved depth resolution by sample rotation during Auger Electron Spectroscopy depth profiling*, *Thin Solid Films* **124** (2005), 223–230), ki je odprla novo poglavje v globinski profilni AES-analizi. Brez njegovega izuma globinska profilna AES-analiza danes ne bi bila tako pogosto uporabljena tehnika. Z vrtenjem vzorca se nastanek



Prof. Zalar leta 2005 na delovnem obisku v laboratoriju dr. Menyhárd v Budimpešti (z leve proti desni: Attila Sul yok, Anton Zalar, Johan Malherbe, Miklós Menyhárd)

morfologije na površini močno zmanjša in z uporabo Zalarjeve rotacije smo lahko odstranili debele plasti, ne da bi vplivali na globinsko ločljivost. Vrtenje vzorca se je takrat že uporabljalo pri pripravi vzorcev za TEM. Árpád Barna (član naše raziskovalne skupine in dober Antonov prijatelj) je takrat že razvil napravo, ki je uporabljala vrtenje vzorca. Toda nismo se zavedali, da lahko isto tehniko uporabimo tudi za globinsko profilno AES-analizo. To poudarja pomembnost Antonovega izuma.

Naš prvi sistem za globinsko profilno AES-analizo je začel delovati leta 1990, o prvih rezultatih pa smo poročali na konferenci ECASIA '91, kjer sem trdil, da je naša globinska ločljivost boljša od njegove. Seveda mu to ni bilo všeč, toda – in to je bilo značilno zanj – "bitka" je bila končana v kratkem času, ko sva se skupaj usedla z ustrežno količino piva. In namesto zavistne konkurence se je začelo plodno sodelovanje. Objavili smo vrsto člankov, predvsem o vplivu ionskega bombardiranja na lastnosti materiala; razlike je vedno razkrila globinska profilna AES-analiza z uporabo Zalarjeve rotacije. Dodatna prednost tega sodelovanja je bila v tem, da sem se lahko поблиže seznanil z Inštitutom, ki je imel res prijateljsko okolje.

Antona bom zelo pogrešal.

dr. Miklós Menyhárd
Research Institute for Technical
Physics and Materials Science,
Budimpešta

Prevedel: doc. dr. Miha Čekada



Spoštovane kolegice in kolegi, bralci revije Vakuumist,

dovolite mi, da kot prijatelj in strokovni kolega povem v spomin prof. dr. Antonu Zalarju nekaj utrinkov iz najinega 30-letnega poznanstva. Širokemu krogu domače ter svetovne znanstvene in strokovne javnosti je znano, kakšen je bil prispevek pokojnega Toneta na področju razvoja novih metod za analizo na faznih mejah v sodobnih materialih s spektroskopijo Augerjevih elektronov. Zato moj zapis ni namenjen opisu njegovega znanstvenoraziskovalnega opusa. Poudaril bi rad tiste njegove značajske lastnosti, ki so me na mah osvojile in zblížale z njim.

Njegova posebna odlika je bila, da je znal pozorno prisluhniti sogovorniku, pa naj je šlo za strokovna ali vsakdanja, čisto človeška vprašanja. Kadar je bil v dvomih, ali je prav razumel sogovornika, je na značilen, nevsiljiv in zelo diskreten način poskusil od



Na začetku raziskovalne poti ... Z leve proti desni: dr. Bojan Držaj, vodja tedanjega Oddelka za katalizo na Kemijskem inštitutu Boris Kidrič, dr. Evgen Kansky, vodja oddelka na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT), dipl. inž. Anton Zalar, raziskovalni sodelavec na IEVT, dipl. inž. Stanko Hočevar, asistent-raziskovalec na Kemijskem inštitutu Boris Kidrič. Fotografija je nastala leta 1980 ob obisku profesorja Kenzija Tamaruja (Tokijska univerza).

njega pridobiti tiste informacije, ki bi mu omogočile na skrajno korekten, a vendar realen način povedati svoje mnenje o zadevi. Pri tem je bilo njegovo delovanje usmerjeno predvsem k temu, da je sogovornika spodbudil v tistih točkah, ki bi mu pomagale lažje prebroditi težave ali rešiti probleme. Dostikrat je to dosegel s svojim prisrčnim humorjem.

Značilno za značajsko močne ljudi, kakršen je bil Tone, je tudi to, da se znajo pošaliti na svoj račun in v krogu prijateljev kdaj pa kdaj tudi razkriti svoje hibe, vedoč, da nihče izmed njih ne bo tega izkoristil za kaj drugega kot za šalo. Čeprav se nisva videvala zelo pogosto, sva drug o drugem, tudi o zasebnem življenju, vedela skoraj vse, saj sva si na kratko vedno izmenjala informacije o "stanju duha in telesa" tako naju dveh, najinih družin, kot tudi širšega kroga družbe.

Tone je bil v sebi svoboden človek, zato je bil lahko tudi vedno pogumen v svojih dejanjih. Nikoli ni bil malenkosten, zamerljiv. Bil pa je načelen in strog, kadar je šlo za stroko in odnos do soljudi. To mu je nemalokrat povzročalo težave, ki pa jih je vztrajno in vedno korektno do ljudi razreševal in tudi razrešil.

V svojem prekratnem življenju je bil nesebičen in se je s svojo veliko slovansko dušo razdajal. Kot magnet je privlačil ljudi. V redkih trenutkih, ko smo se poveselili ob kakšnem uspešno izvedenem projektu ali ob koncu leta, ali pa na skupnem zimskem dopustovanju na Voglu, pa se je razkrila vsa njegova skoraj otroška nabritost in veselje do življenja. In vedno znova smo ob takih priložnostih v sproščenem ozračju kovali načrte za naprej.

S svojim raziskovalnim in pedagoškim delom je zapustil trdne temelje za razvoj stroke svojim mlajšim kolegom. Želim jim, da bi prof. dr. Antona Zalarja ohranili v najlepšem spominu in nadaljevali njegovo pot.

dr. Stanko Hočevar
Kemijski inštitut



Ko pomislim na Tonija Zalarja, se najprej spomnim toplega in prijateljskega razpoloženja, ki ga je ustvaril v našem laboratoriju vsakič, ko je obiskal Max-Planck-Institut für Metallforschung v Stuttgartu. Nato pomislim na dolge ure diskusij o načrtovanju raziskav, o rezultatih in idejah za naslednje konferenčne prispevke in članke. Kakršen koli je že bil sklep, Toni je vedno našel primerno zadnjo besedo, poudaril pomembnost sedanjega trenutka in končal s kakšno šaljivo pripombo. Ko smo na primer imeli težave s ponovljivostjo rezultatov, je predlagal, da objavimo članek o "neponovljivih rezultatih". Pogosto je v moji pisarni odmevalo od najinega smeha, in ljudje so morda mislili, da se le šaliva, namesto da bi se ukvarjala z znanostjo. Toda resnica je bila drugačna in znanstveni dosežek najinega sodelovanja je bil impresiven po vseh merilih. Skupaj sva objavila kakih 38 člankov, mnoge izmed njih so kolegi velikokrat citirali.

Poznala sva se 35 let. Začelo se je z obiskom delegacije tedanjega IEVT-ja poleti 1973 pod vodstvom dr. Kanskega, Tonijevega takratnega šefa. Organiziral sem skupni seminar Max-Planck-Institut für Metallforschung-IEVT v prostorih našega inštituta in govoril o AES-rezultatih na našem novem instrumentu (proizvajalca PHI; bil je to 70. po vrsti iz te serije, dobili pa smo ga decembra 1979). S Tonijem sva intenzivno diskutirala in opazil sem, da ga je zelo zanimalo, tako da sva tisti večer govorila pozno v noč. Naslednjega jutra – dobro se spominjam – je prišel dr. Kansky k meni in rekel: "Herr Hofmann, kaj ste naredili z mojim Antonom Zalarjem. Popolnoma je navdušen nad vašim AES in si želi tako napravo tudi pri nas v Ljubljani."



Slika 1: Prof. Zalar (desno) v družbi s prof. Hofmannom (levo), ki je bil njegov mentor pri doktoratu

Kmalu nato je Toni ponovno obiskal našo skupino s štipendijo, iz tega obiska pa je izšel naš prvi ⁽¹⁾ in drugi ⁽²⁾ skupni članek. Drugi članek je postal posebno znan, saj je bil citiran več kot 100-krat. Mimogrede, drugi avtor Jürgen Erlewein je bil moj prvi doktorski študent, s katerim sta s Tonijem odlično sodelovala. Zanimivo je pripomniti, da je bila takrat analitika površin in tankih plasti še, tako rekoč, v povojih, komaj kaj je bilo znano in mnogo našega dela je bilo zares pionirskega. Članek ⁽²⁾ je bila verjetno prva objava, ki je jasno pokazala škodljiv vpliv površinske hrapavosti na globinsko ločljivost. Bil je tudi prvo delo o večplastni strukturi NiCr, ki so jo izdelali na IEVT-ju in je kasneje postala certificiran referenčni material za globinsko profilno analizo na NIST-u (National Institute of Science and Technology, ZDA).

Končno je leta 1977 Toni za IEVT lahko kupil vrstično Augerjevo mikrosondo PHI 545A. Odtlej je bil bolje opremljen od nas v Stuttgartu in leta 1978 sem preživel en mesec na IEVT-ju, kjer sem delal v njegovem laboratoriju. Čeprav je bila Slovenija takrat še del komunistične Jugoslavije, je bilo življenje v Ljubljani prijetno, hrana je bila odlična, ljudje prijazni in preživel sem res prijeten čas s Tonijem, ki me je vozil naokoli s svojo Zastavo. Odpeljala sva se do Jadranskega morja, v Portorož in v znamenito Postojnsko jamo.

Po prezgodnji smrti dr. Kanskega leta 1987 se je sodelovanje s Tonijem nadaljevalo in sledila je vrsta novih člankov. Magistriral in doktoriral je pod mojim mentorstvom, toda ideje za raziskave so prišle od njega. Najpomembnejša in najbolj spektakularna je bila njegova ideja za globinsko profilno analizo z rotacijo vzorca. Leta 1982 sem v Stuttgartu dobil nov instrument PHI 590 SAM, ki je imel dve ionski puški pod različnima kotoma za zmanjšanje efekta hrapa-



Slika 2: Posnetek z znanstvene konference ECASIA, ki je bila leta 2005 na Dunaju (z leve proti desni: J. M. Sanz, S. Hofmann, A. Zalar, L. H. Jeurgens, J. Kovač)

vosti. Toda prepričani smo bili, da bi dala rotacija vzorca precej boljši rezultat. V tistih časih ni bilo na voljo nobenega mehanizma za vrtenje nosilca za vzorce in nismo si znali predstavljati, kako bi naredili sistem za vrtenje skozi premični nosilec vzorca. Toni je imel premeteno idejo: vzel je zapestno uro, jo pritržil na nosilec vzorca, vzorec pa pričvrstil na sekundni kazalec (zato je bila pri vseh njegovih meritvah v prvih letih hitrost vrtenja 1 obrat na minuto). V svojem ključnem članku "Improved depth resolution by sample rotation during AES depth profiling" ⁽³⁾ je prvič jasno pokazal, da lahko dosežemo globinsko ločljivost, neodvisno od globine, če uporabimo vrtenje vzorca. Podjetje PHI je pokazalo zanimanje, registriralo blagovno znamko "Zalar Rotation" in opremilo vse svoje instrumente z vrtljivim nosilcem, novim motorčkom z zunanjim pogonom in nastavljivo hitrostjo vrtenja.

Seveda me je Toni vedno obiskal na domu, kadar je delal raziskave v Stuttgartu. Ko so bili moji otroci še majhni, jim nikoli ni pozabil prinesiti čokolade, staršem pa steklenico slivovke ali rdečega vina. Slednje je bilo pogosto v 1,5-litrski steklenici. Kasneje je pripomnil, da bi takšno velikost lahko uveljavili kot EU-standard.

Vesel sem bil njegovega obiska med svojim službovanjem na Japonskem (1996–1998), ko sva delala skupne načrte za prihodnje sodelovanje, ki se je začelo po moji vrnitvi leta 1999. Kmalu se nam je pridružil dr. J. Y. Wang, podoktorand kitajskega porekla, ki je danes profesor na Univerzi Guangzhou na Kitajskem.

Največkrat sva se srečala na mednarodnih konferencah, kot je ECASIA, kjer sva bila oba člana mednarodnega organizacijskega odbora. Na sliki 2 sva obkrožena s kolegi in sodelavci na posterski sekciji ECASIA-05 na Dunaju (2005). Zvečer smo šli skupaj na obisk vinske kleti "Heurigen". Na sliki 2 je Toni z ženo Barbaro, skupaj z mano in mojo ženo Uto, Pavel Lejček in njegova žena Nadja, Joachim Steffen in Jose Sanz. Vsi so bili doktorandi in podoktorandi, ki so delali z mano v Stuttgartu in skupaj smo "zapečatili" naše prihodnje sodelovanje.

Čeprav sem se formalno upokojil konec leta 2003, sem nadaljeval raziskovalno delo pri globinski profilni analizi skupaj s Tonijem. V zadnjem velikem koraku naprej sva vključila efekt povratnega sipanja v model MRI ⁽⁴⁾, kar je končno omogočilo popolni opis globinske profilne analize večplastnih struktur ⁽⁵⁾.

Zadnjič sva se srečala na konferenci ISPMA-11 v Pragi leta 2008 (*International Symposium on Physics of Materials*). Zelo sem bil vesel, da je lahko Toni, čeprav že hudo bolan, prišel skupaj z Barbaro. Imel je predavanje v sekciji Fazne meje, ki je bila posvečena



Slika 3: Prof. Hofmann na enem od obiskov v Sloveniji leta 2007

mojemu 70. rojstnemu dnevu in kjer sem bil sam uvodni govornik.

Seveda sva imela veliko novih načrtov, kot so raziskave efekta povratnega sipanja na globinsko ločljivost, vpliv vpadnega kota elektronskega curka itd., ki pa so vse bolj bledeli z vse močnejšim vplivom njegove bolezni, toda še naprej sva vzdrževala tesen stik. Med zadnjim telefonski pogovorom, kakšna dva tedna pred njegovo smrtjo, se mi je zelo čustveno zahvalil za čestitko in cvetje, ki sva mu ju z Uto poslala za 66. rojstni dan, ter mi povedal, kako dobro Barbara skrbi zanj. Dne 16. julija nas je Barbara poklicala z žalostnim sporočilom, da je Toni umrl. Pomembno poglavje v razvoju analitike površin in tankih plasti, tj. naša skupna znanstvena avantura v globinski profilni analizi, je bilo zaprto. V kratkem bo objavljen nekrolog v reviji *Surface and Interface Analysis*, na prihodnji konferenci ECASIA-09 pa bo sekcija o globinski profilni analizi posvečena spominu na profesorja Antona Zalarja.

¹S. Hofmann, A. Zalar, Correlation between electrical properties and AES concentration-depth profiles of NiCr thin films, *Thin Solid Films*, **39** (1976), 219–225

²S. Hofmann, J. Erlewein, A. Zalar, Depth resolution and surface roughness effects in AES sputter profiling of NiCr multilayer sandwich samples, *Thin Solid Films*, **43** (1977), 275–283

³A. Zalar, Improved depth resolution by sample rotation during Auger electron spectroscopy depth profiling, *Thin Solid Films*, **124** (1985), 223–230

⁴A. Zalar, J. Kovač, B. Praček, S. Hofmann, P. Panjan, AES depth profiling and interface analysis of C/Ta bilayers, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005), 2056–2062

⁵S. Hofmann, J. Y. Wang, A. Zalar, Backscattering effect in quantitative AES sputter depth profiling of multilayers, *Surf. Interface Anal.*, **39** (2007), 787–797

prof. Siegfried Hofmann
Max-Planck-Institut für Metall-
forschung

Prevedel: doc. dr. Miha Čekada

PRIMERJAVA KOROZIJSKIH LASTNOSTI RAZLIČNIH MULTIFUNKCIONALIZIRANIH POSS-PREVLEK NA ZLITINI AA 2024

Ivan Jerman, Angela Šurca Vuk, Matjaž Koželj, Boris Orel

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Dva različna sol-gel funkcionalizirana poliedrična oligomerna silseskvioksana (POSS) smo pripravili s hidrotermalno sintezo, ki ji je sledila reakcija z izooktiltrimetoksilanom, ju nanесли na aluminijevo zlitino AA 2024 in preizkusili njune antikorozijske lastnosti. Prvi POSS (U_2IO_6 POSS) je funkcionaliziran z dvema 3-(3-(3-trietoksililpropil)ureido)propilnimi in šestimi izooktilnimi skupinami, medtem ko je drugi ($U_2IO_4PF_2$ POSS) z dvema 3-(3-(3-trietoksililpropil)ureido)propilnimi, štirimi izooktilnimi in dvema perfluorooktilnimi skupinami. Prisotnost etoksililnih skupin v strukturi omogoča reakcije hidrolize in kondenzacije, ki vodijo do premreženja POSS-struktur z -Si-O-Si-vezmi in s tem do nastanka gostih in močno premreženih prevlek. Antikorozijske lastnosti obeh vrst POSS-prevlek smo preizkusili z uporabo slane komore, potenciodinamičnih polarizacijskih meritev in ciklične voltmetrije z redoks probo. Vse izvedene meritve so pokazale, da izraža POSS s perfluorooktilnimi skupinami boljše antikorozijske lastnosti, ki izhajajo iz manj urejenih in naključno sestavljenih molekulskih plasti, kar smo ugotovili z IR absorpcijsko in IR refleksijsko-absorpcijsko spektroskopijo. K izboljšanim antikorozijskim lastnostim $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek pa znatno prispevajo tudi perfluoro skupine zaradi svoje vodoodbojnosti.

Comparison of corrosion properties of various multifunctionalised POSS coatings on AA 2024 alloy

ABSTRACT

Two different sol-gel functionalised polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) were synthesised using hydrothermal synthesis followed by reaction with isooctyltrimethoxysilane, and were then tested as corrosion protective coatings for AA 2024 aluminium alloy. The first POSS structure (U_2IO_6 POSS) was functionalised with two 3-(3-(3-triethoxysilylpropyl)ureido)propyl and six isooctyl groups, while the second ($U_2IO_4PF_2$ POSS) was characterised with two 3-(3-(3-triethoxysilylpropyl)ureido)propyl, four isooctyl and two perfluorooctyl groups. The presence of ethoxy groups enabled the hydrolysis and condensation reactions leading in this way to bridging of POSS molecules with -Si-O-Si- bonds and to formation of dense and highly cross-linked coatings. The corrosion protective effect of both POSS coatings was tested using salt-spray chamber, potentiodynamic polarisation technique and cyclic voltammetry with a redox probe. All tests revealed the predominant corrosion protective effect of POSS with perfluorooctyl groups, which was ascribed to less ordered molecular layers as revealed from IR absorbance and IR reflection-absorption measurements. The presence of perfluoro groups also had a highly decisive role in improved corrosion protective effect of $U_2IO_4PF_2$ POSS coatings due to their hydrophobicity.

1 UVOD

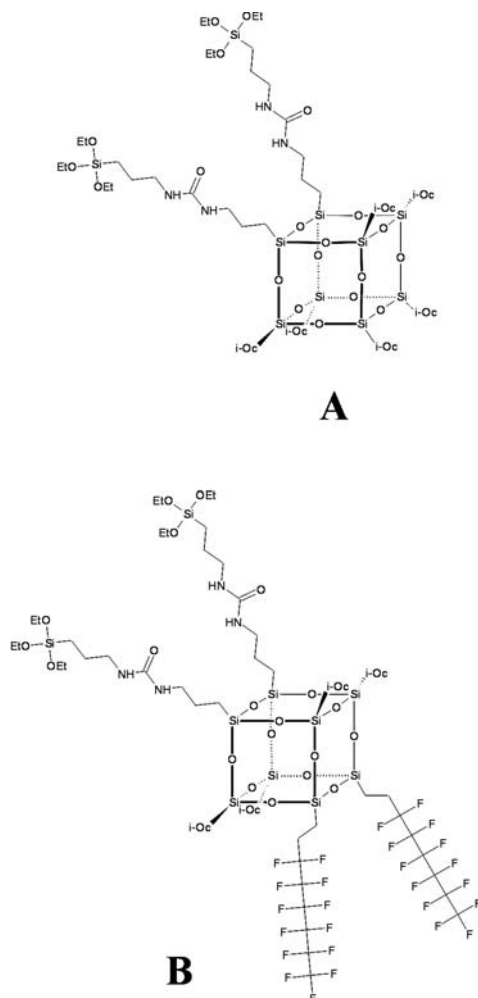
Po prepovedi uporabe kromovih (VI) spojin za pripravo antikorozijskih prevlek so začele potekati v svetu intenzivne raziskave z namenom poiskati nadomestne prevleke z ustreznimi lastnostmi ⁽¹⁻⁴⁾. Ena od možnosti je tudi priprava sol-gel prevlek, katerih lastnosti lahko uravnavamo že pri sintezi na molekulskem

nivoju in njihovem nanosu ⁽⁵⁾. Za pripravo antikorozijskih sol-gel prevlek se najbolj obnesejo nestrupeni alkoksililani. Za sol-gel proces silanov so značilne alkoksililne (metoksi, etoksi ...) skupine, ki so izpostavljene hidrolizi po dodatku vode in katalizatorja, pri čemer nastanejo silanolne skupine (-Si-OR + H₂O → -Si-OH + R-OH). Te sodelujejo pri reakcijah kondenzacije (-Si-OH + HO-Si- → -Si-O-Si- + H₂O), to je pri nastajanju siloksanjskih vezi in – odvisno od reakcijskih pogojev – pri tvorbi goste in neprepustne tridimenzionalne mreže, želene s stališča antikorozijskih prevlek ⁽⁶⁾, poskrbijo pa tudi za kovalentno vezavo silanolnih skupin na kovino.

