

ICONIS MUS XI



Fig. IV.

VAKUUMIST

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

58 let



Fig. II.

LJUBLJANA, DECEMBER 2017

ISSN 0351-9716

LETNIK 37, ŠT. 2

UDK 533.5.62:539.2:669-982



Scientific / Metrology Instruments

Atomic Resolution
Analytical Electron Microscope

NEOARM



www.jeol.com

New features of NEOARM

- . Improved resolution by "Neo Engine"
- . ASCOR
- . JEOL COSMO™
- . e-ABF
- . Perfect sight NEO detector



SCAN d.o.o., Preddvor
Nazorjeva 3 · SI-4000 Kranj
Phone +386-4-2750200
www.scan.si · info@scan.si

VSEBINA

ČLANKI

SPE-elektrode v analitiki

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar 4

Tehnologija emajliranja; priprava, uporaba in lastnosti emajla

Mitja Bukovec, Matjaž Finšgar 8

Elektrode iz ogljikove paste za analizo težkih kovin

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar 15

3D-TISK

Mitja Bukovec, Matjaž Finšgar 19

Tristoletnica rojstva ustanovitelja prvega sodobnega fizikalno-kemijskega laboratorija na ozemlju sodobne Slovenije

Stanislav Južnič 24

DRUŠTVENE NOVICE

IN MEMORIAM Dr. Lidija Irmačnik Belič (1957–2017) 30

Pregled konferenc v letu 2018 31

Vabilo na vakuumski tečaj »Osnove vakuumске tehnike«. 32

Sporočilo za javnost

Pfeiffer Vacuum predstavlja dobitnico Röntgenove nagrade. 33

VAKUUMIST

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

Izid publikacije je finančno podprla Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije iz naslova razpisa za sofinanciranje domačih znanstvenih periodičnih publikacij

Glavni in odgovorni urednik: doc. dr. Miha Čekada

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

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: doc. dr. Matjaž Finšgar

Oblikovanje naslovnice: Ignac Kofol

Tisk: NONPAREL, d. o. o., Kidričeva cesta 75, 4220 Škofja Loka

Naklada: 300 izvodov

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

Letna naročnina: 25 EUR

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Teslova 30

1000 Ljubljana

Tel. (01) 477 66 00

E-pošta: info@dvts.si

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

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Uredništvo Vakuumista

doc. dr. Miha Čekada

glavni in odgovorni urednik Vakuumista

Institut »Jožef Stefan«

Jamova 39

1000 Ljubljana

e-pošta: miha.cekada@ijs.si

tel.: (01) 477 38 29

faks.: (01) 251 93 85

SPE-ELEKTRODE V ANALITIKI

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Zaradi potrebe po hitrih *in situ* in *in vivo* meritvah so bile razvite SPE-elektrode (elektrode, proizvedene s tehnologijo sitotiska, angl. *screen-printed electrode*). SPE so serijsko proizvedene z nizkimi proizvodnimi stroški in namenjene za enkratno uporabo. Tanke plasti delovne, referenčne in pomožne elektrode so nanese na majhen plastičen ali keramičen nosilec za tvorbo trielektrodnega sistema, ki je potreben v voltametriji. SPE so uporabne za določanje različnih spojin. Za analize lahko uporabimo nemodificirane SPE, z ogljikovo, zlato, platinsko ali drugo delovno elektrodo. Na lastnosti SPE lahko vplivamo z modifikatorji, kot so kovinske prevleke, nanodelci ali encimi. Pri merjenju z SPE se uporabljajo elektrokemijske metode, pogosto inverzna voltametrija (angl. *stripping voltammetry*).

Ključne besede: SPE- elektrode, trielektrodni sistem, nemodificirane in modificirane SPE

Screen Printed Electrodes in the Analytics

ABSTRACT

To perform rapid *in situ* and *in vivo* measurements screen-printed electrodes (SPE) were developed. SPEs are serially produced and are considered as low-cost disposable electrodes. Thin inks of working, reference and counter electrodes are printed on a plastic or ceramic substrate. SPE electrodes are used for determination of different substances. These electrodes can be based on carbon, gold, platinum or modified materials. SPEs can be modified in different ways: metal film-modified SPEs, nanoparticle-modified SPEs or enzyme-modified SPEs. Electrochemical methods, such as stripping voltammetry is frequently employed to perform sample analysis with SPE-electrodes.

Keywords: screen-printed electrodes, three-electrode cell, unmodified and modified SPE

1 UVOD

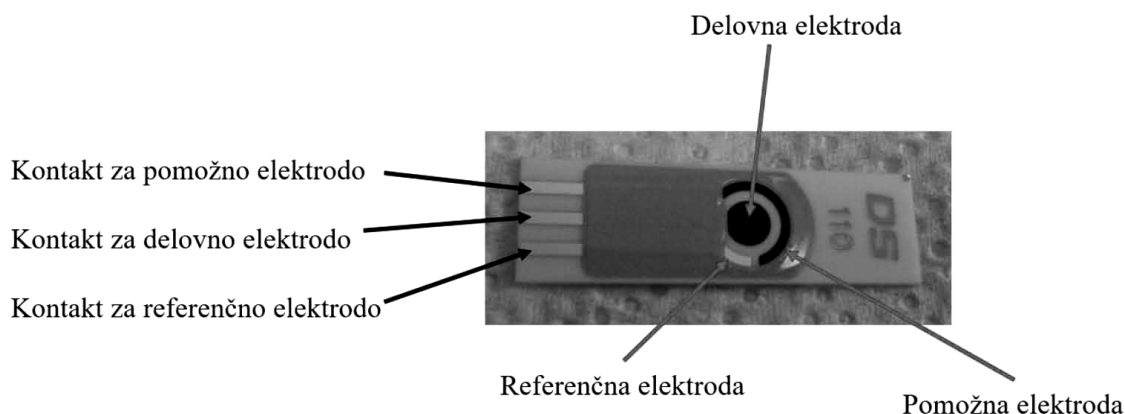
Dandanes je izziv za kemike razviti metode, ki omogočajo hitre in *in situ* analize. Metode morajo biti tudi občutljive, natančne in točne. Pogosto morajo omogočati določanje različnih substanc z različnimi lastnostmi v vzorcih iz okolja. Za takšne analize so

prikladne elektrokemijske metode, saj velja zanje visoka občutljivost, selektivnost, po navadi se za analize uporabljajo prenosne naprave in so poceni. Med elektrokemijskimi metodami je inverzna (angl. *stripping*) voltametrija verjetno najpogostejše uporabljena metoda. Ta je tudi primerljiva z atomsko absorpcijsko spektroskopijo in drugimi tehnikami za določanje sledov analitov kovin. Klasične inverzne analize se izvajajo polarografsko na elektrodah iz živega srebra. Zaradi težnje po hitrih *in situ* analizah z elektrodami, manj toksičnimi za okolje, kot je živo srebro, so bile kot alternativa klasičnim razvite SPE-elektrode (elektrode, proizvedene s tehnologijo sitotiska, angl. *screen-printed electrode*) [1].

2 DEFINICIJA, LASTNOSTI IN DELOVANJE SPE

SPE-elektrode so na poceni plastične ali keramične nosilce natisnjene različne plasti. Plasti iz ogljika, zlata ali podobnega materiala delujejo kot delovna elektroda. Srebrna elektroda se uporablja kot referenčna elektroda, platinska elektroda pa kot pomožna elektroda [1, 2]. Če elektrodni material omogoča, so lahko nosilci tudi papirnati, teflonski, stekleni ali silikonski (npr. za srebrove elektrode) [2]. Splošne dimenzije nosilcev elektrod so 34 mm × 10 mm × 0,5 mm. Električni kontakti so po navadi iz srebra [3]. **Slika 1** prikazuje SPE-elektrodo proizvajalca DropSens (Llanera, Španija).

V splošnem poteka proizvodnja SPE-elektrod preko mreže, ki določa velikost in obliko elektrode. Skozi to mrežo je natisnjena viskozna tekočina, ki vsebuje grafit, zlato, srebro, platino, polimere in dodatke, kot so kovine, kovinski oksidi, encimi, ionski izmenjevalci ipd. Material, ki ga nanašamo, ima



Slika 1: SPE-elektroda proizvajalca DropSens (Llanera, Španija) [3]

visoko viskoznost. Med nanašanjem, ko ta material stiskamo z otiralom ali valjem na podlago, se le-ta pod pritiskom redči, kar mu omogoča prodiranje skozi mrežo in s tem nastanek točno določene oblike in velikosti nanosenih elektrod. Ko pride tekočina v stik s keramično ali plastično podlago, se vrne na prvotno viskoznost in obdrži zastavljeno obliko in velikost. Pripravljena elektroda se potem 30 min segreva na 60 °C. V celotnem postopku priprave SPE se uporablja več mrež, različne za različne dele elektrode. Pred nanašanjem drugega dela elektrode se mora prvi nanoseni del strditi. To se doseže s termično obdelavo. Po nanosu vseh elektrod se na SPE nanese še zaščitna prevleka, predvsem za izolacijo prevodne poti elektrod na podlagi. **Slika 2** prikazuje osnovni postopek izdelave SPE [2].