Številni alkoksidni prekurzorji ⁽⁷⁾, substituirani z različnimi funkcionalnimi skupinami ^(8,9), in njihove mešanice ⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ so že bili raziskovani s stališča priprave antikorozijskih prevlek za različne kovine in zlitine. V primeru aluminijeve zlitine AA 2024 so najboljše rezultate dosegli s prekurzorji 1,2-bis(trietoksisilil)etan (BTSE) ⁽¹⁵⁾, bis-[3-(trietoksisilil)propil]tetrasulfid (BTESPT) ^(8,9) in (bis[(trietoksisilil)propilureidopropil]-zaključen-poli(dimetilsiloksan) 1000 (PDMSU) ⁽¹⁶⁾. Skupna lastnost teh sol-gel prekurzorjev je prisotnost trietoksisililnih skupin na obeh straneh molekule (*bis end-capped precursors*), kar je pomemben pogoj za pripravo močno premreženih in gostih prevlek. Omeniti velja, da spada PDMSU med organsko-anorganske hibride, ki v svoji nanokompozitni strukturi združujejo upogljivost organske in trdnost anorganske faze. Dodatno pa k dobrim antikorozijskim lastnostim PDMSU-prevlek prispevajo tudi hidrofobne verige PDMS, za katere je značilna visoka elastičnost ter oksidativna in termična stabilnost ⁽¹⁴⁾. Naše dosedanje raziskave PDMSU-prevlek ^(16,17) so pokazale, da se v prevlekah PDMS-verige deloma samouredijo (*self-assembly*) le v neposredni bližini meje med zlitino in PDMSU prevleko, medtem ko v notranjosti prevleke nastanek urejene strukture preprečuje hitro izhlapevanje etanola in hiter kondenzacijski proces.

V nasprotju z zgoraj opisanimi dvostransko (*bis end-capped*) alkoksi funkcionaliziranimi prekurzorji so za poliedrične oligomere silseskvioksane (POSS) značilne urejene strukture (*cage-like*) s stabilnim Si-O-Si-jedrom (1–3 nm), ki ga obkrožajo enake ali različne organske skupine (izooktilna, izobutilna, aminopropilna ...). Opišemo jih lahko s splošno formulo (R'-SiO_{3/2})_n (n = 6, 8, 10, 12 ...) in so navadno

pripravljani s hidrotermalno sintezo. V našem laboratoriju smo pripravili oktamerno T_8 POSS-strukturo z dvema 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnima skupinama (U_2IO_6 POSS na sliki 1A), ki je zaradi prisotnosti etoksi skupin lahko izpostavljena sol-gel procesu ⁽¹⁸⁾. Prisotnost dveh takšnih skupin v strukturi POSS daje možnost za nastanek goste tridimenzionalne mreže in zato dokaj neprepustne antikorozijske prevleke, ki se veže tudi na kovino. Glede na naše vedenje je bil to prvi poskus uporabe POSS-molekul za pripravo antikorozijskih prevlek. Rezultati so bili ohrabrujoči in so že vodili k sintezi novega POSS-prekurzorja, funkcionaliziranega s 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi in perfluorooktilnimi skupinami ($U_2IO_4PF_2$ POSS na sliki 1B) ⁽¹⁹⁾. Za slednje skupine so značilne dobre hidrofobne in oleofobne lastnosti, zato smo predpostavljali, da bodo te še dodatno izboljšale antikorozijske lastnosti pripravljenih prevlek.



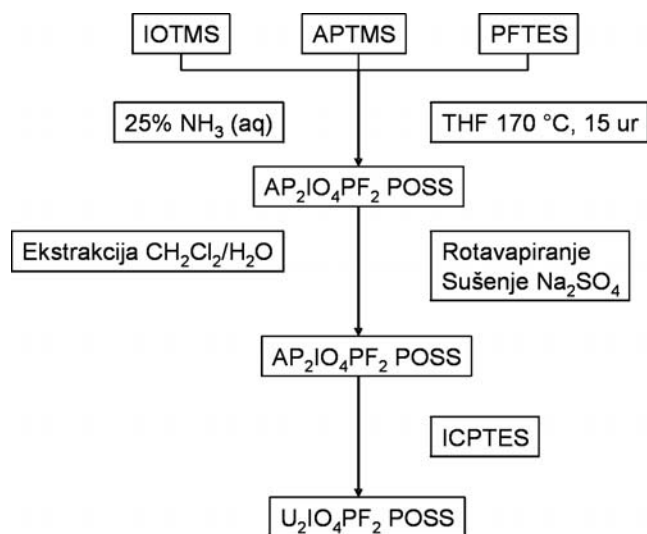
Slika 1: Strukturi poliedričnih oligomernih silseskvioksanov (POSS) sol-gel prekurzorjev: A) di-(3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propil)heksaizooktiloktasilseskioksan (U_2IO_6 POSS) in B) di-(3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propil)-di-(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooktil)tetraizooktiloktasilseskioksan ($U_2IO_4PF_2$ POSS)

V tem članku predstavljamo primerjavo antikorozijskih lastnosti obeh vrst prevlek, pripravljenih iz prekurzorskih POSS-molekul, U_2IO_6 POSS in $U_2IO_4PF_2$ POSS. IR absorbančno in IR refleksijsko-absorpcijsko (IR RA) spektroskopsko tehniko smo uporabili za spremljanje reakcij hidrolize in kondenzacije z namenom, da bi določili strukturo pripravljenih POSS-prevlek na AA 2024. Potenciodinamično elektrokemijsko tehniko in preizkušanje v slani komori smo uporabili kot klasični tehniki za določanje antikorozijskih lastnosti. Začetek točkovne korozije (*pitting corrosion*) $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek pa smo spremljali še s ciklovoltometričnimi (CV) meritvami v elektrolitu z redoks parom Cd^{2+}/Cd . Pri tej tehniki se stabilnost in neprepustnost močno premreženih prevlek izraža v začetnih zanemarljivih tokovih, pojav točkovne korozije pa povzroči sigmoidalno oblikovan tokovni odziv, ki spominja na difuzijo elektrokemijsko aktivnih zvrsti k seriji mikroelektrod ⁽²⁰⁻²³⁾. V primeru znatnih poškodb v strukturi antikorozijskih prevlek, ki odkrijejo večjo površino spodaj ležeče zlitine, pa se v CV-odzivu razvijejo jasno oblikovani tokovni vrhovi redoks para.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Sinteza POSS in priprava prevlek

Slika 2 prikazuje sintezo $U_2IO_4PF_2$ POSS. Sinteza U_2IO_6 POSS je potekala po enakih korakih ⁽¹⁸⁾, razen dodajanja 1H,1H,2H,2H-perfluorooktiltrietoksisilana (PFTES; ABCR, 95 %) na začetku postopka. Najprej smo zmešali izooktiltrimetoksisilan (IOTMS; ABCR, 97 %), 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS; ABCR, 97 %) in PFTES v tetrahidrofuranu (THF; Merck, >99 %) v molskem razmerju 4 : 2 : 2. Nato smo izvedli bazično hidrolizo z dodatkom 25-odstotnega NH_3 (aq) pri molskem razmerju silan : H_2O =



Slika 2: Sintezni postopek za pripravo $U_2IO_4PF_2$ POSS.

1 : 3. Po avtoklaviranju je NMR spekter ^{29}Si pokazal le T^3 -signale pri $-67,3$ in $-69,2$ ppm, kar je v skladu z nastankom $\text{AP}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS (2 aminopropilni, 4 izooktilne in 2 perfluorooktilni skupini). Izkoristek je bil 82-odstoten. V zadnjem koraku smo dodali ICP TES v molskem razmerju $\text{NH}_2 : \text{NCO} = 1 : 1.05$ in tako uvedli v strukturo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS trietoksasililne skupine, ki lahko sodelujejo v sol-gel reakcijah (hidroliza, kondenzacija).

Antikorozijske prevleke iz obeh vrst POSS smo pripravili iz 4-odstotnih raztopin v etanolu, hidrolizo pa smo izvedli z $0,1$ M HCl, ki smo ga dodali v molskem razmerju $\text{EtOSi} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Po končani hidrolizi (2 h) smo nanесли prevleke na podlage iz AA 2024-T3 (AlCu, Domžale), katerih sestava, podana od proizvajalca, je 93,3 % Al, 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 4,9 % Cu, 0,3 % Mn, 0,25 % Zn, 0,15 % Ti, 0,10 % Cr. Pred nanosom smo podlage polirali z uporabo polirne paste *3M Perfect-IT III* in jih nato očistili v ultrazvočni kopeli v heksanu, acetonu, metanolu in destilirani vodi (po 15 min). Prevleke smo termično obdelali pri 120 °C (30 min).

2.2 Instrumentalne tehnike

IR absorbančne spektre prevlek, ki smo jih nanесли na silicijeve rezine, smo izmerili na spektrometru Bruker IFS 66/S. *Near Grazing Incidence Angle* (NGIA) IR refleksijsko-absorpcijske (IR RA) meritve prevlek na zlitini AA 2024 smo izvedli v posebni celici (*Specac specular reflectance accessory*) z vpadnim kotom 80° in P-polarizirano svetlobo. Več detajlov o teh meritvah smo podali v ^(16,17). Pri meritvah smo uporabljali ločljivost 4 cm^{-1} .

Elektrokemijske meritve smo izvedli na potencio-statu-galvanostatu Autolab PGSTAT30. Za potencio-dinamične meritve smo POSS-prevleke nanесли na podlage AA 2024 in jih vpeli kot delovno elektrodo v trielektrodno celico (*Flat cell K0235, Princeton Applied Research*). Kot nasprotno elektrodo smo uporabili Pt-mrežico, kot referenčno pa $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Elektrolit je bil $0,5$ M NaCl, potencial pa smo spreminjali od $-0,9$ do $-0,2$ V s hitrostjo preleta potenciala $0,5$ mV/s. Ciklovoltometrične meritve $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek in podlage iz AA 2024 smo izvedli na istem potencio-statu-galvanostatu v navadni elektrokemijski celici, napolnjeni s 120 mL 1 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -elektrolita. Nosilni elektrolit je bil $0,1$ M KCl. Redoks par Cd^{2+}/Cd smo izbrali zato, ker je njegov potencial redukcije pod korozijskim potencialom naših vzorcev ($-0,6\text{ V} < E_{\text{corr}} < -0,5\text{ V}$), zaradi česar je dober indikator za nastanek defektov na površini zaščitne prevleke (*pitting corrosion*). Preizkusne vzorce smo namakali v 1 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$ M KCl 15 dni in v določenih presledkih merili ciklo-

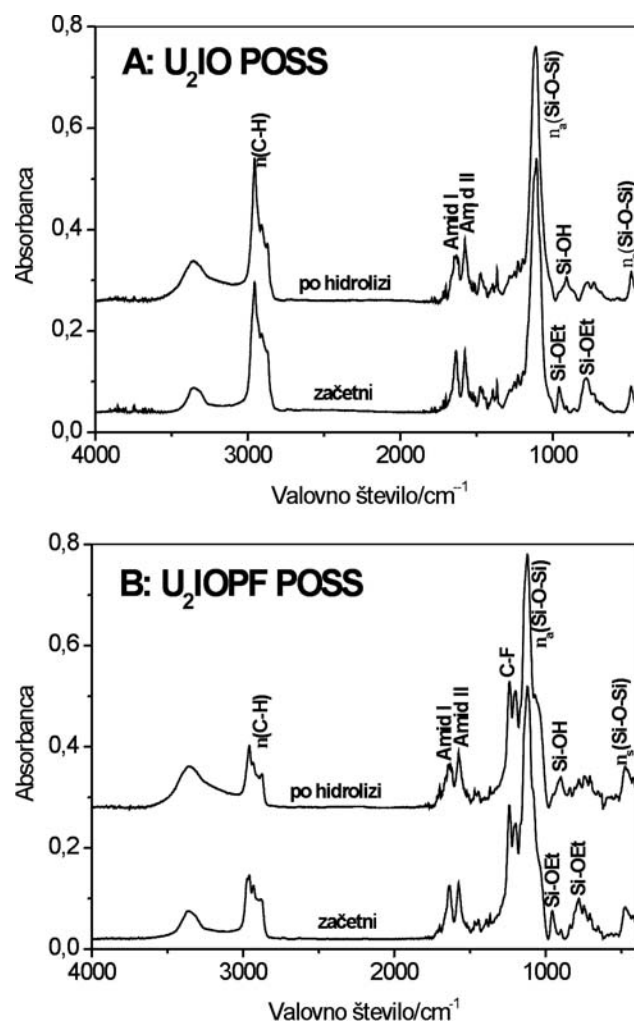
voltamogramne na enak način: vzorce smo prenesli iz čaš v elektrokemijsko celico in posneli dva zaporedna ciklovoltamograma s hitrostjo preleta potenciala 10 mV/s. Zadnje strani vzorcev in njihove robove smo zaščitili s parafinom, sprednji – izpostavljeni – del površine pa je imel dimenzijo $1,7\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}^2$.

POSS-prevleke smo za 72 h izpostavili slani komori v skladu s standardom ASTM B117 (5 % NaCl, pH = 6,5–7,2, T = $35,0 \pm 1,1$ °C) ⁽²⁴⁾.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 IR spektroskopske meritve

Strukturi U_2IO_6 in $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prekurzorjev smo analizirali z različnimi tehnikami, kot so ^{29}Si NMR, IR, masno spektroskopijo, XRD, AFM. Detajli o strukturi so objavljeni v ^(18,19). V tem članku podajamo le rezultate IR-spektroskopije, ki jasno potrjujejo strukturo POSS-prekurzorskih molekul in tvorbo gostih in neprepustnih prevlek.



Slika 3: IR absorbančni spektri U_2IO in U_2IOPF_2 POSS pred hidrolizo in po njej z $0,1$ M HCl (10 min). Prevleke smo nanесли na silicijeve rezine, ki delno prepuščajo IR-svetlobo.

Pomembna značilnost IR absorbančnih spektrov POSS-prekurzorjev (slika 3) je prisotnost močnega asimetričnega valenčnega nihanja $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ pri $1105\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ in simetrične komponente $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ pri $486\text{--}418\text{ cm}^{-1}$ (25). Sočasen pojav teh dveh trakov je značilen za prisotnost kockastih (*cube-like*) struktur v začetnem materialu. Glede na Voronkova in Lavrent'eva (26) položaj $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ -traku oligosilseskvioksanov ni močno odvisen od narave substituentov, kljub temu pa prisotnost daljših alkilnih skupin namesto vodika vodi do zniževanja frekvence od 1140 cm^{-1} do 1115 cm^{-1} . Poročali so tudi, da heksa(organilsilseskvioksani), ki vsebujejo napete obročje, premaknejo ta trak k še nižjim vrednostim (do 1057 cm^{-1}) (26). Te ugotovitve se skladajo z našimi IR-spektri, v katerih smo asimetrične $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ -trakove opazili pri 1105 cm^{-1} (U_2IO_6) in 1120 cm^{-1} ($\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$), torej premaknjene k nižjim frekvencam glede na 1140 cm^{-1} zaradi prisotnosti aminopropilnih, izooktilnih in – v primeru $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-perfluorooktilnih skupin. Poudariti moramo tudi, da je masna spektroskopija potrdila prevladujočo prisotnost kockastih struktur T_8 v obeh mešanicah produktov (18,19), ne moremo pa izključiti prisotnosti majhne količine drugih POSS-zvrsti kot so T_7 , T_9 ... Možna prisotnost odprtih silseskvioksanov, na primer $\text{T}_6(\text{OH})_2$ in $\text{T}_7(\text{OH})_3$, lahko prispeva k znižanju frekvence $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ traku, saj njune trakove lahko najdemo med 985 cm^{-1} in 1112 cm^{-1} (27-29).

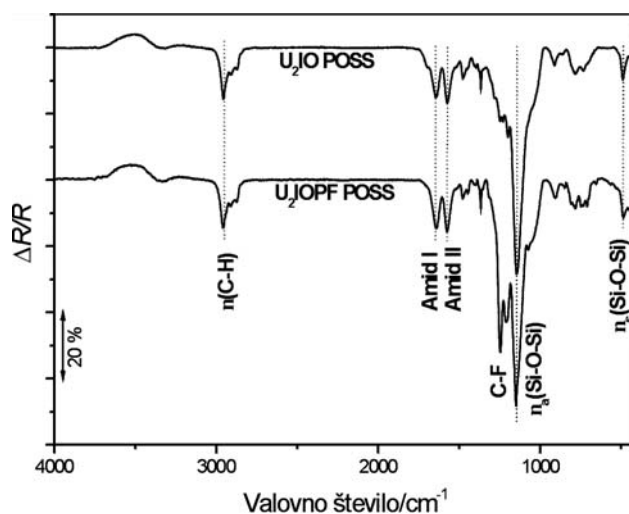
Funkcionalizacija U_2IO_6 in $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-molekul z 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi skupinami omogoča, da te molekule sodelujejo v sol-gel reakcijah, pri čemer nastane premreženje prekurzorskih POSS-molekul in posledično do nastanka goste in neprepustne prevleke, primerne za antikorozijske prevleke (6). Nastanek silanolnih (Si-OH)-skupin med hidrolizo v etanolni raztopini POSS z 0,1 M HCl lahko spremljamo v IR absorbančnih spektrih (slika 3). Začetni IR-spektri obeh vrst POSS-prekurzorjev kažejo karakteristične trakove etoksi skupin pri 957 cm^{-1} in 779 cm^{-1} , ki izginajo iz spektrov po hidrolizi, to je 10 min po dodatku kisle vode. Namesto tega se v tem spektralnem območju pojavi široko valenčno nihanje silanolnih skupin ($\nu(\text{Si-OH})$), kar kaže, da kondenzacija med silanolnimi skupinami ($-\text{Si-OH} + \text{HO-Si-} \rightarrow -\text{Si-O-Si-} + \text{H}_2\text{O}$) ni tako hitra. V primeru $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS smo opazili močno izraženo ramo pri $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ (slika 3B), ki kaže na večje sterične ovire pri kondenzaciji tega prekurzorja, pri čemer nastanejo bolj lestvičaste strukture.

Naslednja pomembna lastnost je pojav C-F-nihanj perfluorooktilnih skupin pri 1240 cm^{-1} in 1198 cm^{-1} , ki se pojavijo na račun znižanja intenzitete valenčnih $\nu(\text{C-H})$ trakov med 2800 cm^{-1} in 3000 cm^{-1} . Trakovi amida I (1635 cm^{-1}) in amida II (1576 cm^{-1}) imajo podobno intenziteto pri obeh POSS (slika 3) zaradi

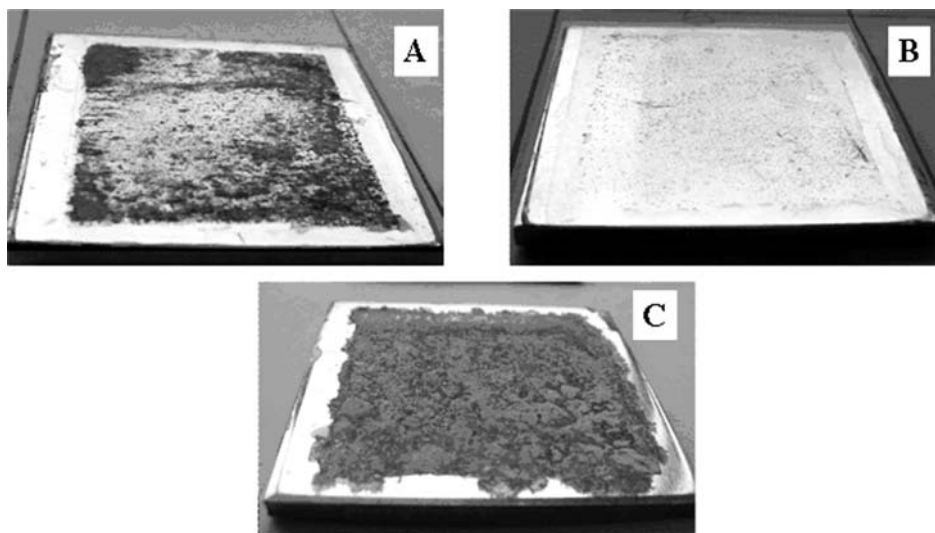
enakega molskega razmerja 3-APTMS-prekurzorja v izhodnih mešanicah. Opazimo tudi lahko, da se po 10 min hidrolize intenziteta amida I zmanjša relativno glede na amid II. Ker je trak amida I občutljiv za različne vodikove vezi, pri katerih sodelujejo karbonilne skupine, njegovo znižanje kaže na zmanjšanje števila vodikovih vezi med začetnimi fazami hidrolize. Po drugi strani pa amid II poleg medmolekulskih vodikovih vezi izraža tudi spremembe v konformaciji verig.

IR-spektre POSS-plasti, nanesenih na zlitino AA 2024 in termično obdelanih pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), smo izmerili s spektroskopsko tehniko IR RA, primerno za merjenje tankih plasti na visoko reflektirajočih podlagah. S to tehniko dobimo v spektrih longitudinalna optična (LO) nihanja (slika 4), ki so premaknjena k višjim frekvencam glede na transverzalna optična (TO) nihanja v IR absorbančnih spektrih (slika 3). Ti premiki so največji pri siloksanskih trakovih, ki se v spektrih IR RA pojavijo pri 1140 cm^{-1} (LO-nihanja), z ramo pri $1040\text{--}1072\text{ cm}^{-1}$. Večji premiki k višjim LO-frekvencam v primerjavi s PDMSU-prevlekami (16,17) kaže na bolj definirano strukturo POSS-prevlek. Razlog je v tem, da smo izhajali iz POSS-spojnin, ki so že imele urejeno siloksansko strukturo, zato intenziteta teh trakov prevlada nad tistimi, ki so tvorjeni s sol-gel reakcijami med 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi skupinami. Nasprotno pa smo pri pripravi PDMSU-prevlek (16,17) izvedli sol-gel reakcije z dodatkom kisle vode kot katalizatorja direktno v mešanici prekurzorja in topila, brez predhodne sinteze bolj urejenih siloksanskih zvrsti. Posledično so se PDMS-verige samouredile le v neposredni bližini podlage iz AA 2024.

IR RA-spektri termično obdelanih POSS-prevlek (Slika 4) so pokazali podobne $\nu(\text{C-H})$, amidne I, II in



Slika 4: IR RA-spektri U_2IO_6 in U_2IOPF_2 POSS-prevlek na AA 2024 po termični obdelavi pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h).



Slika 5: Fotografije vzorcev, izpostavljenih v slani komori za 72 h: A) U_2IO POSS, B) U_2IOPF_2 POSS in C) podlaga iz AA 2024

C-F-trakove kot IR absorbančni spektri hidroliziranih solov (slika 3), zmanjšala se je le intenziteta silanolnega traku pri 910 cm^{-1} . Prisotnost slednjega traku v IR RA-spektru pomeni, da so nekondenzirane silanolne Si-OH skupine še prisotne v POSS-prevlekah, tudi v notranjosti le-teh.

3.2 Meritve v slani komori

U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke na zlitini AA 2024, termično obdelane pri 120 °C (1 h), smo preizkušali 72 ur v slani komori po standardu ASTM B117⁽²⁴⁾. V enakih razmerah smo tretirali tudi samo zlitino AA 2024. Rezultati so jasno pokazali, da obe vrsti POSS-prevlek izboljšata antikorozijsko zaščito, vendar je boljše lastnosti izkazala $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleka. Očitno perfluorooktilne skupine močno izboljšajo hidrofobne in oleofobne lastnosti teh prevlek.

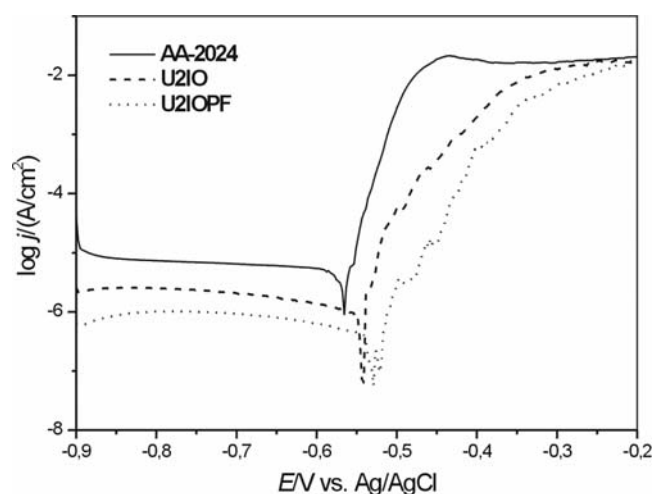
3.3 Elektrokemijske meritve

Potenciodinamične meritve U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek na zlitini AA 2024 (slika 6) potrjujejo rezultate, dobljene v slani komori (slika 5). Obe vrsti POSS-prevlek ščitita zlitino, vendar so $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke bolj učinkovite (slika 6). V katodnem delu potenciodinamične krivulje se tok zmanjša za en velikostni red v primeru U_2IO_6 POSS, za $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke pa za dva velikostna razreda. Podobne rezultate smo opazili tudi v anodnem delu, in sicer smo večje zmanjšanje anodnega toka opazili za $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke. Korozijski potencial je bil med $-0.55\text{ V} < E_{\text{corr}} < -0.5\text{ V}$ za obe vrsti POSS-prevlek, vendar se je nahajal pri bolj pozitivnih potencialih v primeru $U_2IO_4PF_2$ POSS.

Opazimo lahko, da je bilo zmanjšanje toka v potenciodinamičnih meritvah manj izraženo v primeru POSS prevlek kot za PDMSU-prevleke^(16,17). Ta rezul-

tat je presenetljiv in ga lahko deloma pripišemo manjši debelini POSS-prevlek (30–80 nm) v primerjavi s PDMSU-prevlekami (210 nm). Sol-gel prevleke se namreč vedejo kot fizične pregrade⁽⁸⁾, to je njihove zaščitne lastnosti so močno odvisne od njihove debeline in nimajo inhibicijskega učinka. Dodatni razlog lahko poiščemo v strukturi POSS-prevlek. Reakcije kondenzacije 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnih skupin so zaradi steričnih ovir otežene, zaradi česar se nekatere POSS-molekule ne vežejo čvrsto v sol-gel mrežo. Prisotnost traku Si-OH v IR RA-spektrih termično obdelanih POSS podpira zgornjo domnevo.

Glede na različen potenciodinamični odziv U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek je zanimivo, da je intenziteta silanolnega traku pri 910 cm^{-1} v IR RA praktično enaka. To kaže na podobno količino Si-OH skupin, ki so še prisotne v obeh prevlekah. Po drugi strani pa so IR RA-spektri pokazali razlike v območju



Slika 6: Potenciodinamične meritve U_2IO in U_2IOPF_2 POSS-prevlek v elektrolitu 0,5 M NaCl. Prevlake so bile nanesene na AA 2024 in termično obdelane pri 120 °C 1 h.

Si-O-Si-nihanj. Intenziteta ram pri 1072 cm^{-1} in $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ je močnejša za $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS, kar kaže na to, da so sterične ovire zaradi perfluorooktilnih skupin vplivale na nastanek krajših lestvičastih struktur, medtem ko je v primeru U_2IO_6 POSS-prevlek nastala bolj premrežena tridimenzionalna struktura. Glede na opisane razlike v strukturi obeh POSS-prevlek lahko sklepamo, da na izboljšane antikorozijske lastnosti $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek vpliva predvsem prisotnost

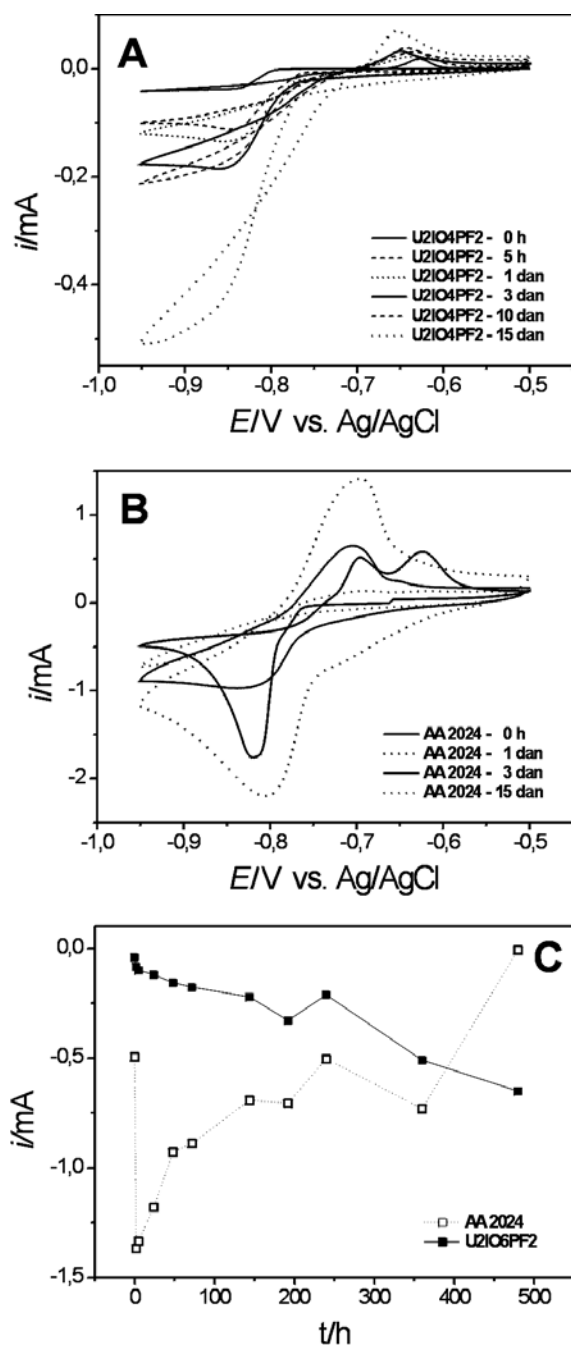
perfluorooktilnih skupin, dodatno pa tudi manj urejena struktura teh prevlek.

Tretja tehnika, ki smo jo uporabili za analizo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek, je bila ciklična voltametrika redoks para na modificirani elektrodni površini⁽²⁰⁾. Ta način je postal pomemben z naraščajočim razvojem na področju iono-selektivnih senzorjev in drugih modificiranih elektrod za specialne aplikacije kot na primer samourejene monoplasti na zlatih elektrodah⁽²²⁾. Omejeno proceduro lahko uporabimo tudi za preizkušanje stabilnosti, kot so demonstrirali s študijem degradacije silikatnih plasti na stekleni elektrodi⁽²¹⁾, ali za oceno učinkovitosti antikorozijskih prevlek⁽¹⁶⁾.

Za analizo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek smo uporabili proceduro, ki je že opisana v⁽¹⁶⁾. Kot aktivni redoks par smo uporabili Cd^{2+}/Cd , predvsem zaradi primerne standardnega redoks potenciala, to je -0.4026 V ⁽²⁰⁾, ki je nekoliko bolj negativen kot korozijski potencial POSS-prevlek v realnem elektrokemijskem sistemu. $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevleke (Slika 7A) kot tudi nezaščiteni podlago iz AA 2024 (slika 7B) smo namakali v elektrolitu $1\text{ mM Cd}(\text{NO}_3)_3$ z nosilnim elektrolitom $0,1\text{ M KCl}$ med vsem obdobjem preizkušanja. Pred elektrokemijskimi CV-meritvami smo vzorce prenesli v elektrokemijsko celico in posneli dva zaporedna ciklovoltamograma s hitrostjo preleta potenciala 10 mV/s med $-0,5$ in $-0,95\text{ V}$ napram Ag/AgCl referenčni elektrodi. Zaradi možnosti depozicije kadmija prikazujemo kot rezultat prve posnete CV-krivulje (slika 7A,B).

Rezultati so pokazali sigmoidalen CV z velikostjo toka $-0,042\text{ mA}$ pri $-0,95\text{ V}$ za začetno (prej nenamočeno) $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevleko (slika 7A). Ta prevleka torej že v začetnem stanju ($t = 0\text{ h}$) delno prepušča elektrokemijsko aktivni redoks par Cd^{2+}/Cd , kar pomeni, da so v strukturi že prisotna določena mesta defektov (*pinholes*), ki omogočajo radialno difuzijo proti njim. V tem so se POSS-prevleke razlikovale od debelejših PDMSU-prevlek, ki v začetnem stanju niso izkazovale nobenega Faradayevega toka⁽¹⁶⁾.

Že po 5 h namakanja je sigmoidalna oblika CV-krivulj prešla v CV-krivuljo z dobro izraženim katodno/anodnim tokom in s tem nakazala porast defektnih mest v strukturi $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek, pa tudi postopen prehod od radialne difuzije k planarni. Ta efekt je jasno viden na sliki 7C, ki prikazuje postopen porast absolutnih vrednosti katodnega toka pri $-0,95\text{ V}$ s časom izpostavitve elektrolitu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_3$. CV-krivulje nezaščitenega AA 2024 so bile karakterizirane z večjimi in dobro izraženimi tokovnimi vrhovi. Zmanjševanje vrednosti katodnih tokov kaže na pasivizacijo površine aluminijeve zlitine zaradi nastanka Al_2O_3 , pa tudi na nanos kadmija na površino zlitine.



Slika 7: Časovno odvisne ciklovoltametrične meritve: A) $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS in B) nezaščiteni podlaga iz AA 2024. C) Spremembe toka v odvisnosti od časa izpostavitve vzorcev elektrolitu $0,001\text{ M Cd}(\text{NO}_3)_2$ z nosilnim elektrolitom $0,1\text{ M KCl}$. Prikazane so vrednosti tokov pri $-0,95\text{ V}$ proti Ag/AgCl.

4 SKLEP

Prevleke, pripravljene iz poliedričnih oligomernih silseskvioksanov (POSS), funkcionaliziranih s sol-gel skupinami, smo preizkusili kot antikorozijsko zaščito za aluminijevo zlitino AA 2024. Primerjava dveh vrst prekursorskih POSS-molekul je pokazala, da prisotnost perfluorooktilnih skupin zaradi svojih hidrofobnih lastnosti učinkovitost antikorozijskih prevlek še poveča. V primerjavi z drugimi silanskimi prevlekami so opisane POSS-prevleke zelo učinkovite glede na svojo majhno debelino (<100 nm). Preizkusi v slani komori so potrdili obstojnost teh prevlek v vsem obdobju izpostavitve, to je 72 ur.

ZAHVALA

Delo je bilo opravljeno v okviru ARRS-programa P1-0030 in CRP-projekta 22238. Matjaž Koželj se zahvaljuje ARRS za financiranje doktorskega študija.

5 LITERATURA

- ¹R. L. Twite, G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 33 (1998), 91–100
- ²M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodríguez-Chacón, *Corr. Sci.*, 40 (1998), 1803–1819
- ³V. Palanivel, D. Zhu, W. J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.*, 47 (2003), 384–392
- ⁴S. K. Poznyak, M. L. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K. A. Yasakau, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 62 (2008), 226–235
- ⁵C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, 1990
- ⁶N. S. Sangaj, V. C. Malshe, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004), 28–39
- ⁷J. Rams, A. J. Lopez, M. D. Lopez, A. Urena, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007), 1144–1148
- ⁸D. Zhu, W. J. van Ooij, *Corr. Sci.*, 45 (2003), 2177–2197
- ⁹A. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, *Corr. Sci.*, 47 (2005), 869–881
- ¹⁰T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao, *J. Non-Cryst. Solids*, 290 (2001), 153–162
- ¹¹M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, *Corr. Sci.*, 45 (2003), 2893–2904
- ¹²A. Conde, A. Durán, J. J. de Damborenea, *Prog. Org. Coat.*, 46 (2003), 288–296
- ¹³T. L. Metroke, J. S. Gandhi, A. Apblett, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004), 231–246
- ¹⁴K. H. Wu, C. M. Chao, C. J. Yang, T. C. Chang, *Polym. Degrad. Stability*, 91 (2006), 2917–2923
- ¹⁵W. J. van Ooij, T. F. Child, *Silane Coupling Agent Treatments of Metals for Corrosion Protection*, Proceedings of Fourth International Forum and Business Development Conference on Surface Modification, Couplants and Adhesion Promoters, Adhesion and Coupling Agent Technology 97, Boston, MA, Sept 22–24, 1997; Portlane, ME, 1997
- ¹⁶M. Fir, B. Orel, A. Šurca Vuk, A. Vilčnik, R. Ješe, V. Francetič, *Langmuir*, 23 (2007), 5505–5514
- ¹⁷A. Šurca Vuk, M. Fir, R. Ješe, A. Vilčnik, B. Orel, *Prog. Org. Coat.*, 63 (2008), 123–132
- ¹⁸I. Jerman, A. Šurca Vuk, M. Koželj, B. Orel, J. Kovač, *Langmuir*, 24 (2008), 5029–5037
- ¹⁹I. Jerman, B. Orel, A. Šurca Vuk, M. Koželj, J. Kovač, poslano v objavo v *Thin Solid Films*
- ²⁰K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984), 219–230
- ²¹M. M. Collinson, H. Wang, R. Makote, A. Khramov, *J. Electroanal. Chem.*, 519 (2002) 65–71
- ²²O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir*, 11 (1995), 1329–1340
- ²³G. Che, C. R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 417 (1996), 155–161
- ²⁴Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus B117, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002
- ²⁵M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, R. Imhof, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 2817–2831
- ²⁶M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.*, 102 (1982), 199–236
- ²⁷J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965), 4313–4316
- ²⁸J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965), 4317–4324
- ²⁹B. Orel, R. Ješe, A. Vilčnik, U. Lavrenčič Štangar, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 34 (2005), 251–265
- ³⁰Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast (Ed.), CRC Press, Cleveland, 1974, D-120

MERITVE SKRAJNO MAJHNE PERMEACIJE VODIKA

Vincenc Nemanič, Bojan Zajec, Marko Žumer

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispevku je predstavljena klasična meritev permeacije plinastega vodika, to je toka atomov skozi kovinsko membrano pri znani tlačni razliki in konstantni povišani temperaturi. Nakazane so prednosti in slabosti dveh najpogostejše uporabljenih izvedb, predvsem z vidika zanesljivosti, ponovljivosti in meje detekcije. Podrobneje so predstavljene zahteve pri zasnovi merilne celice, ki poleg zasnove sistema in izbire komponent ključno določa detekcijsko mejo, do katere lahko zanesljivo merimo permeacijski tok. Opisani sta dve izvedbi celice za vpetje membrane, prva je klasična z masivnima prirobnicama, druga pa z izboljšavo, kjer smo z domiselno rešitvijo elegantno znižali prispevek ozadja za več kot dva velikostna razreda. Kot zgled je prikazana meritev permeacije vodika skozi membrano z zaporno plastjo iz TiAlN.

Measurement of extremely low hydrogen permeation

ABSTRACT

We present a permeation experiment using a classical vacuum setup where the permeation flow is reconstructed from the pressure measurement at the upstream and downstream side of a membrane at specified elevated temperatures and upstream hydrogen pressures. Two basic methods, the throughput and gas accumulation method, are compared regarding reliability, repeatability and the detection limit. Requirements for the measuring cell design and its outgassing properties are specified in details since they greatly influence the detection limit of the setup using any of both methods. A simple improvement in the cell's construction is given where the hydrogen background outgassing is reduced for more than two orders of magnitude compared to a conventional cell. The advantage of the new measuring cell is presented by results of a permeation experiment at 400 °C using a membrane coated by a highly impermeable thin film of TiAlN.

1 TEORETIČNE OSNOVE

Vodik je lahko prisoten kot dopuščena in pogosto nemoteča nečistoča v vseh kovinah. Topnost vodika pri danem tlaku p in temperaturi T se od kovine do kovine zelo razlikuje. Tako se vrednosti topnosti in difuzijskih konstant za kovine periodnega sistema raztezajo preko več redov velikosti. Nekatere kovine (M) raztapljajo vodik (H) celo nad atomskim razmerjem: $M : H = 1 : 1$, nekatere le v razmerju $M : H = 1 : 10^{-6}$. Diagrami so bili dobljeni z ekstrapolacijo eksperimentalnih podatkov, zajetih na razmeroma ozkem območju tlakov in temperatur, kjer je delež raztopljenega vodika visok in enostavno določljiv. Za kovine z nizko topnostjo vodika so te meritve pogosto izvedene na detekcijski meji instrumentalnih metod in so zato obremenjene z dokaj veliko napako. Poleg tega je mnogo objavljenih diagramov nastalo ob napačnih predpostavkah o modelu, ki naj bi opisal proces, ali pa na napačni interpretaciji merjenih količin. Tako nam ti diagrami, ki so nekakšen dokaz uspeha empirične znanosti, v območju zunaj dejanskih izmerjenih vrednosti pogosto ne omogočajo določiti niti

reda velikosti iskane vrednosti. Izboljšave merilnih metod so privedle do boljšega razumevanja procesov na mikroskopskem nivoju, kar sedaj omogoča lažjo izvedbo zahtevnih meritev ⁽¹⁾.

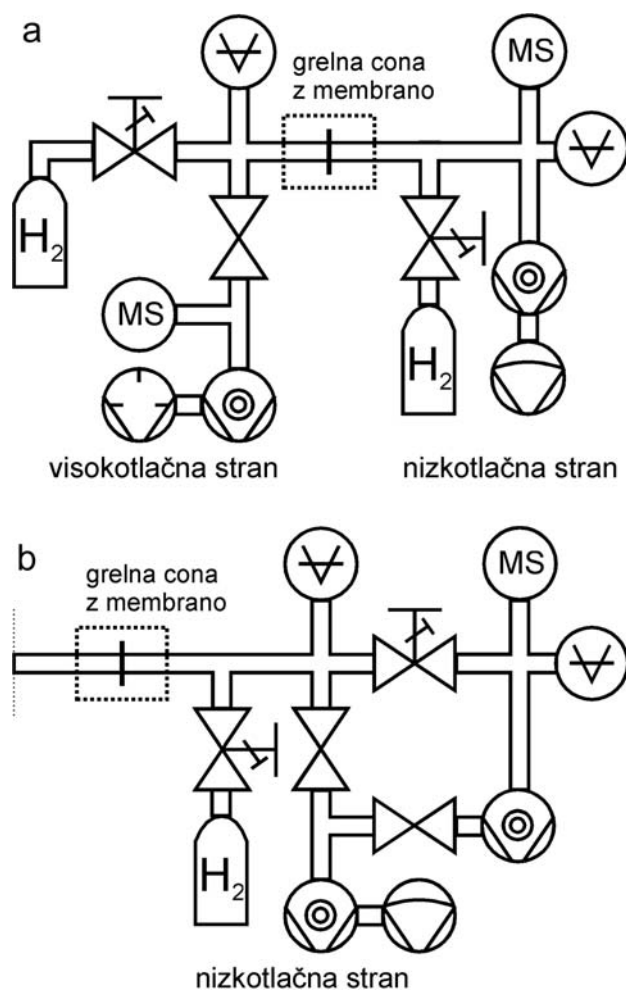
Difuzija je entropijsko gnan proces, ki poteka, dokler ni doseženo termodinamsko ravnotežje. Pri obravnavani permeaciji vodika skozi membrano se vodikovi atomi v povprečju gibljejo z mesta višje koncentracije na mesto z nižjo. Koncentracija vodika na površini membrane je določena s tlakom vodika ob njej. Če tlačne razlike ne vzdržujemo, bo sčasoma sistem dosegel termodinamsko ravnotežje, kjer bosta tlaka na obeh straneh membrane enaka, prav tako pa bo tudi koncentracija vodika vsepovsod v membrani enaka. Če pa na obeh straneh vzdržujemo različna tlaka, se sčasoma vzpostavi konstanten permeacijski tok vodikovih atomov.