Celotna ploščica oziroma SPE-elektroda lahko deluje kot elektrokemijska celica, na katero namestimo kapljico vzorca. Kapljica mora pokriti natisnjeno delovno, referenčno in pomožno elektrodo [1]. Leta 1990 je bila za pripravo SPE uporabljena sitotiskarska tehnologija (angl. *screen-printing*), ki ponuja proizvodnjo velikih količin izredno poceni, ampak zelo ponovljivih in zanesljivih senzorjev za enkratno uporabo na kraju vzorčenja. Zaradi težnje po serijski proizvodnji poceni SPE-elektrod za detekcijo številnih substanc se sitotiskarska tehnologija hitro razvija [1, 2].

SPE-elektrode lahko delujejo tudi s potapljanjem elektrode v raztopino. Na nosilec je lahko nanosen en trielektroдни elektrokemijski sistem (delovna, referenčna, pomožna elektroda) ali več sistemov, npr. osem trielektrođnih elektrokemijskih sistemov na enem nosilcu [3].

Ker je za SPE-elektrode značilno, da so poceni, namenjene za enkratno uporabo in za analizo majhnih

količin vzorca, so primerne za nadzor kakovosti ali za raziskovalne namene. Uporabne so na področju okoljskih in kliničnih raziskav ter za raziskavo hrane [3].

SPE-elektrode so uporabne za analizo različnih spojin. Mogoče jih je modificirati na različne načine in z različnimi modifikatorji. Na sestavo natisnjenih plasti lahko vplivamo z dodatki, npr. kovin, encimov, polimerov, kompleksantov ipd. osnovnemu materialu pred tiskanjem na nosilce. Obstaja pa tudi možnost modifikacije že proizvedenih elektrod z nanašanjem različnih spojin (prevlek) na površino elektrode, kot npr. kovinskih plasti, polimerov, encimov ipd. [1, 2].

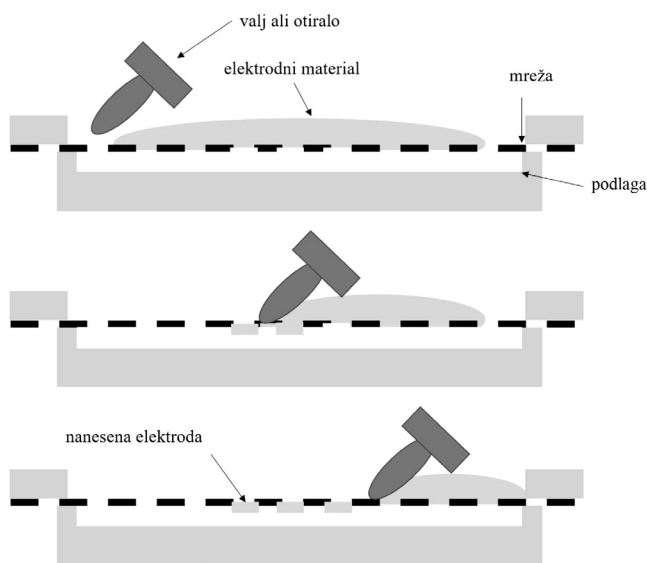
Obstajajo SPE-elektrode s prevleko iz bakra, bizmuta, antimona, niklja, kroma, molibdena, svinca, jekla, ogljikovega jekla in diamanta. Takšne elektrode so uporabne tudi kot biosenzorji. SPE-elektrode so lahko modificirane tudi tako, da je spremenjena delovna elektroda (npr. elektroda iz rutenijevega oksida, paladija, bizmutovega oksida, nikljevega oksida) [3].

3 PRIMERI UPORABE SPE-ELEKTROD

3.1 Nemodificirane SPE-elektrode

Zelo redko so v praksi uporabljene nemodificirane SPE-elektrode, ki so osnovane na ogljiku (SPCE-elektrode). Od teh je najpogostejše uporabljen ogljik v obliki grafita zaradi enostavne tehnološke obdelave in nizke cene [1]. Vasjari s sodel. [4] je ugotavljal odziv SPCE na cistein in tirozin v komercialnih farmacevtskih vzorcih. Pri tem so uporabljali tehniko linearne preleta in hidrodinamsko voltametrijo. Za delovanje senzorja je bila potrebna uporaba nižjega potenciala v primerjavi s sistemom s klasično ogljikovo in platinsko elektrodo. Ugotovili so linearno območje med 0,5 μM in 50,0 μM , z vrednostmi R^2 , višjimi od 0,9980 za obe substanci [4]. SPCE-elektrode so bile uporabljene tudi na področju analize kovinskih ionov v raztopinah. Honeychurch s sodel. [5] je uporabil metodo diferencialne pulzne anodne inverzne voltametrije za določevanje Cu(II). Metodo so uporabili tudi v vzorcih vode in govejem serumu. Določena meja zaznavnosti (angl. *limit of detection*, LOD) za Cu(II) je bila 8,2 ng/mL, točnost metode pa večja od 90 % (gre za preračunan izkoristek) [5].

Čeprav je večina SPE-elektrod osnovana na ogljiku, v obliki grafita, so ponekod uporabljene tudi elektrode iz natisnjenih plasti zlata ali srebra. Laschi s sodel. [6] je uporabil SPE-elektrode, osnovane na zlatu (Au-SPE), za analizo Pb(II), Cu(II), Hg(II) in Cd(II). Pri tem so uporabili SW-anodno inverzno voltametrijo (SWASV, angl. *square wave*). Določili so LOD za Pb(II) 0,5 $\mu\text{g/L}$, za Cu(II) 2,0 $\mu\text{g/L}$, za Hg(II) 0,9 $\mu\text{g/L}$ in za Cd(II) 1,4 $\mu\text{g/L}$ in vrednosti RSD (relativni standardni odmik) za Pb(II) 7 %, za Cu(II) 12 %, za Hg(II) 4 % in za Cd(II) 14 % [6]. Zen s sodel.



Slika 2: Osnovni postopek izdelave SPE [2]

[7] je SWASV-tehniko uporabil za določanje Pb(II) z Ag-SPE-elektrodo, brez kemijske modifikacije. Dosežen LOD je bil 0,46 µg/L in območje linearnosti 5–80 µg/L [7].

3.2 SPE-elektrode s prevlekami

V večini primerov je delovna grafitna elektroda prevlečena s tanko živosrebrno plastjo, kar omogoča elektrokemijsko predkoncentriranje težkih kovin pri njihovi analizi. Wang [1, 8] je prvi demonstriral uporabo SPCE-elektrode z živosrebrno prevleko za določanje Pb(II) v µg/L. Pri tem je uporabil inverzno voltometrijo in potenciometrijo. Podobno je želel analizirati druge kovinske ione, kot sta Cd(II) in Cu(II). Za njim so bile objavljene še številne študije različnih metod za analizo različnih kovin (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)). Desmond s sodel. [9] je določil LOD za Zn(II) 55 µg/L, za Cd(II) 71 µg/L, za Pb(II) 64 µg/L in za Cu(II) 123 µg/L. Za določanje kovin so uporabili diferencialno pulzno anodno inverzno voltometrijo in čas nalaganja 300 s [9]. Palchetti s sodel. [10] je z uporabo SWASV in potenciometrične inverzne analize določal Cu(II), Pb(II) in Cd(II) z SPCE-elektrodo z živosrebrno prevleko. Doseženi LOD so bili 0,4 µg/L za Pb(II), 1 µg/L za Cd(II) in 8 µg/L za Cu(II) pri SWASV-tehniko ter 0,6 µg/L za Pb(II), 0,4 µg/L za Cd(II) in 0,8 µg/L za Cu(II) pri potenciometrijski inverzni analizi [10].

Zaradi toksičnosti živega srebra in posledično okoljskih problemov se je razvoj in raziskovanje SPE usmerilo v uporabo nemodificiranih SPE-elektrod in uporabo kovinskih prevlek (zlato, srebro, nikelj, bizmut) na SPE-elektrodah.

Kadara s sodel. [11] je simultano analiziral Pb(II) in Cd(II) z metodo inverzne kronopotenciometrije in z uporabo SPE-elektrode z bizmutovo prevleko. Določene vrednosti LOD so bile 8 µg/L za Cd(II) in 10 µg/L za Pb(II). Uporabili so čas nalaganja 120 s. Uporabljena metoda je bila aplicirana za analizo ekstraktov tal in odpadnih voda. Za primerjavo je bila uporabljena še elektroda z živosrebrno prevleko in ICP-MS metoda [11].

Prvi primer SPCE-elektrode z zlato prevleko je opisal in objavil Wang s sodel. [1, 12]. Analizirali so ione svinca in živega srebra. Masawat s sodel. [13] je z SPCE-elektrodo z zlato prevleko analiziral Pb(II) v pitni vodi in vodi iz pipe. Pri razvoju metode so določili vrednosti LOD 0,8 µg/L pri 120 s nanašanja.