Na atomski skali je gibanje atomov dobro opisano z naključnimi preskoki atomov med dovoljenimi mesti. Verjetnost za preskok narašča s temperaturo zaradi večje razpoložljive energije atoma. Topnost vodika v dani kovini lahko s temperaturo narašča ali pa pada, kar je odvisno od entalpije raztapljanja. Za enostavne pline in nekatere membrane je mogoče z eksperimentom najti izjemno dobro ujemanje z difuzijsko enačbo z robnimi pogoji, da je koncentracija na vsaki strani membrane ravnotežna s tlakom. Taki primeri so: permeacija helija skozi membrano iz kremenca ali polimera, permeacija vode skozi gumo itd. V primeru permeacije vodika skozi homogeno kovinsko membrano difuzija ni vedno najpogostejši proces. Proces permeacije ima namreč več faz: disociacijo molekule na nadtlačni strani membrane, difuzijo atomov v trdni snovi in rekombinacijo na nizkotlačni strani. Reševanje difuzijske enačbe v takem, izpopolnjenem modelu zahteva vpeljavo nelinearnih robnih pogojev, kar zahteva numerični izračun poteka ⁽²⁾. V limiti nizkih tlakov pa hitrost permeacije določajo samo še reakcije na površinah, medtem ko je difuzija skozi membrano hitra v primerjavi z njimi in posledično ni koncentracijskih gradientov. Permeacijo lahko v takem primeru zadovoljivo napovemo z analitično rešljivimi enačbami, torej brez uporabe parcialne difuzijske enačbe. Teoretične osnove za razumevanje procesa permeacije vodika skozi kovinsko membrano so v literaturi dobro obdelane za velik razpon tlakov ⁽³⁾. Priprava in opis naprave, ki omogoča meritve natančnih podatkov in interpretacijo, pa sta podani skromno. To je po eni strani razumljivo, saj velja, da če je naprava sestavljena iz izbranih komponent po tehtnem razmisleku, že omogoča izvedbo manj zahtevnih meritev. V tem prispevku se bomo omejili na meritev ekstremno nizkih vrednosti permeacije, kjer ostaja kot ključni parameter zasnova merilne celice, iz katere naj bi se sproščalo čim manj vodika.

2 ZASNOVA MERITEV PERMEACIJE

Meritev permeacijskega toka temelji na spremljanju tlaka na obeh straneh membrane. Iz prostornin obeh posod in geometrijskih parametrov membrane dobimo podatke, ki jih prevedemo v specifične enote za tok, najpogosteje število molekul $H_2/(cm^2 \cdot s)$. Velika večina literaturnih podatkov je bila dobljena na način, da se vzdržuje na nadtladni strani konstanten tlak, podtladna stran pa je evakuirana do visokega vakuumu. Ob konstantnem dotoku je tlak na podtladni strani določen z dotokom vodika skozi membrano in razpoložljivo črpalno hitrostjo, ki naj bi bila v obsegu merjenih tlakov konstantna. Za merjenje uporabimo umerjen merilnik totalnega tlaka ali masni spektrometer. Tlak merimo v območju VV ali UVV. Predpostavljena je homogena porazdelitev plina, ki priteka v sistem, kar zahteva primerno prostornino in geometrijo analize posode, kot tudi primerno veliko in od tlaka neodvisno črpalno hitrost. Ker je treba šibke signale močno ojačiti, se pogosto srečamo z nelinearnostjo in s tem z veliko napako kvantitativne analize. Metodo imenujemo dinamična, slika 1a.

Drugo metodo imenujemo statična. Če je ventil do črpalke na podtladni strani zaprt, lahko merimo tlak v območju, za katerega imamo absolutne merilnike tlaka (od 10^{-4} mbar do 1 mbar). Pred začetkom merjenja ustvarimo na



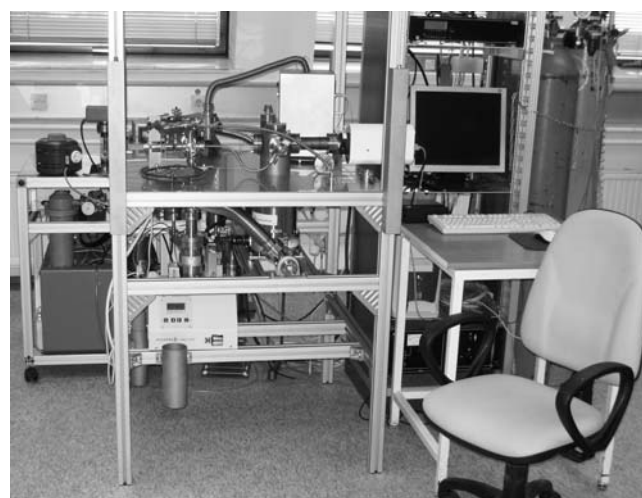
Slika 1: a) Shema merilnega mesta za meritev po dinamični metodi, b) po statični metodi; visokotlačna stran je enaka kot pri dinamični metodi.

podtladni strani visoki vakuum, zapremo ventil, nato se tlak dvigne v merilno območje merilnikov. Ker je tlačna razlika na obeh straneh membrane vsaj nekaj velikostnih razredov, je sprva prirastek tlaka linearen s časom, saj je tlak na podtladni strani zanemarljivo majhen v primerjavi s tlakom na nadtladni strani. Za kontrolo sestave plina je treba ob koncu nabiranja napraviti analizo z masnim spektrometrom. Za njegovo visoko in stalno občutljivost je primernejše, da je nameščen v ločenem UVV-sistemu s svojo UVV-črpalko, slika 1b. Ker traja analiza plina le nekaj minut, v podtladno zajemalno posodo pa je permeiral več ur ali dni, ima ta metoda bistveno nižjo mejo detekcije kot dinamična metoda. Dodatni razlog je namreč tudi ta, da je podtladna posoda lahko dosti manjša od posode, v kateri bi bil pravilno vgrajen masni spektrometer. Je pa UVV-sistem za statično metodo izvedbeno dražji, saj ima tri UVV-črpalke, posodo z natančno znano prostornino in več povezav in ventilov. Fotografija sistema s slike 1b je na sliki 2. Nadtladni del je črpan s turbomolekularno črpalko s 360 L/s; na sliki levo zadaj. Na delovni ploskvi je levo nabiralni volumen s turbomolekularno črpalko s 60 L/s in desno analizni del s turbomolekularno črpalko z magnetno lebdečim rotorjem s 300 L/s. Slednja ima predtlak v območju 10^{-7} mbar, kar posredno vpliva na izjemno nizko ozadje kvadrupolnega masnega spektrometra.

Glede na visok nadtlak v območju 1 bar se zdi, da bi bila nadtladna stran lahko izvedena enostavneje, kot ga zahteva normativ UVV. V resnici je za ponovljivost eksperimentov pomembna čistoča vodika, ki jo lahko ohranimo le v skrajno čistem okolju, kakšnega sicer zahteva UVV. Realnost pa zahteva izbrati kompromis, tako da se nadtladna in podtladna stran vendarle ločita po opremljenosti in izbiri merilnikov, ventilov itd.

3 PRIPRAVA PERMEACIJSKE MERILNE CELICE

Merilna celica je eden izmed pomembnejših detajlov pri zasnovi in izvedbi eksperimenta, saj mora zagotavljati tesnost spojev v celotnem razponu temperatur, enakomerno temperaturo po celi membrani, odpornost proti oksidaciji na



Slika 2: Fotografija v tekstu opisanega merilnega mesta za meritev po statični metodi

zunanji strani in majhno razplinjevanje. Ker smemo membrano spojiti na celico s trajnim spojem le izjemoma, je treba pri konstrukciji celice z razstavljivim spojem upoštevati tudi lastnost tesnilnega materiala, ki je navadno tesnilni prstan iz mehkejšje kovine kot membrana in celica. Izbrana kovina naj bi tudi ne bila permeabilna za vodik, čemur se v praksi približata OFHC-baker in zlato.

Navadno izberemo membrano v obliki diska majhne debeline d s premerom $2r$. Vsekakor je za čim večji dotok vodika in čim boljše ujemanje z modeli, kjer je predpostavljena razsežna membrana, cilj izdelati čim večjo membrano s čim višjim razmerjem $2r/d$. Največji premer pa je določen z maksimalno dopustno napetostjo membrane pri veliki tlačni razliki. Ker je membrana lahko narejena iz dragocenega materiala in je za tesnjenje najpogosteje uporabljeno zlato tesnilo, je tako z vidika ekonomičnosti v objavljenih meritvah premer membrane $2r$ med 20 mm in 40 mm. Čim manjša je membrana, nižji je tok in večji je relativni prispevek ozadja in s tem napaka.

V literaturi najdemo tudi meritve "membran" v obliki cevi, kjer so za cenene vzorce iz jekla premeri cevi lahko do 50 mm in dolžine do 1000 mm. V taki geometriji je prednost velika površina, težavno pa je zagotavljati enakomernost temperature in preprečiti spremembo materiala ob spojih zaradi varjenja⁽⁴⁾.

Osnovnim kriterijem za mehansko trdnost in enakomerno obremenitev spojev zadostimo z debelima prirobnicama, ki ju zategnemo z vijaki, slika 3. Shematsko in poenostavljeno je prikazana izvedba za membrano premera 40 mm. Za osnovo celice smo vzeli neobdelani prirobnici CF35 iz nerjavnega jekla tipa AISI 316L. Prilagodili smo jih za dovod do vakuumske oz. nadtladne napeljave. Celica se je izkazala kot zanesljiva, saj smo z zmernim enakomernim zategovanjem dosegali nemerljivo nizko netesnost spojev od sobne temperature do 450 °C. Kot največjo slabost zasnove se je izkazalo previsoko ozadje, to je izhajanje vodika iz kovinskih sten pri povišani temperaturi, ki je preprečevalo merjenje nizkega toka vodika skozi membrano. Vzrok za visoko ozadje je debelina prirobnic ($d = 12,6$ mm), ki hranijo veliko zalogo vodika, ki se sprošča relativno počasi. Problem je sicer dobro poznan iz tehnologije priprave UVV: v razpoložljivem času segrevanja materiala ali komponent, iz katerih je zgrajen sistem, ne moremo znižati koncentracije vodika dovolj nizko, zaradi česar moramo za vsa nadaljnja leta uporabe UVV-sistema uporabljati zmogljive in drage črpalke.

V merilni celici z vgrajeno membrano debeline 0,5 mm iz avstenitnega nerjavnega jekla s slike 3 se je po segrevanju 72 h pri 400 °C razplinjevanje vodika praktično ustalilo pri $dp/dt = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar/s. Pri volumnu naše posode $V = 0,441$ L in ploščini membrane $A = 8,5$ cm² pomeni to mejni pretok vodika, ki bi ga še zaznali $j \approx 3,7 \cdot 10^{-7}$ mbar L/(s cm²). Za določitev permeacijskega toka skozi jekla je ta vrednost zadovoljiva, pa meritve permeacije zaporne plasti na kovinski membrani pa je mnogo previsoka. Znižanje ozadja je tako nujen potreben ukrep, a tehnično težko izvedljiv. Obstoječo celico bi verjetno morali pri 400 °C črpati nekaj sto ur. Preučili smo lastnosti nekaterih materialov, ki bi ustrezali mehanskim zahtevam za izdelavo celice. Od kovin bi z nizko topnostjo za vodik in mehansko

trdnostjo ustrezala npr. volfram in berilij, a cena in težavnost obdelave onemogočata uporabo v laboratoriju. Nekovinski materiali, ki vodika ne raztapljajo, pa so krhki in težavni za spajanje. Preučili smo tudi možnosti za prekritje notranje površine celice s tanko plastjo neprepustnega materiala. Nanašanje bi zahtevalo izjemno izpopolnjeno tehnologijo, saj so tehnološko razvite metode prilagojene za prekritje ravnih ali konveksnih površin.

Po preudarku smo zasnovali in preizkusili popravljen koncept celice, tako da smo vanjo vstavili tankostenski del, ki je ločen od debele stene, slika 4. Masivne stene prirobnic zagotavljajo potrebno enakomerno obremenitev, tanek del debeline 0,3 mm pa že v kratkem času segrevanja doseže nizko razplinjevanje. Vsi deli nove celice so prav tako iz nerjavnega avstenitnega jekla AISI 316L.

Preizkus smo napravili z enako membrano AISI 316L kot v prvi celici. Že po 24 h pri 400 °C se je razplinjevanje vodika skorajda ustalilo pri $dp/dt = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar/s. V naslednjih 48 h se je ozadje znižalo za faktor dve, tako da bi lahko v izboljšani celici zaznali ≈ 400 -krat nižji permeacijski tok kot v celici s slike 3. Prispevka membrane ne moremo ločiti od prispevka celice, kar pomeni, da je ocena spodnje meje dobra in ozadje v resnici še nižje.

Za zgled nujnosti nizkega ozadja navajamo meritev permeacijskega toka vodika skozi membrano tik nad detekcijsko mejo merilnega sistema, v katerem je uporabljena izboljšana celica. Merjena membrana je bila narejena iz jekla z oznako Eurofer^(5,6). To jeklo bo uporabljeno v fuzijskem reaktorju DEMO, kjer bodo izkušnje z reaktorja ITER že omogočale pridobivanje energije s fuzijo. Stene fuzijskega reaktorja, ki ne bodo direktno izpostavljene plazmi, bi lahko zajele in kasneje sprostile izotope vodika v neznanih deležih in s težko predvidljivo kinetiko. Kritična je predvsem kinetika sproščanja tritija, saj mora biti njegova skupna masa manjša od dovoljene. V reaktorju ITER, ki ga že gradijo v Cadarachu (Francija), je skupna dovoljena masa ob koncu delovanja 900 g tritija. Eurofer naj bi bil tako v reaktorju DEMO prekrit z zaporno plastjo, katere učinkovitost lahko določimo najzanesljiveje z meritvijo permeacije. Znižanje kinetike absorpcije oz. permeacijskega toka glede na neprekrto membrano, naj bi bilo vsaj za faktor 1000. V angleški literaturi je ta faktor pogosto imenovan PRF (permeation reduction factor).

V nam dosegljivi literaturi je bila na Euroferu doslej edina uspešno preizkušena zaporna plast, ki bi imela faktor znižanja nad 1000, skrbno pripravljena plast Al₂O₃⁽⁷⁾. Avtorji so neprekrto membrano sicer merili v intervalu od 300 °C do 600 °C, a so morali pri membrani z zaporno plastjo temperaturo povišati in meriti v intervalu od 700 °C do 800 °C. Vzrok je bila, kljub uporabi devterija, previsoka detekcijska meja naprave, kateri znaten del prispeva ozadje. Ekstrapolacija podatkov, pridobljenih pri visoki temperaturi, v območje okoli 400 °C, kjer nas zanima učinek zaporne plasti, je lahko dvomljiva, saj se lahko spremeni sama zaporna plast, membrana ali mejna plast.

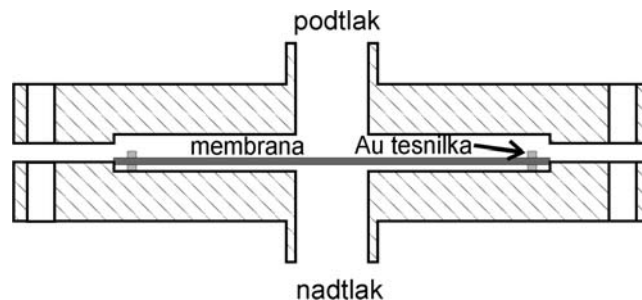
Pri naši meritvi smo hoteli izmeriti permeabilnost euroferske membrane debeline 0,5 mm pri 400 °C in nadtlaku 1 bar. Na nadtladni strani je bila prevlečena s plastjo TiAlN. Titanitridne tanke plasti so danes široko uporabljene kot trde prevleke rezalnih orodij. Preiskovana plast je bila

nanesena na Odseku za tanke plasti in površine IJS v napravi CemeCon C800/7, ki ima štiri magnetronske izvire za naprševanje⁽⁸⁾. Prevlake z dodanim Al se odlikujejo po visoki trdoti, nizki toplotni prevodnosti in dobri obstojnosti proti oksidaciji. Pred nanašanjem plasti vzorce najprej očistimo v ultrazvočni kopeli. Postopek v vakuumski komori sestavljajo tri faze: segrevanje, ionsko jedkanje in nanos plasti, pri čemer je maksimalna temperatura vzorcev okoli 450 °C. Vzorci iz jekla Eurofer so bili na nosilce pritrjeni z magneti, tako da je bila celotna polirana površina prekrita enakomerno. Debelina prevleke TiAlN je 5 µm. Ingot Eurofera, ki je bil doslej v svetu pripravljen le za laboratorijske preizkuse, je poslal dr. Rainer Lindau iz IMF (Institut für Materialforschung, Karlsruhe). Sprva smo preizkusili membrano brez pokritja, kjer se je pri 1 bar in 400 °C vzpostavil permeacijski tok $j \approx 3,1 \cdot 10^{-5}$ mbar L/(s cm²). Permeacijo na nizkotlačni strani tako prepustne membrane zaznajo merilniki praktično isti trenutek, ko natočimo vodik. Približevanje konstantnemu pretoku poteka s karakterističnim časom 10 s, iz česar lahko po t. i. metodi zamude (angl. *time-lag*) določimo difuzijsko konstanto. Ta je primerljiva z objavljenimi meritvami za Eurofer⁽⁵⁾.

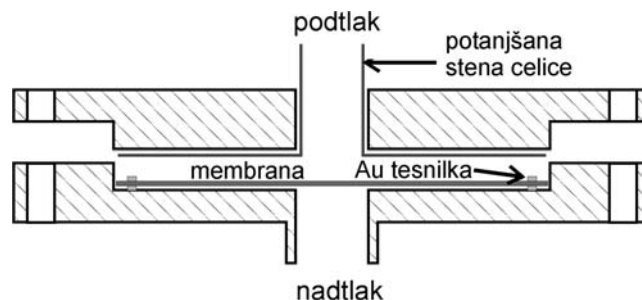
Dosti počasneje zaznamo spremembo pri membrani, prekrito z zaporno plastjo. Permeacijski tok doseže maksimum v približno 25 min, ko je $j \approx 1,6 \cdot 10^{-9}$ mbar L/(s cm²). Razmerje med maksimalnim prepuščenim tokom skozi čisto ali prekrito membrano je $\approx 19\,000$. Zaporna plast TiAlN je tako primerljiva oz. bolj učinkovita od opisane zaporne plasti Al₂O₃. Kaj je dejanski mehanizem, ki povzroči znižanje toka skozi prekrito membrano na atomski skali, ostaja v večini primerov nepojasnjeno. Zaradi majhne debeline zaporne plasti je molekulsko prevajanje po mejah zrn bolj verjeten mehanizem kot homogeno atomsko skozi plast z nizko topnostjo in difuzivnostjo. Obe potrebni količini sta merljivi le na dosti debelejših vzorcih in pri zelo visokih temperaturah, zato je neumestna ekstrapolacija v območje znatno nižje temperature. V nadaljevanju eksperimenta smo opazili, da postane v nekaj urah plast za red velikosti bolj neprepustna oz. pod detekcijsko mejo našega sistema. Ko nadtlčno stran črpamo nekaj ur in vodik znova vpustimo, je potek od nivoja ozadja preko zaznavnega do nezaznavno nizkega toka ponovljiv. Čeprav še nimamo razlage za pojav, pa je zaporna plast TiAlN s to lastnostjo pri praktični uporabi lahko dobrodošla.

4 SKLEP

Meritve skrajno nizkih permeacijskih tokov vodika skozi membrano pri povišani temperaturi so z vidika tehnične izvedljivosti izjemno zahtevne in navadno tudi dolgotrajne. Interes za rezultate takih meritev najdemo na pod-



Slika 3: Merilna celica z masivnimi stenami, ki zagotavljajo togost, a imajo zaradi svoje debeline dolgotrajno visoko hitrost razplinjevanja vodika



Slika 4: Merilna celica s tanjšo steno, ki omogoča doseganje bistveno nižje hitrosti razplinjevanja vodika. Masivni prirobnici nista del nizkotlačne vakuumске posode.

ročju porajajoče se in še negotove tehnologije in ekonomije vodika: cevi za pretok, hranilniki vodika, pri fuzijskih reaktorjih tokamak in v bazičnih raziskavah za natančnejšo določitev specifičnih lastnosti kovin z nizko topnostjo in difuzivnostjo. V članku je opisano sodobno merilno mesto, v katerem smo parametre, ki določajo detekcijsko mejo, izbrali po tehtnem razmisleku in dolgotrajnih izkušnjah.