Slater in Dilleen [14] sta objavila primerljivo študijo določanja 2-furaldehida z SPCE-elektrodo z nikljevo prevleko. Območje linearnosti uporabljene metode je bilo 3,7–14,3 mg/L z $R^2 = 0,99$ [14].

3.3 Druge modifikacije SPE-elektrod

Za nalaganje na SPE-elektrode so bili uporabljeni tudi kovinski nanodelci, ki imajo dobre lastnosti in široko uporabnost. Kovinski nanodelci so lahko proizvedeni v raztopini ali z nalaganjem na trdno površino elektrode. Chikae s sodel. [15] je pripravil nanodelce zlata in platine in jih z elektronanosom nanesel na SPCE-elektrodi. Pripravljeni elektrodi (Au-SPCE in Pt-SPCE) so uporabili za določanje vodikovega peroksida v 0,1 M HCl z metodo ciklične voltametrije. Območje linearnosti za Pt-SPCE elektrodo je bilo 16–2000 µM vodikovega peroksida [15].

Na SPE-elektrodo lahko nanesemo encime in s tem pripravimo biosenzor. Encimi so proteini, ki katalizirajo specifične kemijske reakcije *in vivo*. Biosenzorji se uporabljajo za analiziranje pesticidov, analizo holesterola, glukoze, vodikovega peroksida, etanola itd. Na SPE-elektrodo lahko nanesemo tudi kompleks antigen/protitelo za analizo hormonov, za genetske teste in klinične analize (infekcije, tumorske markerje, karcinogene snovi) [1].

Huang s sodel. [16] je nanesel encima holesterol oksidazo in holesterol esterazo na površino SPE-elektrode, ki je bila že modificirana z nanodelci zlata. Pri meritvah je prišlo do hidrolize holesterola in nastanka vodikovega peroksida, kar je obenem reduciralo srebrove ione v raztopini in omogočilo nanos srebra na modificirano SPE. Pri analizah je bila uporabljena metoda anodne inverzne voltametrije in kot elektrolit mešanica 0,1 M HNO₃ in 0,6 M KNO₃. Ugotovljeno je bilo, da je vrednost analiziranih srebrovih ionov linearno odvisna od koncentracije holesterola v vzorcu. To velja za območje 5–5000 µg/mL holesterola z vrednostjo $R^2 = 0,9983$. Določen LOD je bil 3,0 µg/mL. Pripravljena elektroda je specifičen, obnovljiv, točen in natančen senzor za določanje holesterola [16].

4 SKLEP

Enostavne, serijsko proizvedene, poceni in prenosne elektrode so bile razvite za hitre *in situ* in *in vivo* analize vzorcev. Gre za elektrode, pripravljene s sitotiskarsko tehnologijo, SPE-elektrode (angl. *screen-printed electrode*). SPE so namenjene enkratni uporabi. Če serijsko proizvedene SPE-elektrode niso primerne za določeno analizo, jih lahko spremenimo z različnimi modifikatorji. Kot aktivni deli SPE in njeni modifikatorji so bili preizkušeni že nekateri materiali (ogljik, zlato, nanodelci, encimi). SPE so uporabne za analizo različnih spojin v vzorcih. V prihodnje je razvoj in raziskovanje SPE usmerjeno v iskanje novih materialov delovnih elektrod za nanos na podlago in novih materialov podlag SPE-elektrod.

5 LITERATURA

- [1] O. D. Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, M. J. A. Martínez, *Talanta*, 73 (2007), 202–219
- [2] H. M. Mohamed, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 82 (2016), 1–11
- [3] www.dropsens.com
- [4] M. Vasjari, A. Merkoci, J. P. Hart, S. Alegret, *Mikrochimica Acta*, 150 (2005), 233–238
- [5] K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hart, D. C. Cowell, *Talanta*, 57 (2002), 565–574
- [6] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B*, 114 (2006), 460–465
- [7] J. M. Zen, C. C. Yang, A. S. Kumar, *Analytica Chimica Acta*, 464 (2002), 229–235
- [8] J. Wang, B. Tian, *Analytical Chemistry*, 64 (1992), 1706–1709
- [9] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, M. Hill, D. W. M. Arrigan, J. D. Glennon, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 48 (1998), 409–414
- [10] I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini, A. P. F. Turner, *Microchimica Acta*, 131 (1999), 65–73
- [11] R. O. Kadara, I. E. Tothill, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 (2004), 770–775
- [12] J. Wang, B. Tian, *Analytical Chemistry*, 65 (1993), 1529–1532
- [13] P. Masawat, S. Liawruangrath, J. M. Slater, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 91 (2003), 52–59
- [14] J. M. Slater, J. W. Dilleen, *Electroanalysis*, 9 (1997), 1353–1359
- [15] M. Chikae, K. Idegami, K. Kerman, N. Nagatani, M. Ishikawa, Y. Takamura, E. Tamiya, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1375–1380
- [16] Y. Huang, L. Cui, Y. Xue, S. Zhang, N. Zhu, J. Liang, G. Li, *Materials Science and Engineering: C*, 77 (2017), 1–8

TEHNOLOGIJA EMAJLIRANJA; PRIPRAVA, UPORABA IN LASTNOSTI EMAJLA

Mitja Bukovec^{1, 2}, Matjaž Finšgar¹

STROKOVNI ČLANEK

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

²EMO Frite, Mariborska cesta 86, 3000 Celje, Slovenija

POVZETEK

Frita je steklasta snov, ki nastane s taljenjem v talilnih pečeh in je osnova za nastanek emajla. V zgodovini so se tehnike emajliranja spreminjale, vendar je namen še do danes ostal enak: zaščita površine, lepši videz in izboljšanje trdnosti in odpornosti proti praskam. Zaradi številnih dobrih lastnosti se zato emajliranje uporablja na različnih področjih. Razvoj in proizvodnja nove frite je zapleten proces, saj na sam nastanek vpliva veliko različnih dejavnikov, od surovin, tehtanja, mešanja in taljenja do mletja in končnega pakiranja. Vsaka frita ima svoje kemijske in fizikalne lastnosti, zato so tudi emajli funkcijsko razdeljeni na temeljne, direktne in krovne, pri čemer jih lahko nanašamo na različne podlage.

Ključne besede: frita, emajl, emajliranje, taljenje, mletje

Enamelling technology; the preparation, application and properties of enamels

ABSTRACT

Frits are a glassy substance, which are produced by melting in melting furnaces. Frits are the main raw material for production of enamel. Throughout the history the enameling techniques have changed, but the purpose itself has stayed the same until today: surface protection, surface smoothening, firmness and scratch resistance. Due to numerous positive characteristics enameling is used in different fields. Development and production of new frits is a very complicated process as various factors influence the end product, such as raw materials, weighing, mixing, melting, milling and final packaging. Every frit has its own specific chemical and physical property. Based on that enamels are divided into different fundamental groups: ground enamels, direct enamels and cover enamels. All these enamels can be applied on different substrates.

Keywords: frit, enamel, enamelling, smelting, milling

1 DEFINICIJA EMAJLA IN FRITE

Definicija in predpis o označevanju emajla in emajlnih izdelkov RAL-RG 529 A3 govori, da emajl (angl. *enamel*) nastane s taljenjem ali fritanjem – delnim taljenjem (angl. *fritting*) anorganskih surovin. V staljenem stanju se steklasta gmota, ki je pretežno oksidne sestave, nanaša na različne podlage v enem ali več slojih, ki se žgejo pri različnih temperaturah, odvisno od sestave emajla [1–3]. Glavni namen emajliranja (angl. *enamelling*) je zaščita površine, izboljšanje odpornosti proti koroziji, obrabi, visokim in nizkim temperaturam ter izboljšanje estetskega videza. Naštete lastnosti so spodbudile razvoj in uporabo tehnologije emajliranja v različnih panogah industrije. Aplikacije tako najdemo v končnih produktih, ki so posode, štedilniki, peči, prometni znaki, kopalne kadi, pralni stroji, dimniki, bojlerji, fasadne plošče itd. [4–9].

Frita (angl. *frit*) je polprodukt emajla, ki se pripravi s taljenjem različnih anorganskih surovin, kot so kremen, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), natrijev živec ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), kalijev živec ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), natrijev in magnezijev karbonat ter različni kovinski oksidi. Taljenje poteka pri visokih temperaturah nad 1000 °C, nato se talina odlije in se s curkom mrzle vode pogasi, da nastane frita. S kombinacijo različnih surovin lahko stalimo frite različnih barv, ki so prikazane na **sliki 1** [10–13].

1.1 Namen emajliranja

Z emajliranjem različnih izdelkov, bodisi iz jekla, litega železa, aluminija ali keramike, dosežemo številne pozitivne lastnosti, s katerimi ne samo, da zaščitimo površino, temveč tudi izboljšamo odpornost. Pozitivne lastnosti so [2, 6, 14–22]:

- odpornost proti mrazu, vročini in termalnim šokom, koroziji, kemikalijam, vroči vodi in pari, praskam in abraziji;
- videz gladke površine brez por, širok izbor barv, ki so obstojne;



Slika 1: Različne frite

- higieničnost: zaradi gladke površine je enostavno čiščenje in s tem zaviranje rasti bakterij, zaradi netoksičnosti je emajliranje okolju prijazno.

1.2 Aplikacije

Tehnika emajliranja se uporablja že od antike, ko so frito uporabljali v preprostih tehnikah. S časom so se dopolnjevale in razvijale, tako da jih danes uporabljamo na številnih področjih. Aplikacije frite in emajliranja najdemo v [2, 19, 23–28]:

- gospodinjstvu (posoda, bojlerji, grelci, pralni in pomivalni stroji, štedilniki, peči ...),
- sanitarijah (kadi, straniščne školjke, umivalniki),
- v vezivih za različne bruse,
- gradbeništvu,
- naftni industriji,
- sistemih razsvetljave,
- prometnih znakih,
- zaščitni notranjih zidov reaktorjev za kemijske procese,
- zaščitni mehanskih komponent letalskih turbin ...

2 KRATKA ZGODOVINA EMAJLIRANJA

Začetek emajliranja je povezan z nastankom stekla ter sega več kot 3000 let nazaj, kar pričajo različne najdbe na ozemlju starih kultur narodov v Indiji, na Kitajskem in območju Sredozemskega morja (Grčija, Ciper, Mala Azija). Kot prvi naj bi emajliranje začeli Egipčani, ki pa stekla še niso vtaljevali v okrasne predmete. Prvi pravi emajlirani predmeti izhajajo iz Miken (1600–1200 let pr. n. št.) in Cipra (1200 let pr. n. št.), kjer so našli zlato, emajlirano v treh barvah. Emajliranje je nato sčasoma zamrlo [6, 10, 29–33].

Emajliranje se je spet začelo v 1. stoletju, kjer so našli emajlirane predmete v okolici Rena v Nemčiji. Večji razcvet je emajlirstvo doseglo v času od 5. do 10. stoletja v Bizantinskem cesarstvu, kjer se je emajliranje razdelilo na dve tehniki [6, 29, 31]:

1. Tehnika *cloisonné* je delo zlatarja, ki je najprej spajkal majhne kose materiala in oblikoval izdelan model z občutljivo zlato in srebrno žico. Pri tej tehniki je zlatar s tanko žico razdelil jamice v manjše celice, kar je omogočalo uporabo različnih barvnih emajlov. Nato je sledilo žganje pri določeni temperaturi.
2. Tehnika *champlevé* je delo bakrarja, ki se je ukvarjal s težjimi materiali, kot so baker, srebro in druge težke kovine. Bakrar je raje izdolbel in izrezal jamice, kot pa, da bi spajkal manjše kose materiala. Nanašanje in žganje emajla je potekalo podobno kot pri zlatarjevem delu.

Iz Bizantinskega cesarstva se je nato do 17. stoletja emajlirstvo razvilo po celi Evropi (Italija, Francija, Nemčija, Velika Britanija, Češka) in tudi na Kitajskem in Japonskem. V Italiji se je razvila tehnika *translucide*, pri kateri je veljalo pravilo, da so obrise risbe vgravirali v srebro, nato je bilo srebro prelito s tankim slojem transparentnega ali obarvanega emajla. Iz tega se je razvila tehnika slikanja oziroma angl. *enamel paint*. Tehnike so se ohranile še do danes, zaradi razvoja, konkurence in vse večje potrebe po inovativnosti in kvaliteti so se začele razvijati tudi nove tehnike [29, 31, 32].

3 PROCES NASTANKA FRITE

3.1 Surovine

Surovine za proizvodnjo frit pridobivajo na različnih delih sveta kot minerale, kamnine in gline, zato je poznanje fizikalnih in kemijskih lastnosti ter nečistoč, ki jih surovina vsebuje, bistvenega pomena. Priporočena je uporaba najkakovostnejših materialov, kljub temu pa se nobena surovina ne sme uporabljati, preden ni laboratorijsko preizkušena in odobrena [29].

Najpogostejša razdelitev surovin glede na njihovo funkcijo je naslednja [3, 6, 29]:

- a) materiali, odporni proti žarjenju,
- b) talila,
- c) motnostna sredstva,
- č) pomožne snovi.

Med materiale, odporne proti žarjenju, prištevamo kremen, živec in glinico, ki talini dajejo kislini delež, prav tako pa poskrbijo za steklasto strukturo. Talila zajemajo boraks, natrijev karbonat, kriolit in fluorit, ki talini dajejo bazični delež in reagirajo s kislinami, odpornimi proti žarjenju, ter tako tvorijo steklasto strukturo. Motnostna sredstva dajejo bel neprozoren videz steklu in so na splošno precej odporna, vendar dodatek nekaterih motnostnih sredstev (antimonov oksid, titanov dioksid, cirkonijev silikat) povzroči emajl bolj taljiv. Med pomožne snovi spadajo vezni oksidi in barvila, ki se dodajajo po potrebi [6, 29].

Tabela 1 prikazuje povzetek funkcionalnosti posameznih surovin [6, 31, 33, 34–39].

3.2 Proizvodnja frit

Proizvodnja frit (**slika 4**) se začne z nabavo in dostavo surovin, nato se surovine uskladiščijo, da se pred uporabo preizkusijo v analitskem laboratoriju, kjer se ugotavljajo različne kemijske in fizikalne lastnosti, čistost surovine, vsebnost določenih elementov in nečistoč. Ko je surovina pregledana in odobrena, se lahko uporabi. Če pa je surovina neustrezna, se pod nobenim pogojem ne sme uporabiti. Skladiščnik

Tabela 1: Funkcionalnost posameznih surovin

Oksidi	Surovina	Funkcija
SiO ₂	kremen, natrijev/kalijev živec	Kristalotvoren oksid povečuje trdoto, kemijsko odpornost in viskoznost. Uporablja se naravni in sintetični.
B ₂ O ₃	borati, borna kislina	Kristalotvoren oksid zmanjšuje viskoznost in povečuje trdoto površine emajla. Ima kisel značaj. Dodaja se kot borna kislina.
P ₂ O ₅	apatit, fosfati	Kristalotvoren oksid kislega značaja znižuje tališče, izboljšuje intenziteto končne barve emajla, poslabša kemijsko odpornost in elastičnost.
Na ₂ O K ₂ O Li ₂ O	natrijev živec, natrijev karbonat, natrijev nitrat kalijev živec, kalijev karbonat, kalijev nitrat litijev živec, litijev karbonat, litofluks, litijev nitrat	Bazični oksidi, talila, ki znižujejo temperaturo tališča in povečujejo sijaj emajla. Prevelika količina povzroča hrapavost površine.
Al ₂ O ₃	glinica, natrijev/kalijev živec, aluminijev hidroksid, kaolin	Deluje kislo ali bazično, povečuje viskoznost, mehansko in toplotno odpornost, zmanjšuje razteznostni koeficient.
ZrO ₂	cirkonijski oksid	Snov, odporna proti žarjenju, ki daje odpornost proti udarcem in različnim šokom. Deluje kot motnilo in se vtaljuje ali doda kot mlinski dodatek.
TiO ₂	rutil, anataz	Najpomembnejši med motnili, ki zmanjšuje tališče emajla in povečuje kislinjsko odpornost, belino in lesk emajla.
MnO ₂	karbonat, manganov dioksid	Deluje kot oksidacijsko sredstvo in daje izrazite temne rjavo-vijolične barve.
Sb ₂ O ₃	antimonov trioksid	Pogojno uporaben zaradi strupenosti, povečuje kislinjsko odpornost.
CoO	kobaltov oksid	Najpomembnejši med oksidi, ki daje veznost emajlu. Emajle obarva temno modro.
NiO	nikljev oksid	Oksid, ki emajlu daje veznost.
ZnO	cinkov oksid	Deluje kot talilo, vendar se zaradi strupenosti ne uporablja v emajlih, ki so namenjena proizvodnji posode. Povečuje trdoto emajla in izboljšuje površino.
BaO	barijev sulfat, barijev karbonat, steklo	Pri emajlih znižuje tališče, izboljšuje elastičnost in sijaj.
MgO	magnezijev oksid, magnezijev karbonat	Emajle dela težko taljive, zmanjšuje razteznost. Uporablja se tudi kot mlinski dodatek.
CaO	kalcijski fluorid, kalcijski karbonat	Izboljšuje kemično, zlasti kislinjsko odpornost

ustrezno surovino odpelje do tehtalnega prostora, kjer se tehtajo surovine po vnaprej pripravljenih receptih. Delavec natehta vse potrebne surovine za frito v veliko posodo (**slika 2**), nato pa celotno maso prenese v

**Slika 2:** Tehtalna posoda

mešalnik, da se zmes homogenizira. Vsaka nepravilno dodana surovina ali nečistoča vplivata na strukturo in barvo frite. Zelo pomembno je, da se pred taljenjem masa dobro premeša (okoli 30 min), saj slabo zmešana

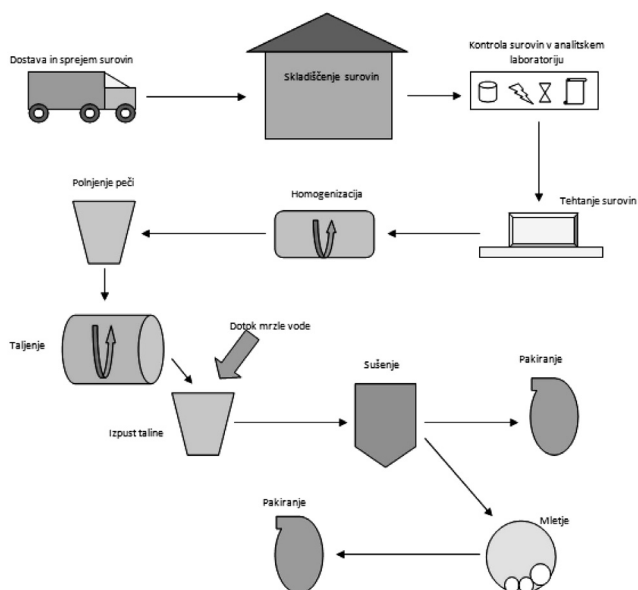
**Slika 3:** Spust taline iz peči

masa tako različnih surovin podaljšuje čas taljenja, s čimer se stroški proizvodnje povečajo [2, 6, 14, 25].