5 LITERATURA

- ¹Y. Fukai: *The Metal- Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlin, (1993)
- ²I. Ali-Khan, K. J. Dietz, F. G. Walbroeck, P. Wienhold, *J. Nucl. Mater.*, **74** (1978), 138
- ³P. L. Andrew, A. A. Haasz, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992), 2749
- ⁴R. A. Strehlow, H. C. Savage, *Nuclear technology*, **22** (1974), 127
- ⁵G. A. Esteban, A. Peña, I. Urra, F. Legarda, B. Riccardi, *J. Nucl. Mater.*, **367–370** (2007), 473
- ⁶R. Lindau in 17 soavtorjev, *Fusion Engineering and Design*, **75–79** (2005), 989
- ⁷D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, *J. Nucl. Mater.*, **328** (2004), 103
- ⁸P. Panjan, *Vakuumist*, **22** (2004), 30

KNJIGE O VAKUUMU IZ NEKDANJE KNJIŽNICE CISTERCIJANOV V STIČNI

(ob 225-letnici ukinitve samostana v Stični, ob 250-letnici Florjančičeve smrti)

Stanislav Južnič

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

POVZETEK

Opisane so knjige nekdanje cistercijanske knjižnice v Stični, povezane z vakuumskimi poskusi in z razglabljanji o možnih postopkih črpanja zraka. Poudarjene so povezave cistercijanskih menihov z drugimi vodilnimi knjižnicami na danes slovenskem ozemlju. Nakazani so povodi, ki so povzročili cistercijansko zanimanje za vakuum z uporabnega in fizikalnega stališča. Ugotovljeno je, da večina sodobnih vakuumskih, fizikalnih in matematičnih knjig cistercijanov v Stični izvira iz zapuščine fizika-matematika Ivana Dizme Florjančiča de Grienfelda, enega najbolj pronicljivih mislecev na tedanjem Kranjskem.

Books on Vacuum in the Former Cistercian Library of Sittich (225-anniversary of Sittich Monastery suppression, 250-anniversary of Florjančič's death)

ABSTRACT

The vacuum experiments and vacuum philosophy related books of the former Sittich monastery were described. The connections of Sittich library with the other libraries of today Slovenian regions were put in the limelight. The probable reasons for the Cistercian interests in vacuum techniques development were put forward. The former owner of most mathematics, physics, and vacuum related books in Cistercian Monastery Sittich was the physicist and mathematician Ivan Dizma Florjančič de Grienfeld, one of the ablest literati of those days Carniola.

1 UVOD

Med najpomembnejšimi knjižnicami v slovenskem prostoru je bila cistercijanska v Stični; leta 1136 je oglejski patriarh Peregrin z ustanovno listino utemeljil tamkajšnji samostan s teološko šolo in skriptorijem.¹ Šest let pozneje so cistercijani ustanovili samostan v Vetrinju, ki je imel podoben pomen za Koroško in bližnjo Gorenjsko kot Stična za Dolenjce. Posebno bogate knjižnice s skriptoriji je razvil najstrožji kartuzijanski red katoliške cerkve; le-ta je pri nas zapovrstjo ustanovil kar štiri samostane: Žiče (1164), Jurklošter,² Bistvo (1260) in končno še Pleterje³ grofa Hermana Celjskega, ki si je za zeta pridobil samega cesarja; pleterski samostan so po notranjih zdruhan v

protestantski dobi leta 1596 resda ukinitvi in celotno posest namenili ljubljanskim jezuitom.⁴ Bog ve, čemu tolikšno zanimanje kartuzijancev za naše prednike; vsekakor pa je delovanje kartuzijanskih in cistercijanskih menihov močno dvignilo izobrazbeno raven v naših krajih.

Leta 1576 so v samostanu Stična popisali 418 knjig z več kot 650 besedili.⁵ Opat (1660–1680) Maksimilijan Mottoch je uredil knjižnico in arhiv; za njim so knjižnico vodili Janez Kočever, Frančišek Plehan, v 18. stoletju pa Placid Peternel, Evgenij Wernegkh, Robert Kuralt in Bernard Schuderbach. V NUK-u ohranjeni katalog in inventar, sestavljen ob ukinitvi stiškega samostana leta 1784, našteva 2663 zvezkov,⁶ ki jih je danes žal neznan vestni popisovalec razdelil med deset strokovnih skupin, začeni s biblijami.⁷ Sledili so estetski spisi,⁸ za njimi pa zgodovinske knjige;⁹ peta skupina je naštevala pridige.¹⁰ Četrta strokovna skupina, ki nas najbolj zanima, je obsegala filozofsko-fizikalna dela, opise medicinskih ved in klasične priročnike pod signaturama SS in T;¹¹ v njej najdemo 263 del o filozofiji in medicini ter slovarjev. K filozofiji so seveda še vedno prištevali prirodoslovna dela s številnimi razlagami Aristotelove fizike; tedanje prirodoslovje je obsegalo splošno prirodoslovstvo, medicino, farmakologijo, astronomijo, fiziko z vakuumskimi poskusi, kemijo, med drugim celo vraževerje. Sodobna matematično in fizikalno podkovanana dela v Stični so izvirala predvsem iz nekdanje zasebne knjižnice cistercijana Florjančiča.

Leta 1783 so na generalnem cistercijanskem kapitlju opati spodbujali predstojnike redovnih postojank k nabavi knjig s področja fizike, matematike in naravoslovja, še posebno uporabnega vrtnarstva z gozdarstvom vred. Ob ukinitvi samostana so v Stični imeli okoli trideset večinoma latinskih medicinskih del; precej manj so brali nemško ali italijansko. Več kot tretjina medicinskih knjig je bila tiskana v 16. stoletju.

¹ Bahor, 2005, 100.

² Ustanovljen 1164/1174, od leta 1595 jezuitski (Bahor, 2005, 264).

³ Ustanovljen 1407, od leta 1591 jezuitski (Bahor, 2005, 264, 267–268).

⁴ Dolinar, 2004, 136–137.

⁵ Bahor, 2000, 243.

⁶ Bahor, 2005, 106–107.

⁷ anonimno, 1784, 1.

⁸ *Aestetici*; anonimno, 1784, 96.

⁹ *Historici*; anonimno, 1784, 103–107, 88–95.

¹⁰ *Prodiger*; anonimno, 1784, 107–.

¹¹ *Philosophia, medici, classici*; anonimno, 1784, 108–116, 96–106; Janeš, 2000, 27

Med stiškimi kodeksi iz 12. stoletja je bil matematično naravnani spis irskega meniha Baeda Venerabilisa (Bede, Beda, * 673 Jarrow v Durhamu; † 735 Jarrow) *Commentarius in Math.*,¹² ki priča o zgodnjih obiskih irskih redovnikov pri naših srednjeveških prednikih. Najstarejši tisk v Stični je bila Arnoldijeva beneška inkunabula Arnoldusa de Villanova *Opera medica et chirurgica* (1490),¹³ ob njej pa še kakšno leto mlajša med Kranjci nadvse priljubljena hudomušna Boethiusova fizikalna premišljevanja *De consolatione philosophica*.¹⁴ Arnoldus de Villanova (Arnaldus, * okoli 1235 blizu Valencije; † 1311 na morju med Neapljem in Genovo) se je doma naučil grško in arabsko; uspešno je zdravil papeža Bonifacija VIII., pisal o filozofskem kamnu, med prvimi destiliriral alkohol in opisal ogljikov monoksid ob tlenju. Ljubljanska licejska knjižnica je nabavila tudi njegov beneški prevod Avicenne z Averroesovimi komentarji *In fine electus* iz leta 1489.¹⁵

Sloviti prirodoslovec **Ivan Dizma Florjančič de Grienfeld** (Janez, * 1. 7. 1691 Ljubljana; † 1758) je bil sin ljubljanskega pravnika in akademika Operoza, Ivana Štefana Florjančiča de Grienfelda (* 1663 Ljubljana; † 1709 Ljubljana). Ivan Dizma je končal filozofsko-fizikalne in bogoslovne študije pri jezuitih v Ljubljani; profesorji so ga s svojo znanstveno podkovanostjo tako navdušili, da je za dve leti celo vstopil v njihov red. Med letoma 1733 in 1738 je pasel duše v Šmartnem pri Litji, kjer si je uredil opazovalnico astronomskih pojavov in magnetne deklinacije. Nato je bil poldrugo desetletje župnik v Št. Vidu pri Stični, pred smrtjo pa je našel poslednji mir kot cistercijan v sosednji Stični. Vsekakor je bil med vsemi učenimi cistercijani v Stični najbolj podkovan v naravoslovnih vedah in vakuumskih tehnikah; velik del samostanskega fizikalnega branja krasi njegov lastniški zaznamek. Svojim sobratom je zapustil lastne rokopise, vakuumske in druge knjige; ponašal se je s tabelami Vlacqa, Straucha in Sturma, poznavalsko bral Wolffovo matematično tehniko, Winklerjevo elektriko in Matheseophilusovo razrešitvijo starodavne zagate kvadrature kroga (1733), ki jo je Florjančič v rokopisu ostro zavrnil. Uporabljal je tudi petsto trideset stani dolg Johann Leonard Rostov (* 1688; † 1727) astronomski priročnik s štiriinšestdesetimi skicami (Nürnberg, 1726), ki jih je na koncu krasilo štirinajst strani polnih slik. Na konec je v raziskovalnem navdušenju prilepil list z zapiski za leto 1700, za leto 1753 in za dan 6. 7. 1753 z mrkom prvega satelita Jupitra. Dodal je z obeh strani popisani zadnji list, poln podatkov o zvezdi Severnici in Tychovih zvezdah stalnicah za leto 1717; med njimi je še posebej čislal Andromedo. Povsem verjetno je, da so cistercijani v Stično podedovali iz Florjančičeve zapuščine tudi Jacques Cassinijeve (* 18. 2. 1677; † 15. 4. 1756) pariške matematične spise (1749) in danes izgubljene Keplerjeve Rudolfinske tabele, ki so bile že dobro desetletje pred Florjančičevim rojstvom naprodaj v Ljubljani.

¹² NUK Ms. 18; Janeš, 2000, 40.

¹³ Janeš, 2000, 29–30; W-1584.

¹⁴ Janeš, 2000, 65.

¹⁵ NUK-11294.

¹⁶ Minarik, 2000, 578.

¹⁷ Mlinarič, 1995, 871–872.

¹⁸ Jurij Jožef Dizma (Franc Ksaver) Taufferer (* 22. 3. 1733 Turn pri Višnji Gori; † 23. 3/5. 1789 Ljubljana).

¹⁹ Bahor, 2005, 101.

Ljubljanska licejska knjižnica je prevzela knjige kartuzijskega samostana v Bistri šele devet let po ukinitvi (1782–1789) skupaj s knjižnico kostanjeviškega samostana. Po popisu je imela knjižnica v Bistri ob razpustitvi samostana 2900 knjig in rokopisov.¹⁶ Podobno so Stiško knjižnico na liceju prevzeli šele šest let po ukinitvi samostana. Najlepše rokopise iz druge polovice 12. in z začetka 13. stoletja si je zvito prisvojila dunajska dvorna biblioteka, vmes pa se je seveda marsikaj izgubilo oziroma spolzelo skozi prste "vestnih" uradnikov. Tako hranijo danes v NUK-u le približno dve tretjini nekdanje knjižnice samostana v Stični,¹⁷ drugi zakladi pa so "dobili noge".

Zadnji opat v Stični je bil Višnjjan baron **Franc Ksaver Taufferer**,¹⁸ ki je imel dva brata duhovnika. Prvi, Jakob Jodok, je leta 1810 umrl kot prošt samostana kanonikov avguštincev v mestu Vorau; Inocenc pa je postal pomemben ljubljanski jezuit in leta 1760 profesor fizike. Franc Ksaver je med letoma 1752–1756 študiral in doktoriral na Germaniku v Rimu. Marca 1756 je bil posvečen, leta 1764 pa je postal opat v Stični. Med gospodarno dovolj premišljenimi gradnjami je kljub dolensjkemu poreklu prav po gorensko pretirano varčeval; s tem je izzval izstop novincev Gollmayerja, Kuralta in slovitega Antona Tomaža Linharta. Nadobudnemu Francu Ksaverju so naprtli celo preiskavo po ukazu Marije Terezije.¹⁹



Slika 1: Florjančičevi merilni instrumenti, objavljeni ob njegovem zemljevidu Kranjske (1744)

2 CISTERCIJANSKI VAKUUM

Cistercijani iz Stične so se ob opori svoje prvovrstne domače knjižnice, v veliki meri dopolnjene z Florjančičevo dediščino, uveljavili med ljubljanskimi učenjaki in tehniko. Tako je nekaj dni po smrti Antona Čokla (Tschokl, * Dunaj; † 8. 4. 1779 Ljubljana) njegovo katedro na ljubljanskem liceju prevzel Jožef Nowak (* 1747 Ljubljana);²⁰ leta 1767 je naredil redovne zaobljube in postal profes cistercijanske opatije v Stični, ki jo je za nekaj časa zapustil zaradi službe v Ljubljani. Kljub hkratni profesuri v Ljubljani je bil ob ukinitvi samostana v Stični leta 1784 tam arhivar in opatov tajnik;²¹ z arhivom vred si je gotovo pozorno ogledoval tudi knjižnico. Žal je zvedavi Nowak zašel v spor z raziskovalcem vakuuma in stisljivosti vode, ljubljanskim rektorjem Antonom Ambschlom. V lase sta si skočila zaradi dokazljivosti nesmrtnosti človeške duše; zato so oba nebodigatreba z njunima dušama vred predstavili na Dunaj, celotno ljubljansko filozofijo pa so za nekaj let preselili v Innsbruck, dokler ni nekdanji cistercijan Linhart izprosil njene vrnitve v Ljubljano.

Cistercijani iz Stične so pod Florjančičevim vplivom nadvse čislali nove vakuumske in druge poskuse. Baje so znali celo napovedovati vreme iz vedenja človeških ribic, nalovljenih v bližnji okolici, ki so jih v ta namen gojili v samostanu; o skrivnostnih podzemnih živalcah so marsikaj povedali lastnikom gospostev v okolico Stične, baronom Zoisom. Skupaj z Zoisi so pridno sodelovali v Kranjski kmetijski družbi, ki je v dveh desetletjih delovanja (1767–1787) uspešno igrala vlogo domače akademije in globoko posegla v razvoj kranjske fizike, oplojene z vakuum-

sko tehniko. Vsako leto je razpisala nagradna vprašanja; na prvega je leta 1767 ob nagradi oskrbnika Franca Jamnika s posestva Rifno na Celjskem dne 23. 11. 1768 pohvalila tudi spis jezuita Pogrietschniga o srenjskih pašnikih pod geslom *Labor omnia vincit*.²² Zdravnik Ivan Jožef Anton Haymonn (Haymann, Haiman, Haymon, * Postojna; † po 1791 Ljubljana) je družno s prokuratorjem in prelatom samostana v Stični ocenjeval odgovore. Postojnski Žid Haymonn iz stare kranjske rodovine je pisal razprave o gnojenju, tako kot Pogrietschnig;²³ seveda cistercijani v Stični niso pozabili nabaviti Haymonnovih knjig, morda ravno med njegovim sodelovanjem s prelatom. Leta 1757 je Haymonn obiskoval prvi letnik teologije v Gradcu; naslednje leto je na cesarskem Dunaju promoviral za doktorja medicine z disertacijo o zraku, različnih plinih in vakuumu. Ob tej priložnosti se je udvorljivo zahvalil cesaričinemu ministru Gerhardu van Swietenu (* 1700; † 1772),²⁴ navajal pa je Hipokrata, Jean le Clercovo (* 1657; † 1736) *Histoire de la Medicine*, Ramadinijevo *Dissertation, de Const.* 1691 in predvsem slovite Boerhaavejeve *Inst. Med.* z opisi toplote zraka.²⁵ Zanimal se je za Mariottovo raziskovanje naraščanja upora zraka s kvadratom hitrosti izstrelka; navajal je Riegerjevo *Introd. Rer. Natur.*,²⁶ poučna Swietenova opazovanja vedenja živali v vakuumu,²⁷ živosrebni barometer, eksperimente Réaumurja, Stahlovo raziskovanje gorenja, Fahrenheitov termometer in dišeče izparine.²⁸ Haymonnova disertacija je pravzaprav vsebovala več fizike kot medicine; nadobudni možakar je uspešno praktical na Kranjskem, posebej pozorno pa je pazil na opremo in poslovanje lekarn, tako da je že pred letom 1774 postal sanitetni svetnik in protomedicus.²⁹

²⁰ Novak (Schmidt, 1963, 165, 269).

²¹ Mlinarič, 1995, 796, 858; Sodnik-Zupanec, 1975, 183.

²² Umek, 2006, 24.

²³ Umek, 2006, 12.

²⁴ Haymonn, 1758, 4.

²⁵ Haymonn, 1758, 4–5.

²⁶ Haymonn, 1758, 10.

²⁷ Haymonn, 1758, 23.

²⁸ Haymonn, 1758, 25, 29, 32, 35, 56, 57.

²⁹ Pintar, 1925, 299.

3 KNJIGE IZ STIČNE

Preglednica 1: Prirodoslovne, fizikalne, matematične, stavbarske in tehniške knjige o vakuumu pri cistercijanih v Stični, večinoma iz Florjančičeve zapuščine

Pisec	Leto	Naslov	Kraj	Stran popisa
Sunczel, Friderici ³⁰	1499	<i>Collecta et ercitada in 8 libros Philosophorium Aristotelis in almo studio Ingolstadiensis</i> ³¹	Venetiis: Jacobus Pentius	21/83 98 ^r in 21/83 110 ^r
Aristotelis; Argyropoulos	1500/1508	<i>Octo lib. Physicorum</i>	Venetiis: Pentius	21/83 98 ^r in 21/83 100 ^r
Stoeffler, Joannis; Pflaumen, Jacob	1507	<i>Almanach nova plurimus anis venturis inservientia, per Joanne Stoefflerinus Justingensem et Jacobum Pflaumen Ulmense accuratissime supputata et toti fere Europa dextro sydere impartita (NUK-4063)</i>	Venetiis: Peter Lichtenstein	21/83 98 ^r
Peter Apian (* 16. 4. 1495 Leising; † april 1552)	1533	<i>Cosmographius liber oludore Colectus cum figuris, item horologio graphica Sebastiani Münsteri in eodem volumine</i>	Basileae	21/83 97 ^r in 21/83 100 ^r
Apian, De Piere	1551	<i>La cosmographia</i>	Paris	21/83 99 ^r
Pontani, Joanis	1539	<i>Liber de metheoris</i>	Argentorati	22/83 109 ^r
Harsdörffer, Georg Philipp	1653	<i>Deliciae Mathematicae... 2. & 3 del</i>	Nürnberg	21/83 99 ^r
Lull, Raymundus	1666	<i>Testamentum unikatam arte chimica completa. in octavo</i>	Coloniae Agripina	22/83 109 ^r
Scotteus, Herrn Konrad	1671	(Schott, Gaspar) <i>magia optica</i>	Bamberg	21/83 98 ^r
Hainlain (Heinlein), Petri Henrici ordini S. Benedicti	1675	<i>Disputatio Physica de mundo et cielo, de elementi et de meteoris</i>	Salisburg: Mayr	22/83 109 ^r
Meyer (Mayr), Wolfgang Augustin	1680	<i>Lust, Luft, und Feuer Kunst. In octavo</i>	Ulm	*22/83 109 ^r
Sperlette, Joanio	1694	<i>Physica nova, sive philosophia natura</i>	Basoela	21/83 99 ^r
Papi, Petrus Angelus	1706	<i>Sacra authorum recentiorum Critica in Philosophia, Chimia et Medicina. Opus in tres tractatus distinctum. Authore Petro Angelo Papi Medico et Philosopho Sabinens (NUK-11474)</i>	Romae: Herculis	22/83 109 ^r
Bion, Nicolaus	1713	<i>Mathematische Werkschule oder gründliche Anweisung wie die mathematische Instrumenten mit allein scheidlich und recht zu gebrauchen, sondern auch auf die beste und accurateste Manier zu ververtigen, zu probiren, und allezeit im guten Stand zu erfulden sind (NUK-21406)</i>	Nürnberg	21/83 98 ^r
Amort, Eusebius	1734	<i>Philosophia</i>	Venetiis: Recurti	22/83 109 ^r
Weidler, Johann Fridericus	1736	<i>Institutiones matheseos selectis observationibus illustratae in usum praelectionum Academicarum. Editio nova (NUK-4075)</i>	Wittenberg: Ahlfred	21/83 97 ^r 22/83 110 ^r
Redlhamer, Joseph. S. J.	1745	<i>Philosophia</i>		22/83 109 ^r
Redlhamer, Joseph. S. J.	1755	<i>Philosophia naturalis, pars prima; seu, Physica generalis ad praefixam in scholis nostris normam concinnata</i>	Viennae: J. T. Trattner. 424 strani s slikami	22/83 109 ^r
Mayr, Antonius S. J.	1745	<i>Philosophia peripatetica antiquorum principiis et recentiorum experimentis conformata, auctore R.P. Mayr Societatis jesu Sacrae Phliae Doctore et antehac in Universitate Ingolstadiensis Phliae ac Thliae Professore ordinario (NUK-4864)</i>	Venetiis: Nicolas Pezzana	22/83 109 ^r
Wolff, Christian	1743 (1744)	<i>Elementa matheseos universa</i>	Geneve: Gosse	21/83 99 ^r
Winkler, Johann Heinrich (* 1703; † 1770)	1743/1744	<i>Gedanken von den Eigenschaften, Wirkungen und Ursachen der Elektrizität, nebst einer Beschreibung zwo neuer Maschinen.</i>	Leipzig: Breitkopf (ST-8113).	22/83 110 ^r 21/83 97 ^r
A.G.R.P.M.	1745	<i>Versuch einer Erklärung von den Ursachen der Elektrizität herausgegeben von A.G.R.P.M. (NUK-8194)</i>	Breslau: Korn	22/83 110 ^r 21/83 97 ^r
Zanchi, Josephi S. J.	1748	<i>Scienza rerum naturalium sive physica tomus primus et secundus in uno volume</i>	Viennae Austrae	21/83 97 ^r in 21/83 100 ^r
Zanchi, Josephi Soc. Jesu.	1750	<i>Philosophia mentis et sensuum tomus primus</i>	Viennae Austriae	21/83 97 ^r
Erberg, Anton	1750	<i>Cursus Philosophicus (NUK-5234)</i>	Viennae	22/83 109 ^r
Gusman, Julius Franciscus	1755	<i>Dissertationes Philosophicae, quibus philosophia rationalis et naturalis nuper usibus academicis acommodata ex Magni Patris et Ecclesiae Doctoris D. Aurelii Augustini. Hipp. Ep. Autoritate et rationibus plurimum illustratur etc. Tomul. I. Philosophiam rationalem complectens Tomul. II. Tres priores Metaphysicae sectiones. Ontologiam, Altiologiam et Cosmologiam complectens. Tomul. III. Quator posteriores Sectiones Pneumatologiam, cum Theologia naturali, Angelographia et Psychologia complectens Tomul. IV. Physicam generalem Tomul. V. Physicam particularem complectens (NUK-4866)</i>	Graecii: Haeredum Widmanstad	22/83 109 ^r

³⁰ Gspan, Badalić, 1957, 235, TE, 1655, 15^r.

³¹ S temnejšim novejšim črnilom ob imenu pisca oznaka V(*).

Giovanni Antonio Lecchi	1752	<i>Arithmetica universalis Isacii Newtoni sive de compositione et resolutione, arithmetica perpetuus commentariis illustrata et aucta.</i> In 8to (NUK-4123; ST; ER-30)	Mediolani (Milano): Jos. Marelli	* 22/83 110 ^f 21/83 97 ^v
Lecchi	1773	<i>Memoire idrostatico-storiche</i>	Modena: Società Tipografica	22/83 110 ^f
Rieger, Christian S. J.	1758	<i>Universae Architecturae Militaris Elementa brevibus... Soc. Iesu Sacerd. Mariae Theresiae Augustae honoribus d(ed)icata a Joanne Baptista L. B. De Schilson, dum idem sub augustissimis auspiciis in collegio regio Theresiano S. J. tentamen publicum ex disciplinis philosophicis atque historicis subibat</i> (ST; NUK-8123).	Vindobonnae: Joannis Thomae Trattner	21/83 99 ^v
Mako, Paul von Kerek-Gede S. J.	1766	<i>1762. Compendiaria Physicae Institutio quam in usum auditorium philosophiae. I-II.</i> Vienna. Razširjen ponatis: 1766. Vienna (ST)	Vienna: Trattner	22/83 110 ^f

Preglednica 2: Medicinske, kemijske in biološke knjige, povezane z vakuumskimi tehnikami med cistercijani v Stični

Pisec	Leto	Naslov	Kraj	Stran popisa
Agricola, Georg	1546	<i>De natura subteraneum</i>	Basileae: Froben	21/83 103 ^v
Philippus Aureolus Teofrastus Bombastus von Gogenheim Paracelz (Paracelsius, * 1. 5. 1493; † 24. 9. 1541 Salzburg)	1603	<i>Opera medico-chimico-chirurgica</i>	Nuremberg	21/83 105 ^v
Glauber, Johann Rudolph	1652	<i>Furni novi philosophici oder Beschreibung einer New-erfundenen Destillir-Kunst: auch was für Spiritus, Olea, Flores und andere dergleichen vegetabilische, animalische und mineralische Medicamenten, damit auffeine sonderbare Weise gantz leichtlich mit grodden Nutzen können zugerichtet und bereydet werden. Auch wozu solche dienen, und in Medicina, Alchimia und anderen Künstler können gebraucht werden. Allen Liebhabere der Wahrheit und spagyrischen Kunst zu Gefallen an Tag gegeben</i> (NUK-11791; NUK-11793)	Frankfurt an Main: Matthia Mariansel	21/83 100 ^v
Glauber, Johann Rudolph	1651	<i>Operis mineralis oder vieler künstlichen und nützlichen metallischen Arbeiten Beschreibung 1. – 3. Theil...</i> (NUK-8991)	Behrenbrerg= Frankfurt am Main: Mariani Erben	21/83 100 ^v in 22/83 110 ^f
Haymonn, Joseph Anton	1758	<i>Dissertatio physico medica de aire</i> (W-1432, NUK-8184, ER-fizika 25)	Viennae: Kaliwoda	21/83 101 ^r

Po **Johannu Rudolphu Glauberju** (* 1604 Karlstadt; † 1668 Amsterdam) imenujemo Glauberjevo sol natrijev sulfat. Glauber se je vedočeljno zanimal za številne znanosti. Mladost je med tridesetletno vojno preživel na svetovljanskem Dunaju, nato je potoval po dolini Rajne; končno se je za dve desetletji ustalil v Amsterdamu, kjer je nekdanjo alkimistovo hišo priridel za sodobne vakuumске in kemijske poskuse z gorilniki ali destilacijskimi napravami. Močno si je opomogel; zaposlil je pet ali celo šest pomočnikov, tako da je imel kar nekaj pod palcem. Glauberjevi vakuumski postopki in kemijski zvarci so bili dovolj priljubljeni, da so cistercijani v Stični hranili kar dve njegovi knjigi.

Georg Philipp Harsdörffer (* 1. 11. 1607 Nürnberg; † 22. 9. 1658) je med letoma 1653–1656 poslal najst nürnbergskih latinskih pisem rimskemu nara-

voslovcu Kircherju.³² Harsdörffer je prisegal predvsem na Francisa Bacona;³³ zamislil si je celo zračni obroč okrog lovčevih bokov, da bi le-ta laže prebredel vodo s puško na rami in uplenjeno ptico.³⁴ Po Porti in Ryffusu je prevzel sifonsko črpanje vode na visok hrib, kjer je pognal še drugo črpalko.³⁵ Rad je navajal opis vetrov v Benetkah, ki so svoj čas pihali kranjskemu protestantu Megiserju.³⁶

Harsdörffer je Schwenterjevi *Deliciae* leta 1651 in 1653 dodal drugi in tretji zvezek.³⁷ Cistercijani v Stični so ju nabavili; višnjegorski baron Maksimilijan Anton baron Taufferer je kupil *Deliciae* tako v prvi kot v drugi izdaji iz let 1651 in 1677 in vanju leta 1720 vpisal svoja lastniška zaznamka.

³² Gramatowski, Rebernik, 2001, 55–56.

³³ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: XV, XIX, XXI, XXII, 32, 156.

³⁴ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 468.

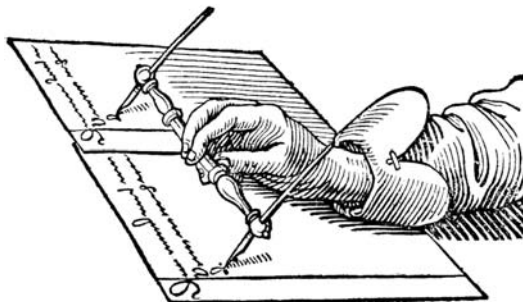
³⁵ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 480, 482, 495, 503, 541.

³⁶ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 459.

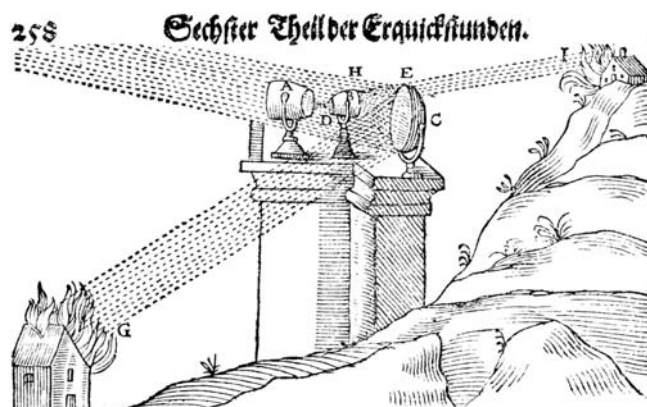
³⁷ Thorndike, 1958, 7: 594.



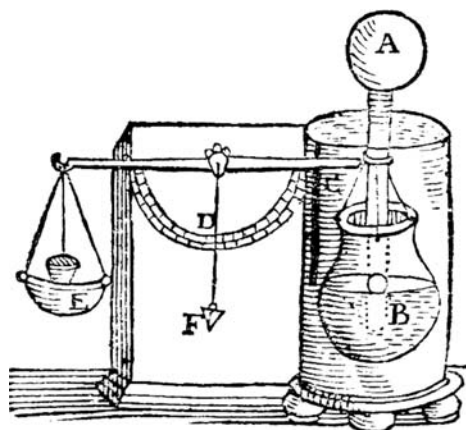
Slika 2: Lovec z zračnim obročem okoli ledij brodi čez vodo s puško in priboljškom za svojo večerjo.³⁸



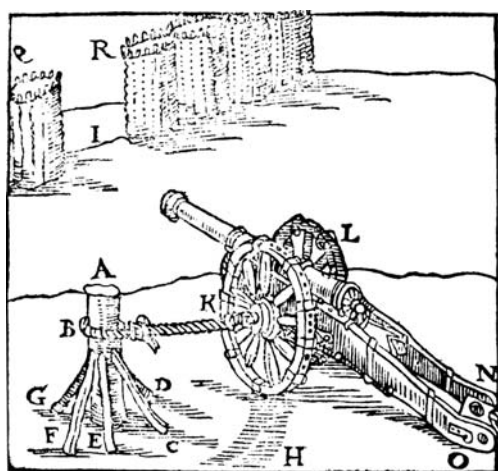
Slika 3: "Izum" za pisanje kopij v času, preden smo dobili na voljo fotokopirni stroj.³⁹



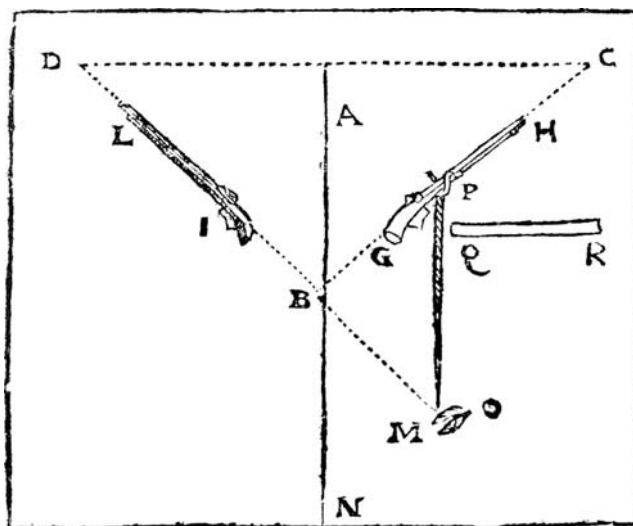
Slika 4: Ponazoritev legende o Arhimedovem kurjenju z zrcali med obrambo Sirakuz pred rimsko invazijo v knjigi, ki so jo hranili cistercijani v Stični.⁴⁰



Slika 5: Skica tehtanja zraka v knjižnici Stične; prvi ga je opravil Koprčan Santorio Santorio (* 1561 Koper; † 1636) kot uvod v Torricellijeve vakuumske poskuse.⁴¹



Slika 6: Pripet top za ublažitev sunka ob strelu.⁴²



Slika 7: Ciljanje s puško v zrcalni sliki.⁴³

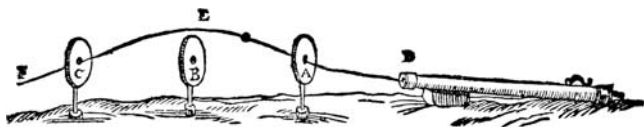
³⁸ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 468.

³⁹ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 48; Harsdörffer, 1651, 2: 48.

⁴⁰ Harsdörffer, 1651, 2: 258.

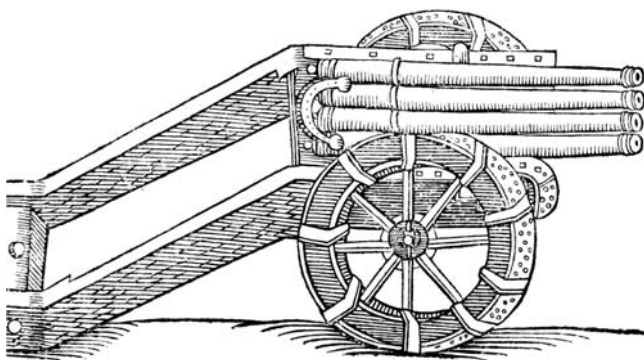
⁴¹ Harsdörffer, 1651, 2: 365.

⁴² Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 435.



Slika 8: Skica parabole poti izstrelka v nekdanji knjižnici Stične.⁴⁴

V drugem zvezku je Harsdörffer opisal Montejeve gibljive slike, Licetijevo luminiscenco in Bettinov opis zažiganja z Arhimedovimi zrcali. Povzel je Magnijeve in Kircherjeve poskuse z vakuumom nad stolpom živega srebra, vendar pri tem ni omenil Guerickeja.⁴⁵ Zanimal ga je Fracastorov magnet, uporaben za premikanje slik v zraku, Heronova kroglja z nadtlakom kot prednik parnega stroja in Baconov opis vetrov; vestno je ponazoril papirnate sosredne kroge za tvorbo nemških stavkov, preizkušanje Drebblove podmornice na Temzi in Furttbachove kovinske ladje. Po tedanji blagohotni navadi je delo končal z alkimijo.⁴⁶



Slika 9: Top s štirimi cevmi je navduševal cistercijane v Stični.⁴⁷

V tretji knjigi je Harsdörffer ponudil bralcu dvojno pero za pisanje kopij, Kircherjeve sicer malce zgrešene egipčanske raziskave, Kopernikovo gibanje Zemlje in navodila Hrvata Marina Getaldića za tehtanje kovin po določilih Arhimedovega zakona. Harsdörffer je rad igral šah ali damo z živimi figurami: levo je razporedil ženske, desno pa moške. Trdnjave, pogosto imenovane kar slone, je oblekel v

španske obleke, lovce v velško nošo; preobrazbe željni kmetje so bili dvorjani oziroma dvorne dame.⁴⁸ Opisal je statiko nagnjenih stolpov v Pisi in Bologni, domačo in indijsko uporabo tobaka, predvsem pa pogon ladij brez jader ali vesel,⁴⁹ ki je kmalu pripeljal do izuma parnika.

Harsdörffer je opisal svoj čas priljubljen nov Torricellijev poskus s cevjo, polno živega srebra, ki jo zapremo s prstom in nato urno zasukamo. Zanimali so ga Magnijeve in Mersennovi poskusi s Torricellijevim vakuumom, Pascalovo barometriško merjenje višin in vakuumski poskusi Keplerjevega praškega sodelavca Benjamina Bramerja.⁵⁰

Harsdörffer je ponudil številne zabavne odgovore: kako dolgo človek zdrži brez jedi, Baconovo mnenje o uporabi soli, dobrodejnost popoldanskega spanca in za nameček še 34 kratkih prijetnih vprašanj z odgovori, primernimi za večerno družabno zabavo.⁵¹

Cistercijani v Stični se niso izogibali niti uporabi vakuuma v tedanjih vojaških vedah. Wolfgang Augustin Meyer (Mayr, Mayer) je predgovor svojega vojaškega priročnika, ki so ga brali cistercijani v Stični, datiral v Ulmu dne 8. 1. 1680. Nenavadna knjiga je uvodoma postregla z 38 figurami – šele po slikah je sledilo začetno poglavje z opisi orodij.⁵² Nato je nanizal nadrobnosti o vakuumskih črpalkah in tlačilkah z razmeroma zapletenimi tesnili ter izpustnimi odprtini, priročno prirejenimi za črpanje zraka; dodal je opis velikih krogel z vodo⁵³ in nekaj manjših. Posebno podrobno se je lotil navodil za pripravo smodnika; naštel je mase uporabljenih snovi z alkimističnimi znaki za smodnik, vodo, žveplo, terpentin itd.⁵⁴ Zvedavemu bralcu je priročno postregel z navodili in količinami, potrebnimi za mešanje, opisom najboljših raket in vakuumskih črpalk; znal je preverjati kakovost smodnika in tisti čas priljubljenih ognjenih krogel.⁵⁵ Za merjenje mas je uporabljal *Loth*, ki je štel blizu 13 gramov.⁵⁶ Vnetljive snovi je izdeloval iz arzena in žvepla, povzel pa je celo napredno topničarsko uporabo geometrijskih naprav ob naštevanju raznovrstnih polnitev strelnega orožja.⁵⁷ Za poučen konec je navedel deset pravil izurjenega

⁴³ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 494/495.

⁴⁴ Schwenter, Harsdörffer, 1636, 1: 423.

⁴⁵ Harsdörffer, 1651, 2: 426, 453, 456, 464-467.

⁴⁶ Harsdörffer, 1651, 2: 474, 478, 480, 482, 493-494, 589.

⁴⁷ Harsdörffer, 1651, 2: 510.

⁴⁸ Harsdörffer, 1653, 3: 48, 73, 153, 308-309, 391, 405.

⁴⁹ Harsdörffer, 1653, 3: 432, 462-464, 479; Harsdörffer, 1651, 2: 493, 659.

⁵⁰ Harsdörffer, 1653, 3: 659, 466.

⁵¹ Harsdörffer, 1653, 3: 541-544, 551, 566, 656.

⁵² Meyer, 1680, 1.

⁵³ Meyer, 1680, 13-14 in figura 27.

⁵⁴ Meyer, 1680, 24.

⁵⁵ Meyer, 1680, 25, 26, 32, 33, 39, 56.

⁵⁶ Meyer, 1680, 34.

⁵⁷ Meyer, 1680, 35, 45, 51-53, 72.

topničarja,⁵⁸ vajenega dela z vakuumom, ki se tvori v strelni cevi.

Kljub tekmovalnosti med redovoma se cistercijani v Stični niso izogibali niti jezuitskim razmišljanjem o vakuumu: želja po znanju pač ne priznava posvetnih omejitev. Slovenski jezuit Janez Krstnik Cruxilia (Križnič, * 23. 6. 1623 Tolmin; † 1684 Celovec) je svojo knjigo, shranjeno v samostanu v Stični, začel z logiko, nadaljeval pa s fiziko na 94 samostojno oštevilčenih straneh. Tretji del je posvetil matematični fiziki na 50 straneh; nadaljeval je s fiziko-etiko na 38 straneh in dodal še zadnji del, metafiziko. Delo je prevzetno posvetil cesarju Leopoldu I. v obliki filozofsko-fizikalnega izpita na graški Univerzi, kjer je brez pretirane strogosti spraševal domačega študenta Gregorja Sigfrida grofa Dietrichstena. Vestni študent je najprej obravnaval Aristotela⁵⁹ v slepi veri, da narava nasprotuje umestitvi vakuuma; fizika praznega prostora naj bi bila diabolična, vendar se je Bog zmožen kosati celo z njo. Pri tem ni podrobneje opisal slabi dve desetletji starega Torricellijevega poskusa. Sledili sta matematična fizika in za nameček še fizikalna astronomija; obravnavo je kronal ob tehnični fiziki, ki jo je povezal s statiko vakuumskih in drugih strojev.⁶⁰ Na konec je razvrstil vprašanja iz vseh Cruxiliovih izpitnih področij na neoštevilčenih straneh.

Cistercijanom iz Stične niso bili odveč niti protestantski opisi vakuuma; zato so brali Sperlettevo knjigo, posvečeno Frideriku III. Brandenburškemu, gospodarju Prusije in mesta Magdeburg, v katerem je donedavna županoval sloviti vakuumist Otto Gruericke. Sperlette je bil gimnazijski rektor, doktor filozofije in javni, po današnjem izrazoslovju pač redni profesor. V podnaslovu je navedel matematiko z razlago neizogibnih zakonov gibanja. Sledili so resnični principi teles in opis prave narave vakuuma.⁶¹ V naslovu je napovedal slike, ki jih je postavil kar med tekst; narisal je lično ponazoritev lomnega zakona.⁶² Razlagi Evklida je prav tako dodal sliko, za nameček pa je spodobno skiciral Descartesove vrtnice.⁶³ V drugem delu knjige je poročal o zodiaku, zvezdah stalnicah, težnosti in lahkosti, pa tudi o dežju.⁶⁴ Za zaključek je Sperlette postregel s vprašanji iz celotne fizike: v 5. vprašanju je prostodušno nakazal zmoto Epikurja in Gassendija; zagrizeno je odklonil

atome z vmesnim vakuumom vred. 42. vprašanje je posvetil lokalnemu gibanju, 126. vprašanje pa Luni.⁶⁵

Med priljubljenim cistercijanskim čtivom v Stični je bil Eusebius Amort (* 15. 11. 1692 Bibermuehle na Bavarskem; † 5. 2. 1775 Polling); znameniti učenjak, kanonik, profesor teologije in knjižničar v Pollingu pri Münchnu. Amort je v tretjem fizikalnem delu opisal fizikalne sisteme, pa tudi astronomijo Ptolemaja, Tycha in Kopernika. Posebno podrobno se je lotil Galilejevih idej ob Torricellijevih vakuumskih poskusih z barometrom⁶⁶ in s termometrom vred.⁶⁷ Zadnjih 93 strani po posebni fiziki je posvetil metafiziki, ki pa je zvenela bolj kot privesek, nič kaj podoben posebni četrti knjigi. Ob zaključku je prvih pet tabel s slikami posvetil astronomiji, šesto barometrom in vakuumski tehniki svojih dni, zaključne tri pa biologiji.