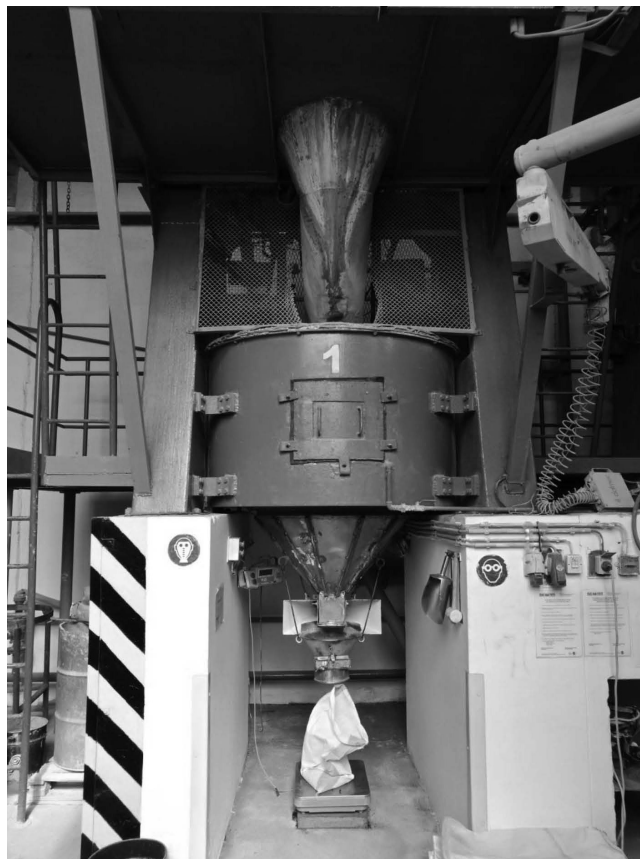
Sledi faza taljenja, v kateri heterogeni sistem spreminja svojo agregatno stanje. Koliko časa bo trajalo taljenje in pri kakšni temperaturi, je odvisno od vsake frite posebej, saj so nekatere surovine emajla težko taljive, nekatere pa manj [6, 40].

V peč se dozirajo hlapne snovi, talila ter snovi, odporne proti žarjenju, med katerimi se najprej stalijo lažje taljive snovi, ki dajejo celotni masi videz mokrote oz. glazure, kar pa ovira hiter razvoj plinov in preprečuje izgubo taljivih sestavin [29]. Ogrevanje peči, ki lahko deluje kontinuirno ali šaržno, deluje pod vplivom mešanice kisika in zemeljskega plina ali zraka in zemeljskega plina. Včasih še kdo uporablja peči, ogrevane na elektriko. Prednost takega načina je boljša čistost in homogenizacija taline. Ko je masa popolnoma staljena, se talina v loku (**slika 3**) spusti iz peči v pripravljen žleb, v katerega teče močan curek mrzle vode, da izpadejo delci friti. Če se talina počasi ohlaja, tvori trde kepe, ki jih je potem težko zmleti in nato obdelati. Ker je v sami mešanici veliko oksidov, nastajajo v procesu taljenja tudi izgube le-teh oz. izgube mase, tako da dobiček po taljenju ni nikoli 100-odstoten [2, 6, 29, 40, 41].

Ker je fritna polna vlage, se prenese v centrifugo (**slika 5**), kjer se posuši. Čas sušenja oz. vsebnost vlage je odvisna od zahtev, ki jih postavi kupec. Frita, ki je posušena in postavljena v prostor, lahko vsebuje med 5 % in 15 % vlage [29]. Kot taka lahko gre v pakiranje ali pa v nadaljnjo obdelavo oz. mletje. Takoj po sušenju se izvaja končna kontrola produkta po postopkih, kjer se preverja barva granulata, naredijo se preizkusne ploščice, preizkusi stekanja, rekristalizacija ...



Slika 4: Shema proizvodnega procesa



Slika 5: Centrifuga



Slika 6: Mlin

Če se frita takoj po sušenju zapakira, si mora kupec pred uporabo sam dodati različne dodatke, kot so kremen, voda, pigmenti, glina in elektroliti. Vedno bolj pa sta v uporabi RTM- (angl. *ready to mill*) in RTU- (angl. *ready to use*) mešanici. RTM je že pripravljena mešanica frite in dodatkov, kupec jo najprej zmelje in ji doda samo določeno količino vode in tako je mokro mleti emajl (tehnološko *šliker*) pripravljen za nanašanje. RTU pa je že pripravljena suho zmleta mešanica z dodatki do tiste finosti, ki jo zahteva proizvajalec, kupec pa tej mešanici doda samo določeno količino vode in tako je šliker pripravljen. RTU ima kar nekaj prednosti pred RTM, saj se pri RTU prihrani veliko časa in energije, manj je tehtanja, natovarjanja in razkladanja, manj izgub emajla med pranjem mlinov, prav tako pa je manj trdnih in tekočih odpadkov [29, 42].

Veliko je v uporabi tudi elektrostatski emajl, vendar je prvi pogoj za elektrostatično nanašanje emajlnega prahu z dobro prašno adhezijo uporaba visoke elastične površinske upornosti prahu in dobre tekočine v prahu med nanašanjem. Da se doseže zahtevana vrednost upora, se med mletjem v mlinu (slika 6) dodajajo izolirne snovi, olja, kot je lukosil. Prašni premaz med žganjem tvori steklast sloj in se uporablja za nanašanje na steklo, keramiko in kovinske površine [34, 44].

4 VRSTE EMAJLOV

Emajliran izdelek ima na površini steklast sloj emajla, ki ga dobimo z žganjem pri visokih temperaturah. Za podlago so uporabne različne kovine, vendar je pri izbiri potrebno upoštevati številne dejavnike, predvsem različne koeficiente toplotne razteznosti in različno taljivost emajla in podlage. Funkcijsko delimo emajle na temeljne, direktne in krovne [2, 6, 40, 45].

4.1 Temeljni emajl

Najpomembnejša naloga temeljnega emajla je, da tvori dobro in trajno vez s podlago. Vsebuje predvsem vezne okside, kot so kobaltov, nikljev, manganov in bakrov oksid, ki zagotavljajo dobro vezavo. Barva temeljnih emajlov je omejena na nianse modre, črne, rjave in sive, vendar je nato temeljni emajl prekrit s krovnim emajlom, kjer je uporabna široka paleta barv [2, 6, 46, 47].

4.2 Direktni emajl

Direktni emajl zajema tako lastnosti temeljnega, kot tudi krovnega emajla, saj mora poskrbeti za odlično vezavo s podlago in za odpornost proti kislinam, alkalijam in koroziji, prav tako mora zagotavljati

obstoječo barvo in odličen sijaj. Pri uporabi direktnega emajla se znatno zmanjšajo stroški, saj se prihrani dvakratno nanašanje in dvakratno žganje, poveča pa se produktivnost [2, 6, 48].

4.3 Krovni emajl

Krovni emajli se nanašajo preko temeljnih emajlov z namenom, da se izboljšajo videz ter kemijske in fizikalne lastnosti. Medtem ko so barve temeljnega emajla omejene, lahko pri krovnih emajlih z dodajanjem pigmentov ustvarimo številne odtenke različnih barv. Kupci imajo vedno več zahtev po določenih lastnostih, zato se krovni emajli delijo na [6, 47, 48]:

- kislinoodporne,
- vodoodporne in paroodporne,
- visokotemperaturne,
- emajle specifičnih barv,
- emajle, obstojne proti mehanski obrabi,
- samočistilne,
- emajle s posebnimi zahtevami kemijske odpornosti ...