Naših gora list **Josip pl. Zanchi** (* 23. 8. 1710 Reka; † 1786 Gorica) je zastopal nove tokove Boerhaavejevih učencev v fiziki in filozofiji na Dunaju; rojen je bil na Reki v patricijski družini. Dne 1. 11. 1725 je vstopil v jezuitski noviciat na Dunaju. Poučeval je na kolegiju v Gorici in tam objavil knjigo z zgodovinsko-sholastično vsebino.⁶⁸ Med letoma 1741–1752 je poučeval matematiko, logiko, fiziko, metafiziko in etiko na Terezijanišči in na dunajski univerzi.



Slika 10: Zanchijev grb

⁵⁸ Meyer, 1680, 74-75.

⁵⁹ Cruxilio, 1662, 57.

⁶⁰ Cruxilio, 1662, 863, 969, 1292, 1411.

⁶¹ Sperlette, 1694, 13, 65.

⁶² Sperlette, 1694, 89, 97.

⁶³ Sperlette, 1694, 40, 97, 149.

⁶⁴ Sperlette, 1694, 166, 171, 187, 213.

⁶⁵ Sperlette, 1694, 315, 319, 328.

⁶⁶ Amort, 1734, 3: 212, 213.

⁶⁷ Amort, 1734, 3: 235.

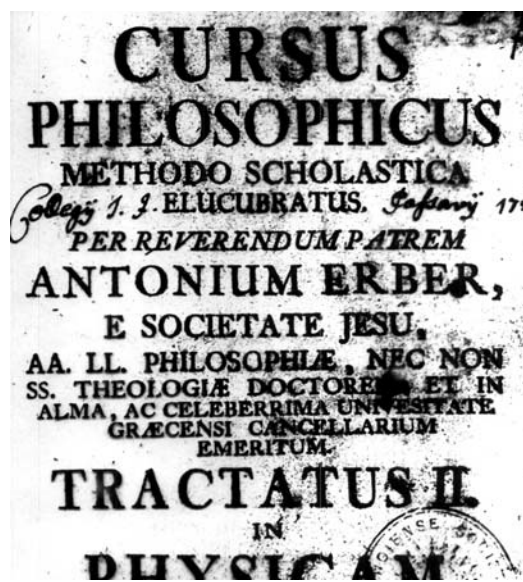
⁶⁸ Lovato, 1959, 135; Korade, 1990/91, 26.

Cistercijani so brali Zanchija, ki resda še ni sprejel nove Boškovićeve dinamične filozofije in fizike; svojo razlago je raje utemeljil na Musschenbroekovi nizozemski inačici Newtonove fizike, ki je bila nadvse priljubljena tudi med jezuiti v Ljubljani. Rečan Zanchi je na svoj način obnovil Aristotelov nauk o materiji in formi v dvojnem, metafizičnem in fizikalnem pomenu. K prvi knjigi "splošne fizike" na 380 straneh je dal privezati še drugo knjigo "posebne fizike" z lastno naslovnico in številčenjem strani; obe knjigi so na koncu družile skupne slike. Prve med njimi so bile lične skice magdeburškega in drugih poskusov z vakuumom, ki so že stoletje burili duhove. Zanchi je splošno fiziko delil na splošne principe⁶⁹ in pojavne vrste teles. V drugi knjigi je opisal vse tri astronomske sisteme: Ptolemajevega, Kopernikovega⁷⁰ in Tychovega v vrstnem redu po starosti nastanka. Sledila je obravnava vloge vode in ognja pri spreminjanju vremena. S pridom se je obregnil ob posebne pojave, kot je bil severni sij, obenem s sodobno metalurgijo in celo alkimijo.⁷¹ Nato je po vrsti obravnaval pojave zunaj mehanike: ogenj in mraz,⁷² elastičnost,⁷³ predvsem pa za tisti čas nenavadni sili magneta in elektrike.⁷⁴ Ob promociji svojega bakalavra grofa Ivana Patačiča pl. Zajezda je v latinščino prevedel Noël Regnaultov komentar Voltairove priredbe Newtonovega dela.⁷⁵ Knjiga je bila pozneje še štirikrat ponatisnjena;⁷⁶ kupili so jo cistercijani v Stični, obenem pa tržaški in ljubljanski jezuiti.

Redovniki v Stični so si privoščili tudi knjige svojega soseda jezuita (Franca Ksaverja) Antona Erberga (21. 10. 1695 Dol pri Ljubljani; † 3. 10. 1746 Ljubljana), prvega kranjskega pisca fizikalnega učbenika. Anton je do petindvajsetega leta v Ljubljani obiskoval nižje študije, študiral filozofijo, vstopil med jezuite, opravil noviciat, vodil kongregacije, predaval v višjih in nižjih gimnazijskih razredih. Tako je dodobra spoznal ljubljansko višjo šolo, ki jo je pozneje vodil. Med letoma 1720 in 1723 je študiral teologijo v Gradcu in obenem skrbel za knjižnico. Po tretji prisegi v Judenburgu se je znova vrnil v Gradec in tam med letoma 1725 in 1728 poučeval etiko in nato triletni tečaj filozofije s fiziko. Triletni tečaj filozofije je Anton Erberg ponovno imel na Dunaju med letoma 1729 in 1731. Od 8. 12. 1744 do smrti je bil rektor v Ljubljani. Po smrti objavljeno Logiko, Splošno in Posebno fiziko ter večkrat ponatisnjeno

Dialektično filozofijo je sestavil že med poučevanjem filozofije na Dunaju in v Gradcu med letoma 1725 in 1735; z objavo je odlašal v pričakovanju terezijanskih reform, ki so sredi stoletja zapovedale nov način pouka fizike. Umrl je že pred spremembami prirodoslovnih predavanj v Ljubljani in na drugih habsburških kolegijih. Antonova fizika je izšla kot drugi in tretji del tečaja filozofije za visokošolski pouk, medtem ko je bila njegova *Institutiones dialecticae* namenjena nižjim stopnjam pouka.⁷⁷ Splošna fizika je bila tiskana s cesarskim privilegijem 4. 11. 1750, posebna s poskusi in vakuumskimi tehnikami pa naslednje leto. Takoj nato je cesarski dekret iz leta 1752 zapovedal delitev predavanj fizike na splošni in posebni del. Tako naj bi učbenik z avtoriteto pokojnega rektorja Antona Erberga podkrepil uvajanje novotarij pri preučevanju fizike.

Menihi iz Stične so živeli na krasu in so se zato živo zanimali za Gruberjeva raziskovanja, ki so "meso postala" ob njegovem ljubljanskem prekopu. Leta 1769 je cesarica zahtevala poročilo o izsuševanju ljubljanskega barja. Gruber je na poziv deželnihi stanov v istem letu predstavil dva predloga za varovanje Ljubljane pred poplavami in za izsuševanje barja. V prvem je načrtoval poglobitev Ljubljanice za dokaj skromno ceno 74 271,42 gld, v drugem pa prekop za 82 744,17 gld. Prekop je bil tako le za 10 %



Slika 11: Naslovna stran Erbergove Splošne fizike (1750), prve fizikalne knjige kranjskega učenjaka

⁶⁹ Zanchi, 1748, 1–121.

⁷⁰ Zanchi, 1748, 15, 18.

⁷¹ Zanchi, 1748, 106, 113, 140, 219.

⁷² Zanchi, 1748, 318.

⁷³ Zanchi, 1748, 342.

⁷⁴ Zanchi, 1748, 355.

⁷⁵ Zanchi, 1748, 22.

⁷⁶ Sodnik-Zupanec, 1943, 22–23; Martinović, 1992, 88, 90; Vanino, 1987, 183.

⁷⁷ Sodnik-Zupanec, 1975, 235.

dražji in Gruber je z vsemi silami stavil nanj; kot zviti "tajkun" njega dni je seveda prikupno izstavil najnižje možne stroške v upanju, da jih bo med samim delom znal nekoliko naviti.

Dvorni odlok je leta 1770 zapovedal ustanovitev posebne komisije za izsuševanje ljubljanskega barja. Člani komisije so bili inženir Liber(ius) iz slovite ljubljanske učenjaške družine, Gruber in Lecchi, ki se je tedaj mudil v Ljubljani. Po naročilu oblasti je vsak od treh poverjenikov sporočil svoje mnenje. Lecchiju so v Milano poslali načrte za gradnjo prekopa; ni mu prirasel k srcu, zato je tem povzročil sobratu Gruberju obilne preglavice. Lecchiju se je zdela poglobitev in razširitev struge Ljubljanice boljša rešitev. Gruber je kritiziral predloge Fremauta, "P. Lecchia (sic!), milanskega jezuita in znanega matematika" ter inženirja S. Huberta. Vsi so zagovarjali poglobitev, Lecchi pa celo razširitev struge Ljubljanice. Vendar se njihova rešitev Gruberju ni zdela veliko cenejša, ogrozila pa naj bi celo hiše ob Ljubljani, denimo dom barona Zoisa na Bregu. Najbolj ogrožen bi bil sam jezuitski kolegij z zidovi nad desnim bregom Ljubljanice ob začetku njenega toka skozi tedanjo Ljubljano. Ljubljanski jezuiti so si zato želeli prekopa; ker se je Gruber izkazal kot prvovrsten domači učitelj Žige Zoisa, ga je podprl tudi Žigov oče, najbogatejši Kranjec Michelangelo Zois. Medtem ko je Gruber Žigo vpeljal v skrivnosti najnovejših vakuumskih dognanj, je obema z očetom pridno pihal na dušo o ogroženosti njune palače na Bregu, če bi, Bog ne daj, obveljal Lecchijev predlog.

Lecchi je svojo kritiko Gruberjevega prekopa objavil tik pred prepovedjo jezuitov dne 23. 3. 1773, ko so bila prekopavanja v beli Ljubljani že v polnem teku. S tem je seveda krepko podprl Gruberjeve nasprotnike, čeprav sta bila tisti čas oba z Gruberjem še zavezana jezuitskemu redu. Knjigo je posvetil Francescu III.⁷⁸ iz hiše Este, vojvodi Modene, Reggia, Mirandola itd. Posmrtno delo s podobno snovjo je Lecchi posvetil nadvojvodi Ferdinandu,⁷⁹ štirinajstemu otroku Marije Terezije, ki je bil poročen z Francescovo vnukinjo in edino dedinjo Marijo.⁸⁰ Tako je Lecchi obe svoji osnovni deli o prekopih posvetil vojvodom Este in njihovi Modeni, kjer je načrtoval več odmevnih ureditev voda. Seveda so cistercijani v Stični obe knjigi s pridom prebirali.

Redovnike v Stični so močno zanimale natege, sifoni in podobne naravne z vakuumom povezane pritiskline voda na domačem krasu: zato so kupili številna dela jezuita Lecchija. Leta 1765 je jezuit **Giovanni Antonio Lecchi** (* 1702; † 1776) objavil Boškovićevo pismo o načelih za priročna pravila merjenja voda, ki tečejo v koritih; dodal je postopek izračunavanja povprečne hitrosti toka.⁸¹ Lecchi je bil poleg Grandija⁸² vodilni strokovnjak za italijanske vode. Med letoma 1734 in 1735 je bil profesor matematike v Pavii. Od leta 1738 do prepovedi Družbe je poučeval na univerzi Brera v Milanu, kjer je pozneje predaval Boškovič. Nato je postal dvorni matematik in hidravlik Marije Terezije z letno plačo 300 florintov; v lovu za dodatni priboljšek je za papeža Klementa XIII. urejeval rečne tokove v pokrajini Emilja-Romanija.⁸³ Že leta 1752 je objavil knjigo o Newtonovem infinitezimalnem računu; tako je ob Boškoviču postal eden prvih raziskovalcev nove fizike in matematike med laškimi jezuiti. Vendar je Boškovič že 27. 5. 1766 ugotavljal, da Lecchijeva knjiga vsebuje "napačne domneve" njegovega sovražnika, pariškega akademika d'Alemberta.⁸⁴ Na začetku leta 1774 je Boškovič v pismu učencu in sodelavcu Francescu Puccinelliju (* 1741; † 1809) še priporočal Lecchijevo delo, po Lecchijevi smrti pa se mu je 25. 10. 1780 povsem odrekel.⁸⁵ Gabrijel Gruber je istočasno prav tako spremenil mnenje o Lecchiju; mož se mu je zameril zaradi ostre presoje ljubljanskega prekopa.



Slika 12: Naslovna stran knjige z Lecchijevimi kritikami Gruberjevih idej, ki so jih brali cistercijani v Stični.⁸⁶

⁷⁸ Francesco III. Maria (* 2. 7. 1698 Modena; † 22. 8. 1780 Varese).

⁷⁹ Ferdinand Karl Anton Joseph Johann Stanislaus, nadvojvoda Avstrije, vojvoda Modene (* 1. 6. 1754 Schönbrunn; † 24. 12. 1806 Dunaj).

⁸⁰ Marie Beatrice Ricciarda d'Este, princesa Modene (* 7. 4. 1750 Modena; poroka 15. 10. 1771; † 14. 11. 1829 Dunaj).

⁸¹ Boškovič, 1765, 319–345.

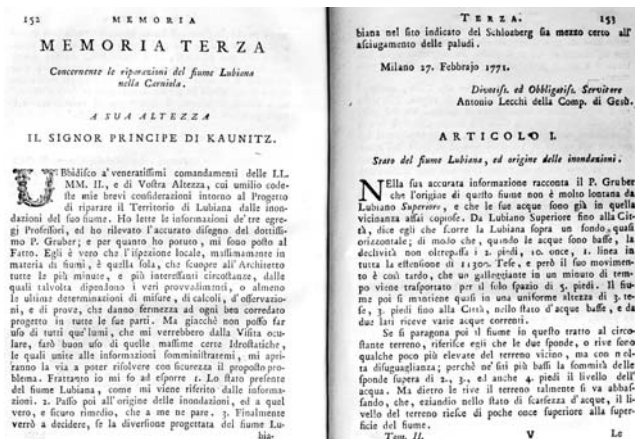
⁸² Abbé Guido Grandi (* 1. 10. 1671 Cremona; † 4. 7. 1742 Pisa).

⁸³ Ingot, 1997, 140; Lecchi, 1824, viii.

⁸⁴ Jean Le Rond d'Alembert (1717–1783).

⁸⁵ SBL (1925–1932) 1: 268; Martinovič, *Filozofski* 1992, 282–283; Markovič, 1969, 662, 822, 897; Boškovič, 1980, 181, 190 (pismi 28. 11. 1765, 27. 5. 1766).

⁸⁶ Lecchi, 1773, 152.



Slika 13: Lecchi o ljubljanskem prekopu s kritiko Gruberjevih idej, ki so jo brali cistercijani v Stični.⁸⁷

Lecchi je knjigo razdelil v dva dela, ki ju je sicer vezal skupaj, oštevilčil pa vsakega zase. V drugem delu je najprej v dveh disertacijah predstavil svoje delo na urejevanju dveh italijanskih voda. Večji del knjige⁸⁸ pa je posvetil svojim vakuumskim in hidrodinamičnim raziskavam posameznih krajev Nemškega cesarstva v letih 1769, 1770 in 1771. V petih razdelkih je opisal svoja dela v Šibeniku, na reki Adiži, v Trentu (Trevisu) ter ob Jadranu v Anconi. Ljubljani je posvetil tretji razdelek, ki ga je že 27. 2. 1771 poslal kanclerju in zunanjemu ministru Kaunitzu.⁸⁹ Skliceval se je na Gruberjevo poročilo in načrte v razmerju 1 : 11 300, tako da svojemu spisu niti ni priložil posebnih skic. V treh člankih je opisal tedanje razmere ob Ljubljani, priporočal izboljšave in svoje končne odločitve, ki so kljub zapisanim pohvalam Gruberja med vrsticami ostro nasprotovale Gruberjevim namenom. Povzel je Gruberjeve meritve padca, širine, pritokov, bregov in poplav Ljubljane. Opis je začel ob velikem znižanju struge pod jezuitsko šolo za vstopom v Ljubljano pri hiši barona Codellija; le-ta je bil sprva družabnik Michelangela Zoisa, saj sta bila oba doma z Bergamskega. Lecchi je naštel brzice in ovire ob nadaljnjem toku zaspane reke. Upošteval je raven struge, globino toka in vpliv dna. Iz izkušenj v Ferrari, Bologni in med urejevanjem toka Renoja, ki se izliva v reko Pad, je spoznal nestalno spremenljivost ravninskih rek. Poleg tehniških je uporabljal tudi prijetne razmišljujoče opise "narave voda v njih prostem toku" in svetoval: "ne oddaljiti se preveč od naravnih okoliščin ... pustimo reko tam, kjer je bila

stoletja".⁹⁰ Ljubljano z Barjem vred je na posrečen način obravnaval kot jezero, ki lahko dviguje svojo gladino glede na vir, deževje, peščene nasipe, mline in druge okoliščine.

Pri meritvah leta 1769 so Lecchiju pomagali Breguin, Marcy⁹¹ in Hubert.⁹² Lecchi je ocenil prostornino materiala, ki bi ga bilo treba odstraniti na začetku Ljubljane in v samem mestu; nameraval je povečati hitrost reke, da ob pomladanskih poplavah potem ne bi narasla več kot za štiri čevlje. Katere ovire kaže premagati, da bi dosegli zaželeno hitrost toka? V razpravi je navajal mnenje profesorja Gruberja, čeprav se je Lecchiju zdelo, da vsi podatki o rečnem toku niso na voljo. Tudi popolno uničenje ljubljanskega prekladališča in mlina, ki sta bila zapisana poplavi, mu ni šlo v račun; v nos so mu šli domnevno neznanski stroški. Zato je predlagal uporabo zapornic, kot so se že obnesle na italijanskih rekah. To je bilo seveda veliko cenejše, saj bi namesto dela človeških rok ali dokaj bornih naprav porajajoče se vakuumске tehnike parnih in mehanskih strojev uporabil kar moč toka reke; le-ta naj bi sama poglobila svojo strugo v dveh ali treh letih. Podoben postopek, kjer reka sama prijazno dolbe lastno dno, je Lecchi pred tem preizkusil pri izsuševalnih delih v okolici Bologne; seveda je treba izkopano dno vsako leto znova vzdrževati. Po drugem letu dela naj bi reka "lastnoročno" izdolbla svoje korito za dva čevlja, v tretjem in četrtem letu pa še za dodatna dva čevlja. Nove poglobitve bi pripomogle k stalnosti rečnega dna. Res pa bi poglobitev Ljubljane onemogočila delo mlinov na koncu mesta, ki bi obviseli previsoko nad vodo. Lecchiju je bilo zanje žal, "a takšen je bil pač davek splošne blaginje", je sarkastično pripomnil.

Lecchi je imel nekaj pomislekov, ni si še podrobno ogledal ljubljanskih okoliščin, temveč je povzemal podatke predvsem po Hubertu. Glede izsuševanja barja se je skliceval na Gruberjeve skice⁹³ in upošteval podzemne pritoke Ljubljane. Zavzemal se je za ohranitev starih mostov in spodbujal postavitev novih; vsekakor je bilo vse skupaj še vedno dokaj cenejše od prekopa.

Za zaključek je Lecchi kritiziral Gruberjev projekt kanala, čeprav se je vedno znova skliceval na Gruberjevo skico. Prekop naj bi speljali na sredi med dvema hriboma od Codellijeve hiše naprej; z njim bi

⁸⁷ Lecchi, 1773, 152.

⁸⁸ Lecchi, 1773, 79–195.

⁸⁹ Lecchi, 1773, 152–173. Princ Wenzel Anton grof Kaunitz-Rietberg (* 2. 2. 1711; † 27. 6. 1794).

⁹⁰ Lecchi, 1773, 156, 173.

⁹¹ Abbé Jean François Marcy (Marci, prvotno Jean Bosquet, * 1711 Verdun; † 1791 Löwen) je živel od leta 1828 v hiši podkralja Neaplja Aloisa Thomasa Rajmunda grofa Harracha. Leta 1744 je postal dunajski dvorni matematik in štiri leta pozneje direktor fizikalno-matematično-astronomskega kabineta v hiši cesarja Franca I. Stefana. Leta 1761 je kot van Swietenov naslednik prevzel položaj direktorja fizikalnih in matematičnih ved na dunajski filozofski fakulteti. Praktični Marcy je leta 1767 zaslovel z izumom pisalnega stroja.

⁹² Lecchi, 1773, 157, 158.

⁹³ Lecchi, 1773, 162.

seveda speljali večji del voda iz prvotne struge in povečali njihovo hitrost. Vendar je Lecchi po dolgoletnih izkušnjah menil, da se brez očitne nuje ne gre lotiti tako dragega in korenitega posega. Po Lecchiju Ljubljana že ima dovolj veliko silo pri Starih jamah ob mlinu, kjer se vanjo izliva Gradaščica, preliv pa bi seveda zmanjšal silo vode v reki. Preusmeritev vode v pretok bi odtegnila nekaj voda, ki so bile doslej na razpolago mlinom. Po Lecchiju in Galilejevem študentu Castelliju⁹⁴ je količina vode sorazmerna njeni hitrosti,⁹⁵ kar je seveda močno poenostavljen Bernoullijev izrek. Tako prekop sam po sebi ne bi odpravil grozečih poplav, saj bi učinkoval le pri razmeroma nizkem vodostaju. Poleg tega pritoki Ljubljanske prinašajo veliko materiala; lahko celo zasujejo kanal in onemogočijo vrtenje mlinov. Zato je prekop premeteno opisal kot svojevrstno tveganje in s tem speljal vodo na svoj mlin.

Končno je Lecchi dodal še nekaj blestečih namigov o zasebnih interesih ljudi, vpletenih v razmišljanja o ljubljanskem kanalu,⁹⁶ s tem je seveda posegel v samo srž problema, med zlato rumene žvenketajoče cekine. Lecchijeva poglobitev in razširitev Ljubljanske ne bi niti približno obrnila toliko denarja, kot ga je Gruberjev prekop, ki je postal tisti čas eden največjih projektov v celotni Habsburški monarhiji.

Po drugi strani je Gruber z računi pretokov, padcev, in podzemnih praznin predstavil svoj kanal ob podpori majorja Struppija⁹⁷ in Huberta.⁹⁸ Za sabo je imel barona Zoisa in še prenekatero druge kranjske velmože; tako so 9. 3. 1771, deset dni po Lecchijevem poročilu Kaunitzu, dunajske oblasti sklenile pripraviti denar in dati Gruberju zeleno luč. Lecchijeva in kmalu za njo tudi Kaunitzova zvezda sta začeli zahajati, Gruberjev ugled pa je strmo naraščal. Lecchi je umrl v času, ko je Gruber še vodil dela pri prekopu; v posmrtni izdaji svojih del o plovniških kanalih leta 1776 ni več omenjal spora ob Ljubljanci, temveč se je raje osredinil na kanale v Milanu, Modeni, Reggio in Benetkah.⁹⁹

4 SKLEP

Cistercijani iz Stične so več stoletij gradili središče učenosti na Dolenjskem, pri tem pa so poznavalsko posegali tudi na področje tehnike in vakuumskih naprav, tesno povezanih z urejevanjem kraških voda v svoji neposredni ljubljanski soseščini. Dovolj zgodaj so sprejeli pravilne razlage zgodnjih vakuumskih

poskusov, predvsem iz knjig, podedovanih po sobratu Florjančiču; žal pa je bil poltretje desetletje po Florjančičevi smrti samostan v Stični nepremišljeno ukinjen in marsikatera knjižna dragocenost se je ponevedoma za vekomaj izgubila na poti iz Stične v belo Ljubljano.

5 VIRI IN OKRAJŠAVE

- ER** = Knjižne številke Matematičnega in Fizikalnega dela Erbergove knjižnice v Dolu pri Ljubljani, danes v **NM**
FSLJ = Knjige ljubljanske frančiškanske knjižnice
FSNM = Knjige novomeške frančiškanske knjižnice
J = Popis некоč jezuitskih knjig na ljubljanskem liceju (1775)
KSSKL = Knjižne številke škofjeloške kapucinske knjižnice
NM = Knjižnica Narodnega muzeja v Ljubljani
NŠALJ = Nadškofijski arhiv v Ljubljani
NUK = Signature knjig in rokopisov Narodne in univerzitetne knjižnice v Ljubljani
ST = anonimno. 1784. Allgemeinen B. k.k. Bibl. Sittich = Katalog Alphabetisches Verzeichnis der kaiser. königl. Bibliothek zu Sittich. NUK Ms 22/83 (prepis); Ms 21/83
T = Knjige nekdanje turjaške "knežje" knjižnice v Ljubljani
TE = Terpinov katalog gornjegrajske knjižnice iz leta 1655 (NŠALJ)
W = Franc Wildov popis ljubljanskih licejskih knjig (1800–1803)

6 LITERATURA

- Agricola, Georg. 1546. De ortu et causis subterraneorum lib.V. De natura eorum quae effluunt ex terra. lib. IIII. De natura fossilium lib. X. De veteribus et novis metallis lib. II. Bermannus, sive de metallica dialogus. Interpretatio germanica vocum rei metallica, addito indice foecundissimo. Folio. Basilea: Froben. (NUK-8947; ST-21/83 103v)
- Amort, Eusebius. 1730. Philosophia Pollingana ad normam Burgundicae, in qua I. Summulae, Logica, et Metaphysica eomodq, quo in Academico dictari solent, continentur. II. Principia peripatetica, praecipue juata scholam recentiorum, ad captum explicantur; demonstrator et cim mechanicas Newtonicorum (Neotericorum) principiis concilatur. III. Experimenta praecipua, quae post editionem Philosophiae Burgundicae ab academia regiascientiaeum Parisiensi aliisq auctoribus prodierunt, supplentur. IV. Varia nova opuscula philosophica in serentur, inter quae: 1. Vindice prorsus nova ac solidae Phiae peripateticae. 2. Notitia critica de Logica Veterum et Neotericorum, praesertim Platonis, Lulli Arlandi, Wilffi. 3. Principia artis criticae explicate ac demonstrate in quibus continentur regulae criticae ex SS. Patribus et dissertatione de authoribus ex stylo dignosondis. 4. Systemata omnium Philosophorum, praesertim Gassendi, Cartesii, Newtoni et chymicorum. 5. Refusata Systematis Copernicana nova. 6. Notitia accurate, de coelis, ex novissimis observationibus. 7. Novum Systema declinaris magnificae. Autore R. D. Eusebius Amort. Canonico. Augsborg: Veith. (Lind, 1992, 368). (NUK-5032). Tretji del: 1734. Venetiis: Recurti (FSLJ; J-609; NUK-4867; ST-22/83 109v)
- Apian, Peter. 1524. Cosmographicum liber Petri Apiani Mathematica studiosae collectuae. Basileae: Henri Petrina (NUK-G 4330; privezan Münster 1533). 1533 (ST-21/83 97v in 21/83 100r); 1551 (ST-21/83 99r); Prevod: 1575. La cosmographia de Pedro Apiano, corregida y anadida por Gemma Frisio, medico y mathematico. La manera de destruciur y situar los Lugares, conel vao del anillo astronomico, del mismo auctor Gemma Frisio. El sitio y descriptione de las Indias y mu(n)do nuevo, sacada dela historia de Francisco Lopez de Gomara, y dela cosmographia de Ieronimo Giraua Tarragonez. En Anvers (Antwerpen): Iuan Bellero al Aguila de Oro (T)

⁹⁴ Abbé Benedetto Castelli (* 25. 4. 1577 Brescia; † 1644).

⁹⁵ Lecchi, 1773, 168.

⁹⁶ Lecchi, 1773, 173.

⁹⁷ Vincenc Jurij Strupi (Struppi, * 1733 Trst; † 1810).

⁹⁸ Kopatkin, 1934, 9.

⁹⁹ Lecchi, 1776, 169.

- Aristotel; Argyropoulos, Joannes; Sunczel, Fridericus. 11. 5. 1499. Collecta et exercitata Friderici Sunczel Mosellani liberalium(m) studiorum(m) magistrum in VIII libris physicorum Aristotelis in almo studio Ingolstadiensi. Hagenaw: Heinrich Gran, Johannes Rynman (NUK-R 488). Argyropoulos. 1508. Libri octo physico & Aristotelis per Joannem Argyropoli et graeco in latinu traducti. Venetiis: Jacobus Pentius (Leonard Alantse) (ST=NUK-16575; privez: Argyropoulos; Sunczel. 1506. Collecta et exercitata Friderici Sunczel Mosellani liberalium studio & magistrum in octo libris physicorum Aristotelis: in almo studio Ingolstadiensi. Venetiis: Jacobus Pentius (NUK-18112, NUK-R 20834, T); 23. 10. 1500. Questiones de utilibus librorum de anima cum adjectione textus novae translationis Joannis Argyropoli Bisanti Cirai questiones. Venetiis: Jacobus Pentius (Leonard Alantse) (NUK-18123)
- Bahor, Stanislav. 2000. Stična. Handbuch deutscher historischer Buchbestände in Europa – eine Übersicht über Sammlungen in ausgewählten Bibliotheken 9. Hildesheim & Zürich & New York: Olms-Weidmann
- Bahor, Stanislav. 2005. Samostanske knjižnice na Dolenjskem. Cistercijska opatija Stična. Rast. 66/1: 93–112
- Boethius, Anicije Manilaj Severin. Pred 6. 3. 1491. De philosophia consolata cum commento Pseudo-Thomae Aquinas. Argentinae: Johann Prüss (NUK-4567; ST).¹⁰⁰ Ponatis: 1521. De philosophia consolata. Vienna (NUK-963, Eklibris: Johannis Stephani Florianschich de Grienfeldt). Ponatis: 1682. Anicii Manlii Torquati Severini Boetii De consolatione philosophiae; libri V... Labaci: Joan Baptista Mayr (KSSKL-28, KSSKL-29; ER, NM-1066; NUK-DS 280192). 1733. Vienna: Voigt (NUK-1082)
- Bošković, Rudjer Josip, S. J. 1765. Lettera del P. Boscovich sugli principi, su' quali si possano appoggiare le Regole pratiche per la misura dell'acque, ch'escono dalle aperture, e corrono per gli alvei. Lecchi. Idrostatica. 3/1: 319–345
- Bošković, Rudjer Josip, S. J. 1980. Ruggerio Giuseppe Boscovich, Lettere a Giovan Stefano Conti. Florence: Leo S. Olschki Editore
- Crucilio, Joannis S.J. 1662. Philosophia Quinque partita. Vienna: vdova Susanna Rickesin (NUK-5030; T), folio
- Dolinar, France-Martin. 2004. Knjižnice skozi stoletja. Ljubljana: Filozofska fakulteta
- Glonar, Joža. 1926. Gruber Gabrijel (geslo). SBL. 1: 268–269
- Gramatowski, Wiktor; Rebernik, Marjan (ur.). 2001. Epistolae Kircherianae index alphabeticus index geographicus. Roma: Institutum historicum S. I
- Gspan, Alfonz; Badalić, Josip. 1957. Inkunabule v Sloveniji. Ljubljana: Slovenska akademija znanosti in umetnosti
- Harsdörffer, Georg Philipp; Schwenter, Daniel. 1636. Daniel Schwenter ... Deliciae mathematicae et physicae, oder, Mathemat. Und philosophische Erquickstunden darinnen sechs-hundert drey und sechsig schöne, liebliche und annehmliche Kunststücklein. Nürnberg: Jeremia Dümmler. Drugi in tretji Harsdörfferjev del: 1651
- Heinlein, Petri Henrici ordinis S. Benedicti. 1675. Disputatio Physica de mundo et cielo, de elementi et de meteoris... de principiis rerum naturalium & causis ... universitatis Salisburgensis. Salzburg: Mayr (ST-22/83 109r; NUK-8289 "Sitticensis". Krajši privez: Heinlein. 8. 7. 1675. Quaestiones Selectae ex Physica seu rerum naturalium scientia... Salzburg (NUK-8290)
- Inglot, Marek, S. J. 1997. La Compagnia di Gesù nell'impero Russo (1772-1820) e la sua parte nella restaurazione generale della Compagnia. Roma: Editrice Pontificia Università Gregoriana
- Janeš, Lidija. 2000. Stiške knjige so mi povedale. Diplomsko naloga pri mentorju Francetu Martinu Dolinarju. Oddelek za bibliotekarstvo Filozofske fakultete v Ljubljani.
- Kopatkin, Viktor, S.J. 1934. Gabrijel Gruber S.J. in njegov prekop. Kronika. 1/1: 8–14.
- Korade, Mijo. 1990/91. Filozofska i prirodnoznanstvena djela profesora filozofije u 18. stoljeću. Vrela i prinosi. 18: 21–67.
- Lecchi, Antonio, S.J. 1776. Trattato de' canalli navigabili dell' abate Antonio Lecchi Matematico delle LL. MM. II. Milano: Giuseppe Marelli. – Ponatis. 1824. Milano: Giovanni Silvestri; Bologna: Marsigli.
- Lovato, Italo. 1959. I Gesuiti a Gorizia (1615-1773). Studi Goriziani. Januar-Junij. 25: 85–141
- Lull, Ramon; Rhazi; Albertus Magnus; Skot, Michael. 1546. Preto... Margarita novae... philosophorum lapium... annales Rhaimundo, Rhazi, Albertus & Michael Scoto... (NUK-5146, eklibris Laurentija, opata v Stični, anno 1581)
- Marković, Željko. 1968-1969. Ruđe Bošković. Zagreb: JAZU
- Martinović, Ivica. 1992. Filozofska i prirodnoznanstvena istraživanja hrvatskih isusovaca od Markantuna de Dominisa do Josipa Franje Domina. Isusovačka baština u Hrvata. 77–85
- Martinović, Ivica. 1992. Ljetopis filozofskih i prirodnoznanstvenih istraživanja hrvatskih isusovaca. Isusovačka baština u Hrvata. 87–97
- Meyer (Mayr, Mayer), Wolfgang Augustin. 1680. Lust, Luft, und Feuer Kunst, aus welcher ohne sondern Kosten und Mühe zu erlangen, wie Man Schwärmen groß und kleine Regatten, Pumpen und Masculen Stöcke groß und kleine auf Regattenwerfender zurichten solle. Sambt dann beygefügt allerhand Materien, und ihren zusammengesetzten ordentlichen Dosen und Massen. Wie solchen alles punctualier aus denen beigefügte und volle druck 38 Figuren. In octavo. Ulm: Schultes (ST-22/83 109v; W-1540; NUK "Bibliotheca Sitticensis insertus").
- Minařik, Franc. 2000, 2001. Minařikova Zbrana dela. Uredil Štefan Predin. Maribor: Mariborske lekarne
- Mlinarič, Jože. 1995. Stiška opatija 1136-1784. Novo mesto: Dolenjska založba
- Münster, Sebastian. 1533. Horologographia post priorem aeditionem per Sebast. Musterum recognita, & plurimum aucta atc & locupletata, adiectis multis novis descriptionibus & figuris, in plano, concavo, convexo, erecta superficie & c. Basileae: Henrici Petri (NUK-4331). Prevod: 1538. Fürmalung und künstlich Beschreibung der Horologien... Basileae: Henrici Peter (ST-21/83 99v; NUK-7924)
- Pintar, Ivan. 1925. Haymann (Haiman, Haymon) Ivan Jožef Anton (geslo). SBL. 1: 299.
- Pontani, Joannis. 1539. Liber de meteoris. Argentorati: Craton Mylius (ST-22/83 109r; NUK-8339). Ponatis: 1545. Cum interpretatione Viti Amerbachii. Argentorati: Craton Mylius (ST-22/83 109v; NUK-1697)
- Rost, Johann Leonhart. 1726. Astronomisches Handbuch Nürnberg (NUK-7951, eklibris Joan Dizma Florjančič 1737)
- Schmidt, Vlado. 1963. Zgodovina šolstva in pedagogike na Slovenskem. I. del. Ljubljana: DZS
- Sodnik-Zupanec, Alma. 1943. Vpliv Boškovićeve prirodne filozofije v naših domačih filozofskih tekstih XVIII. stoletja. Ljubljana: SAZU
- Sodnik-Zupanec, Alma. 1975. Izbrane razprave. Ljubljana: Slovenska matica
- Sperlette, Johan. 1693/94. Physica nova, sive philosophia natura. Basoela (ST; NUK-8181).
- Sunzel (Sunczel), Fridericus; Argyropoulos, Joannes. 11. 5. 1499... VIII libris physicorum Aristotelis in almo studio Ingolstadiensi... Hagenaw: Heinrich Gran, Johannes Rynman (NUK-R 488; FSLJ; TE, 1655, 15v). Ponatis: 1506. Venetiis: Jacobus Pentius (NUK-18112=ST-21/83 98r in 21/83 110r, NUK-R 20834, T)
- Umek, Ema. 2006. Kranjska kmetijska družba : 1767.1787. Arhivi. 29/1: 1–34
- Vanino, Miroslav. 1987. Isusovci i hrvatski narod, II. Zagreb: Filozofsko-teološki institut družbe Isusove
- Wolff, Christian. 1715. Halle. Ponatis: 1740-1743. Elementa matheseos universa. Geneve: Gosse (I del. 1743. Geneve (ST; J-451, W-1405 NUK-4240); I in V del. 1733. Geneve: Marcus Michael Bosquet et Socios (J-436; NUK-4049); II-IV del (NUK 4049); II in V del. 1741-1742. Halle: Regeniana (NUK-4073). 1747. Halle/Magdeburg (ER-M67). 1774. Vindobonae: Trattner (FSNM)
- Zanchi, Joseph. 1748. Scientia rerum Naturalis sive Physica au usus academicos accomodata opera et studio P. Josephi Zanchi Societatis Jesu Sacerdotis. Physica P. Josephi Zanchi et Soc. Jesu: inscripta honoribus serenissimi regnii principis Caroli Alexandri Ducis Lotharingiae... dum in ... Universitate Viennensi ... Joannes Comes Patatic de Zajesda ... universam philosophiam publice propugnaret, ex praelectionibus ejusdem R. P. Josephi Zanchi... M. DCC. XLVIII... Tomus primus et secundus in uno volume. Viennae (W-1466, NUK-8479, ST; ER-F61-XCVII)

¹⁰⁰ Gspan, Badalić, 1957, 118.

NOVICE

MODERNO PROIZVODNO INŽENIRSTVO

Priročnik za pomoč pri razumevanju in obvladovanju izdelovalnih tehnologij

Marsikdo se še spominja Strojno-tehnološkega priročnika, ki je pod redaktorstvom žal prehitro preminulega profesorja Murna vrsto let zelo koristno služil svojemu poslanstvu.

Po tej nepredvideni prekinitvi, ki je trajala več kot eno desetletje, se je ideja ponovno obudila z novim založnikom GRAFIS TRADE, d. o. o., http://www.geocities.com/grafis_trade/, in z novim redaktorjem. Tudi razmere, v katerih naj bi priročnik spet našel svoj prostor na mizah tehnologov, konstruktorjev ter učee se mlade generacije na različnih stopnjah izobraževanja, so se bistveno spremenile.

Živimo v času vedno hitrejših sprememb, kar vsi tisti, ki se ukvarjamo z izdelavo različnih gospodarskih dobrin, močno občutimo. Če pa smo istočasno še del globalnega trga z velikimi cenovnimi in časovnimi pritiski, tedaj je še bolj potrebno, da sledimo dogajanjem, uvajanju novih tehnologij in sistemov pri naših sedanjih ali prihodnjih tekmečih.

Za preživetje v tej globalni tekmi ni dovolj le pridnost, veliko pomembnejša je uporaba novih znanj in inovacij. Tako kot je vedno več sprememb, tako je tudi stalno več novih dosežkov znanstvenih in raziskovalnih institucij, ki vedno hitreje zaživijo v proizvodnih okoljih in prinašajo prednost uporabnikom v tekmi s potencialnimi konkurenti.

Priročnik o modernem proizvodnem inženirstvu, ki se pripravlja, naj bi tako po svoje pomagal strokovnjakom v neposrednem industrijskem okolju, da ne bi zgubili stika v tej večni globalni tekmi. Prav tako naj bi bil v pomoč študirajočim, da v njem dobijo dodatne informacije o temah, ki jih študirajo, ali da zadostijo svoji tehnični radovednosti. Priročnik bo na zgoščen način podajal osnovne informacije o določenih področjih proizvodnega inženirstva, za poglobljena znanja in več informacij pa bodo avtorji podali sezname ustreznih virov. Nadalje bo delo potreben in koristen priročnik vsem načrtovalcem novih rešitev, da bodo z njim lahko snovali za izdelovanje primerne in tržnikom ugodne izdelke.

Priročnik bo tako obsegal področja materialov, s katerimi se srečujemo v proizvodnji, in to od kovin, keramike do polimerov in slojev, s katerimi oplemenitimo površine visoko obremenjenih izdelkov, ter potrebna znanja za njihovo preizkušanje. Tehnološka poglavja bodo obravnavala procese odnašanja, oblikovanja, spanjanja in rezanja, nanašanja slojev, nekonvencionalnih ter



toplotnih obdelav materialov. Nadaljnja poglavja bodo vsebovala proizvodno metrologijo, strego in montažo, preoblikovalne in odrezovalne stroje ter znanje za uspešno vodenje proizvodnje.

Pripravljalci priročnika so imeli veliko sreče, da jim je uspelo pridobiti avtorje, ki imajo v realnem industrijskem okolju potrjeno znanje in ki so dovolj široki, da vedo, katera znanja bodo nujno potrebna tudi v časih, ki se bližajo. Avtorji prihajajo iz zelo različnih okolij, največ jih je z obeh najstarejših slovenskih univerz, drugi pa so iz razvojno-raziskovalnega okolja, centrov za prenos tehnologij ali iz gospodarskih družb.

dr. Karl Kuzman
redaktor

Knjigo lahko naročite pri izdajatelju GRAFIS TRADE, d. o. o., Spodnje Blato 29, 1290 Grosuplje, tel. 031 431 875, po prednaročniški ceni 99 €.

HiPace™

The turbopump innovation.

Picking up the pace in vacuum technology.
Faster. Higher. Stronger.

- ▶ Complete series of pumps with pumping speeds of from 10–700 l/s
- ▶ Robust engineering and proven bearing system offer maximum reliability
- ▶ Compact design makes for minimum footprint
- ▶ Installation possible in any orientation



PFEIFFER  **VACUUM**

SCAN d.o.o. Preddvor

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

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

www.pfeiffer-vacuum.net