5 PODLAGE ZA EMAJLIRANJE

5.1 Lito železo

Lito železo v veliki meri vsebuje železo in ogljik. Litina lahko vsebuje tudi magnezij in mangan, če pa se del ogljika nadomesti s silicijem ali fosforjem, se pri litini izboljšajo lastnosti litja. Litina mora prav tako imeti zadostno fluidnost, da se pri oblikovanju ne tvorijo luknje. Vse litine niso primerne za emajliranje, največkrat pa se uporabljata siva in nodularna litina [2, 29, 49].

5.2 Aluminij

Razvoj emajla za aluminij je trajal dolgo zaradi nizkega tališča aluminija. Emajliranje aluminija so začeli približno pred 40 leti. Zaradi nizke gostote, visoke trdnosti in toplotne prevodnosti se aluminij in njegove zlitine na veliko uporabljajo v vesoljski, letalski in avtomobilski industriji, vendar je uporaba vseeno omejena zaradi korozije v ekstremnih razmerah. Emajlirani aluminij se veliko uporablja za posodo, saj ima dobre termične lastnosti in korozijsko odpornost [6, 50–52].

5.3 Jeklo

Konvencionalna jekla ne zadostujejo potrebam emajliranja, saj so preveč čista in neodporna proti tako imenovanim ribjim luskam. Med glavnimi razlogi emajliranja jekla je povečati odpornost proti ribjim luskam, ki jih povzročajo atomi vodika, ki nastanejo

med emajliranjem. Splošne kategorije jekla, ki se uporabljajo za emajliranje, so tista z nizko vsebnostjo ogljika, razogljivena jekla, intersticijska čista jekla, stabilizirana jekla s titanom, hladno in vroče valjana jekla in borova mikrolegirana jekla [2, 29, 53–55].

5.4 Nerjavno jeklo

Nerjavna jekla v nasprotju s čistim železom korodirajo bolj počasi in imajo posledično tudi večjo odpornost proti večini kemikalij. V ekstremnih okoliščinah, kot je izpostavljenost močnim kislinam ali plinom pri visokih temperaturah, tudi nerjavno jeklo korodira. Tako se s plastjo emajla poveča odpornost, prav tako pa se poveča higieničnost, saj je površina emajla gladka in jo je zlahka očistiti. Zelo pomembna stopnja pri emajliranju nerjavnega jekla je njegova predpriprava. Površino moramo ustrezno očistiti in zbrusiti, priporočeno je peskanje, da se emajl lahko čim bolje veže na jeklo. Za emajliranje se največkrat uporabljajo nerjavna jekla tipov AISI 302, AISI 304, AISI 316 in AISI 430, najdemo pa jih v različnih aplikacijah od kuhinjskih pripomočkov, kuhalnih plošč in izpušnih cevi do medicine in gradbeništva [2, 31, 56–59].

5.5 Druge kovine

Kovine, ki se še dajo emajlirati, so baker, srebro in zlato. Pri teh je zelo pomembno, da so čim bolj čiste, saj že majhne primesi lahko vplivajo na kvaliteto in barvo nanesenega emajla, prav tako pa morajo biti čiste površine, da nastane dobra vezava med kovino in emajlom. Aplikacije najdemo največkrat v nakitu [6, 31].

6 SKLEP

Frita je steklasta masa, ki nastane s taljenjem v talilnih pečeh in je polprodukt emajla, s katerim dosežemo večjo korozijsko zaščito, prav tako pa kovini da večjo kemijsko odpornost in lepši videz v najrazličnejših barvah. Zaradi številnih pozitivnih lastnosti emajliranje uporabljajo v gradbeništvu, industriji posode, prometnih znakov, v letalski in kemijski industriji. Čedalje več se emajliranje razvija v medicini, kjer želijo emajl v kombinaciji z nerjavnim jeklom uporabljati za implantate.

7 LITERATURA

- [1] Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung E.V., Email(le) und emaillierte Erzeugnisse Begriffsbestimmungen/Bezeichnungsvorschriften. Nemčija, 2007
- [2] Pemco enamel manual, Pemco, Belgija, 2008
- [3] R. Laslo, Tehnologija emajliranja, *Udruženje emajliraca Jugoslavije*, Zagreb, 1980
- [4] M. J. Bahnsen, *Journal of chemical education*, 25 (1948), 493–495
- [5] X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R. C. Cochrane, *Materials Science and Engineering*, 366 (2004), 254–261
- [6] H. Ankerst, Tehnologija emajla in emajliranja, Celje, 1988
- [7] D. K. Ivanou, R. Santos, J. Macaira, L. Andrade, A. Mendes, *Solar Energy*, 135 (2016), 674–681
- [8] I. S. Cho, D. W. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, 686 (2016), 95–100
- [9] C. Dom, R. Behrend, D. Giannopoulos, L. Napolano, V. James, A. Herrmann, V. Uhlig, H. Krause, M. Founti, D. Trimis, *Procedia CIRP* 48, (2016), 158–163
- [10] S. Rossi, C. Zanella, R. Sommerhuber, R. *Materials and Design*, 55 (2014), 880–887
- [11] U. S. Environmental protection Agency, *Frit Manufacturing*, 6 (1997), 1–5
- [12] V. Duchamp, L. Koen, *EU Patent 2 110 365 A1*, 2008
- [13] A. Mukherjee, H. & R. Johnson (India) Limited, Mumbai, 2008
- [14] F. Tang, G. Chen, R. K. Brow, J. S. Volz, M. L. Koenigstein, *Corrosion Science*, 59 (2012), 157–168
- [15] F. Tang, G. Chen, R. K. Brow, J. S. Volz, M. L. Koenigstein, *Materials*, 7 (2014), 6632–6645
- [16] A. M. Compagnoni, S. Rossi, XXII International Enamellers Congress, Nemčija (2012), 1–12
- [17] A. Majumdar, S. Jana, *Bull. Mater. Sci.*, 24 (2001), 69–77
- [18] A. S. Kassem, M. Z. Mostafa, M. F. Abadir, S. A. El Sherbiny, *Materials and Corrosion*, 61 (2010), 58–63
- [19] I. Pavlovskaja, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, M. Karpe, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014) 206–210
- [20] C. A. Baldwin, D. P. Fedak, B. E. Devine, US Patent US 2007/0265154 A1, 2007
- [21] C. A. Baldwin, D. P. Fedak, B. E. Devine, US Patent 7,763,557 B2, 2010
- [22] R. O. Knoepfel, J. D. Waters, EU Patent 1 230 183 B1, 2010
- [23] A. Zucchelli, G. Minak, D. Ghelli, *International Journal of Impact Engineering*, 37 (2010), 673–684
- [24] S. Rossi, N. Parziani, C. Zanella, *Wear*, 323–333 (2015), 702–709
- [25] M. Collins, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87 (2009), 4
- [26] K. A. Bordashev, B. A. Pevzner, V. A. Shchegolev, *Glass and Ceramics*, 54 (1997), 5–6
- [27] H. J. Kim, S. O. Ryu, S. Kim, H. T. Kim, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 10 (2009), 13–17
- [28] D. Jacobs, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 109–116
- [29] A. Andrews, S. Pagliuca, W. Faust, Porcelain (vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes: The Preparation, Application and Properties of Enamels. Tipografia commerciale, 2010
- [30] M. Hložek, T. Trojek, B. Komoroczy, R. Prokeš, *Radiation Physics and Chemistry*, 137 (2017), 243–247
- [31] P. Pöschmann, Email und Emailliertechnik. Nemčija, 1986
- [32] J. Grünwald, Abhandlungen aus der Eisenmail- und Verzinnungstechnik. F. Stoll jr. Leipzig, Nemčija, 1910
- [33] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M. Benhassine, L. Foughali, S. Zaoui, *Materials Science and Engineering*, 65 (2016), 33–42
- [34] L. Stuckert, Die Emailfabrikation, Ein Lehr- und Handbuch für die Emailindustrie. Nemčija, 1941
- [35] C. Özkul, E. Ciftci, S. Tokel, M. Savas, *Journal of Geochemical Exploration*, 173 (2017), 31–51
- [36] D. Fraga, T. S. Lyubenova, R. Marti, I. Calvet, E. Barrachina, J. B. Carda, *Solar Energy*, 147 (2017), 1–7
- [37] Worrall, W., E., Clays and Ceramic Raw Materials, London, 1975
- [38] I. Pavlovskaja, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, M. Karpe, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014), 206–210
- [39] K. Hornby, S. R. Ricketts, C. J. Philpotts, A. Joiner, B. Schemehorn, R. Willson, *Journal of Dentistry*, (2014), 39–45
- [40] R. L. Dumitrache, I. Teoreanu, *Science Bulletin*, 68 (2006), 3–16
- [41] H. Rinkes, J. Werner, US Patent 4,246,432, 1981
- [42] A. M. Compagnoni, R. Ferrari, XIX International Enamellers Congress, Italija, 2001
- [43] V. Schelling, A. Schriener, H. Trippel, US Patent 6,270,854 B1, 2001
- [44] H. Schittenhelm, US Patent 5,145,804, 1992
- [45] M. Hidekuni, N. Satoshi, EU Patent 2 065 482 A1, 2008
- [46] O. Shalydina, L. Bragina, M. Kuryakin, *Chemical Technology*, 4 (2012), 435–441
- [47] C. Wick, R. F. Veilleux, Porcelain Enamel Institute, 1985
- [48] H. Kyri, Handbuch für Bayer Email, Bayer Rickmann GmbH, 1973

- [49] P. Gao, S. Cao, J. Li, Z. Yang, Y. Guo, Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 684 (2016), 188–194
- [50] S. Rossi, L. Bergamo, V. Fontanari, *Materials and Design*, 132 (2017), 129–137
- [51] A. M. Compagnoni, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 29–40
- [52] Y. Bao, D. T. Gawne, J. Gao, T. Zhang, B. D. Cuenca, A. Alberdi, *Surface & Coatings Technology*, 232 (2013), 150–158
- [53] Q. Sun, W. Jiang, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 53–66
- [54] E. Denes, J. Gergely, O. Szabados, B. Verő, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 273–281
- [55] E. R. Fabian, B. Verő, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 293–304
- [56] M. Chen, W. Li, M. Shen, S. Zhu, F. Wang, *Corrosion Science*, 82 (2014), 316–327
- [57] B. Heid, G. H. Frischat, P. Hellmold, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 67–74
- [58] M. Britchi, M. Olteanu, N. Ene, N. Stanica, *Journal of Biomimetics, Biomaterials & Tissue Engineering*, 13 (2012), 19–30
- [59] G. Herting, W. I. Odnevall, C. Leygraf, *J. Environ. Monit.*, 10 (2008), 1092–1098

ELEKTRODE IZ OGLJIKOVE PASTE ZA ANALIZO TEŽKIH KOVIN

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Elektrode iz ogljikove paste (angl. *carbon paste electrodes*) so sestavljene iz mešanice ogljika v prahu in organskega lepljivega veziva, natlačene v nosilec. Uporabljen ogljik je najpogostejše grafit, lahko pa je tudi oglje, steklasti ogljik, fulereni, ogljikova nanovlakna ali ogljikove nanocevke. Veziva, ki z ogljikom naredijo pasto, so po navadi parafinska olja, silikonska olja ali masti, trde silikonske gume ali trden parafinski vosek. Gre za poceni in enostavne elektrode z majhno, obnovljivo površino in spremenljivo sestavo (vmešamo lahko modifikatorje). Elektrode iz ogljikove paste se uporabljajo za analizo različnih ionov, kompleksov, organskih substanc, farmacevtskih učinkovin in biološko pomembnih spojin v različnih vzorcih. Z elektrodami iz ogljikove paste izvajamo različne elektrokemijske tehnike: ciklično voltametrijo, diferenčno pulzno voltametrijo, amperometrijo, anodno, katodno in adsorpcijsko inverzno voltametrijo.

Ključne besede: elektrode iz ogljikove paste, ogljik v prahu, vezivo

Carbon paste electrodes for heavy metal analysis

ABSTRACT

Carbon paste electrodes are prepared by mixing carbon powder and an organic pasting binder. Thus prepared mixture is afterwards filled in a holder. The carbon powder is usually graphite, in some cases also glassy carbon, fullerenes, carbon nanofibers or carbon nanotubes. The applied binders are usually paraffin or silicone oils, silicone greases, silicone rubbers or paraffin wax. Carbon paste electrodes are cheap and easy to prepare. The electrode surface is very small and renewable. The advantage of carbon paste electrodes is also, that they can be modified in the preparation step. Prepared electrodes are used for determination of a variety of ions, complexes, organic molecules, pharmaceuticals and biologically important substances in different samples. With the so prepared electrode different electrochemical techniques can be employed: cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, amperometry, anodic, cathodic and adsorptive stripping voltammetry.

Keywords: carbon paste electrodes, carbon powder, binder

1 UVOD

Na podlagi polarografije in klasične kapalne živosrebrne elektrode je nastala ideja o kapalni ogljikovi elektrodi za sisteme, kjer živosrebrne elektrode ni mogoče uporabiti. Zelena kapalna ogljikova elektroda ni bila razvita, je pa nastal nov material s podobnimi lastnostmi [1–3].

Leta 1958 je bilo prvič izdano poročilo o novem tipu elektrod – elektrodah iz ogljikove paste (angl. *carbon paste electrodes*, CPE). Ogljikove paste so mešanice ogljika (po navadi grafita) in določenega veziva (lepljive tekočine). Prvič je o tem poročal Ralph Norman Adams z Univerze v Kansasu [4]. Do danes so postale ogljikove paste med najpogostejše uporabljenimi materiali za pripravo elektrod, sen-

zorjev in detektorjev. Zaradi svojih lastnosti so uporabne v različnih elektrokemijskih in elektroanalitskih meritvah [1–3].

2 OGLJIK

Ogljik v prahu je glavna sestavina ogljikove paste in zagotavlja pravilno delovanje elektrode ali senzorja pri elektrokemijskih meritvah. Delci ogljikovih materialov za ogljikove paste morajo dosegati naslednje pogoje:

- morajo biti reda velikosti mikrometra,
- morajo imeti enakomerno porazdelitev delcev,
- zahtevana je visoka kemijska čistota,
- morajo imeti nizke adsorpcijske sposobnosti [1].

Lastnosti pripravljene ogljikove paste so odvisne od vrste, kakovosti in količine ogljika v ogljikovi pasti. Najpogostejše uporabljen ogljik je grafit z velikostjo delcev med 5 μm in 20 μm . Uporabljene so bile tudi saje in oglje, acetilnske saje, steklasti ogljik v prahu z okroglimi delci, naraven in sintetični diamant v prahu, pene iz poroznega ogljika, ogljik v obliki mikrokroglic, fulereni, ogljikova nanovlakna in različne vrste ogljikovih nanocevk [1, 2].

3 VEZIVO

Tradicionalne ogljikove paste vsebujejo organske tekočine, ki mehansko povežejo posamezne delce grafita. Poleg tega vezivo prispeva tudi k lastnostim paste. Tipične zahteve za vezivne tekočine so:

- kemijska inertnost in elektrokemijska neaktivnost,
- visoka viskoznost in nizka hlapnost,
- minimalna topnost v vodnih raztopinah,
- netopnost v organskih topilih [1].

Najpogostejše uporabljene vezivne tekočine za pripravo ogljikovih past so mineralna (parafinska) olja, kot so mineralno olje znamke Nujol in Uvasol (pogosto se uporabi v spektroskopiji). Ponekod so bili uporabljeni tudi alifatski in aromatski ogljikovodiki in njegovi halogenski derivati, pa tudi silikonska olja in masti, trde silikonske gume in trden parafinski vosek [1, 2].

4 MEŠANICE OGLJIKOVH PAST

Prvo elektrodo iz ogljikove paste je pripravil Adams [4] tako, da je zmešal 1 g grafita in 7 mL bromoforma. Pasta je bila poimenovana kot Pasta 1–7.

Izbira bromoforma kot veziva je netipična, namreč izumitelj je bromoform uporabljal za zdravljenje kot dodatek v čaju, in ker je bil pri roki, ga je preizkusil z grafitom povezati v pasto. Druga pripravljena pasta, o kateri so poročali, je bila mešanica s tetraklorometanom. O razmerju mešanice pripravljene paste Adams ni poročal. Pri tretji vrsti ogljikove paste je bil za vezivo uporabljen močan elektrolit (koncentrirana kislina ali hidroksid) in nastale so elektroaktivne elektrode iz ogljikove paste [1].

Vse do danes se je razvilo še veliko različnih tipov elektrod, osnovanih na ogljikovi pasti. Tudi SPE (angl. *screen-printed electrode*) ogljikove elektrode so nastale iz elektrod na osnovi ogljikovih past. Elektrode, senzorji in celotne elektrokemijske celice so narejene iz strjenih past, nameščenih na inertno podlago (npr. keramične ali plastične materiale). Prednost SPE pred navadnimi ogljikovimi pastami pa so strojno kontrolirana proizvodnja, nizki stroški proizvodnje, majhne dimenzije elektrod in planarna struktura [1].

Pri pripravi ogljikovih past je le-te mogoče tudi modificirati z različnimi dodatki. Zato delimo ogljikove paste na nemodificirane (naravne, brez dodatkov) in kemijsko ali biološko modificirane. Z zasnovo elektrod iz biološko modificirane ogljikove paste lahko pripravimo biosenzorje. Prva znana modifikacija ogljikove paste je bil dodatek trdnega surfaktanta kot stabilizatorja ogljikove paste v organskih topilih (namen dodatka surfaktanta je, da pasta ne razpade). O tem je prvi poročal Marcoux s sodel. [1, 5]. Cheek in Nelson [1, 6] sta pripravila ogljikovo pasto s kemijsko predobdelanim grafitom, Ravichandran in Baldwin [1, 7] pa grobo obliko paste. Prvi biosenzorji so bili razviti na Japonskem [1, 8] in Poljskem [1, 9]. Biosenzor, razvit na Poljskem, je bil pripravljen z dodatkom glukozne oksidaze v pasto in uporabljen za amperometrično detekcijo glukoze [1, 9]. Šlo je za princip Clarkovega senzorja za detekcijo glukoze [10], s to razliko, da je bila elektroda iz paste.

Razvita je bila tudi posebna vrsta ogljikovih elektrod, pri čemer so ogljikove paste nosilec za živosrebrno, zlato, bizmutovo ali antimonovo površinsko plast [1, 3].

Najpogostejši kemijski modifikatorji ogljikovih past so kompleksanti, reagenti s katalitičnim učinkom, ionski izmenjevalci, SiO_2 , organsko-anorganski hibridni materiali ipd. Najpogostejši biološki modifikatorji ogljikovih past so po navadi encimi ali tkiva, ki vsebujejo encime, kot na primer glukozna oksidaza kot dodatek v biosenzorjih za detekcijo glukoze. Drugi pogosti modifikatorji so tirozinaza in polifenol oksidaza za detekcijo fenolov in kateholov, alkoholna dehidrogenaza, laktatna oksidaza ipd. [1, 2].

Današnji modifikatorji so tudi nove oblike ogljika (nanocevke, nanovlakna, fulereni), nanomateriali in

nanokompoziti (npr. nanozlato), anorganski/organski hibridni materiali ali podlage, pripravljene s sol-gel metodo [1, 2].

5 NAČIN MODIFICIRANJA OGLJIKOVE PASTE

Modifikatorje lahko v ogljikovo pasto vključimo na različne načine. Prvi način je z *in situ* modifikacijo oziroma nalaganjem (npr. živosrebrna CPE, CPE z bizmutovo površinsko plastjo). Gre za enostaven in najpogostejše uporabljen način. Drugi način je mehansko dodajanje modifikatorjev v ogljikovo pasto v trdnem agregatnem stanju [1, 3, 7]. Modifikatorje lahko tudi uporabimo z raztapljanjem v tekoči pasti (predvsem ionske izmenjevalce). Znani način je tudi postopek impregnacije grafitnih delcev z raztopino modifikatorjev in poznejšim izparevanjem topila [1, 11].

6 ZASNOVA ELEKTROD IZ OGLJIKOVE PASTE

Adams [4], kot izumitelj ogljikovih past, je pripravil elektrodo tako, da je ogljikovo pasto natlačil v teflonsko palico z izvrtano luknjico in vstavil platinsko žičko za električni stik. Tak način konstruiranja elektrod je najpogostejši še danes, pri čemer nosilce po navadi oblikujejo sami elektrokemiki iz različnih cevč ali izvrtanih palic (steklenih ali plastičnih). Za nosilec je na primer mogoče uporabiti nastavek za pipetiranje. Ta je v tem primeru zapolnjen z ogljikovo pasto in žičko za električni stik [12]. Druga najpogostejša oblika nosilcev za ogljikovo pasto so batni nosilci (angl. *piston-driven*), ki jih je prvič predstavil Monien s sodel. [1, 3]. Zraven omenjenih obstaja še veliko različnih oblik nosilcev za uporabo ogljikove paste kot elektrode. **Slika 1** prikazuje ogljikovo pasto in nosilec.

Največja površina elektrode iz ogljikove paste, ki je bila poročana za praktično uporabo, je okrogla površina s premerom 20 mm [13]. Najmanjša površina elektrode, ki je bila uporabljena, je bila okrogla



Slika 1: Ogljikova pasta in nosilec tipa PE.W4.E1 proizvajalca BVT Technologies (Brno, Češka)

površina s premerom nekaj mikrometrov (mikroelektroda) [1, 14]. Najnovejša oblika uporabe ogljikovih past je z nanašanjem tankih trakov paste na majhen polimerni ali keramični nosilec in s tem priprava SPE [2].

7 LASTNOSTI OGLJIKOVIH PAST

Ogljikove paste imajo visoko prevodnost in nizko polarizacijsko upornost (20–50 Ω). Navadno so nestabilne v nevodnih medijih, saj začnejo razpadati. Površino elektrod lahko hitro in enostavno obnovimo z mehansko odstranitvijo uporabljene površine. Pri tem uporabimo mehko papirnato brisačo ali moker papir [1]. Prednost te vrste elektrod je, da jih lahko pripravimo zelo hitro (približno 5 min) in četudi jih uporabimo večkrat, dajejo natančne rezultate [4]. Elektrode iz ogljikove paste so najbolj uporabne v elektrokemijskih študijah zaradi nizkega toka ozadja (primerljiv grafitnim elektrodam in kovinskim elektrodam), nizkih stroškov analize, enostavne priprave, možnosti vključitve različnih substanc v postopku priprave paste (možnost priprave modificiranih ogljikovih past), enostavne obnovljivosti površine elektrode in možnosti miniaturizacije elektrode [15].

8 UPORABA

Prvo praktično uporabo elektrod iz ogljikove paste je objavil Jacobs leta 1963 [16]. Predstavil je elektroanalizno študijo simultane določanja zlatih in srebrovih ionov brez predkoncentracije. Določene meje zaznavnosti so bile reda velikosti nM. Kasneje so bile razvite različne elektrode iz ogljikove paste. Najpogostejše so elektrode za analizo anorganskih ionov, določenih kompleksov in spojin, določanje organskih substanc in okoljskih onesnaževal, določanje farmacevtskih učinkovin in zdravil ter določanje biološko pomembnih spojin. Pri teh študijah so bile uporabljene različne elektrokemijske tehnike. Najpogostejše so ciklična voltametrija, diferenčna pulzna voltametrija, amperometrija, anodna, katodna in adsorpcijska inverzna voltametrija. V študijah so bili najpogostejši vzorci vod (morska, rečna, deževnica, industrijske odplake) sedimenti, minerali, kovine in zlitine, farmacevtske spojine, alkoholne in sladke pijače, rastlinska olja, hrana, biološke tekočine (kri, serum, urin), kozmetični izdelki ipd. Število objavljenih študij z leti zelo raste [1, 2].

Potencialno okno elektrod iz ogljikovih past pri elektrokemijskih meritvah je po navadi med -1 V in $+1$ V (proti nasičeni kalomelovi elektrodi, NKE), odvisno do pH in koncentracije izbranih raztopin [1].

9 PRIMERI UPORABE

Adams je pripravil pasto z mešanjem ogljika in organskih tekočin, dokler ni nastala homogena pasta. Primer je uporaba 1 g grafita in 7 mL bromoforma. Nosilec elektrode je bila teflonska cevka. Platinasta žička je bila vstavljena v teflonsko cevko za električni kontakt. Pasto je natlačil v teflonsko cevko, tako da je bila površina na koncu cevke gladka in poravnana z robovi cevke. Teflonsko cevko z ogljikovo pasto je za analize vstavil v raztopino na tak način, da je imela z raztopino stik le gladka in poravnana površina elektrode [4].

Apetrei s sodel. [15] je pripravil elektrode iz ogljikove paste z različnimi oblikami ogljika – grafit, ogljikove mikrokroglice in ogljikove nanocевke. Primerjali so zmožnost elektrod za detekcijo antioksidantov v vinu (askorbinska kislina, glutation, vanilinska kislina, katehol, galna kislina) z metodo ciklične voltametrije. Paste so bile pripravljene z mešanjem ogljikovega materiala z vezivom (mineralno olje Nujol z visoko čistostjo), dokler ni bila dosežena homogena struktura. Za posamezen ogljikov material so bile pripravljene paste z različnimi masnimi razmerji med ogljikom in vezivom: 1,0 : 1,5 za grafit, 1,0 : 1,6 za ogljikove mikrokroglice in 1,0 : 2,0 za ogljikove nanocевke.

Maso 0,1 g pripravljene paste so prenesli v brizgo 1,0 mL in stisnili. Bakrena žica je služila za kontakt. Površina elektrode iz ogljikove paste je bila nato ročno zglajena s čistim filter papirjem. Najboljše lastnosti v zvezi s kinetiko in stabilnostjo so pokazale elektrode iz ogljikovih mikrokroglic. Najnižjo mejo zaznavnosti za analizirane antioksidante so dosegle elektrode iz grafita. Pokazali so tudi, da so uporabljene elektrode sposobne selektivnosti med posameznimi antioksidanti v odvisnosti od njihove strukture in reaktivnosti [15].

Zayed s sodel. [17] je uporabil elektrodo iz ogljikove paste za detekcijo amilorid-hidroklorida (AmilCl) z metodo ciklične in diferenčne pulzne voltametrije. Kot delovno elektrodo so pripravili pasto iz grafita. Zmešali so 5,0 g grafita v prahu z 1,8 mL parafinskega olja. Mešanico so potem vstavili v nosilec (1 mL nastavek za pipetiranje z vstavljenjo palico iz nerjavnega jekla s premerom 2 mm in tanko žičko z druge strani za električni stik) in površino zgladili na čistem papirju. Osnovni elektrolit je bila raztopina 0,04 M Britton-Robinsonov pufer s pH = 2,96. Ugotovili so, da je metoda linearna v območju 0,60–4,23 $\mu\text{g/mL}$ z mejo zaznavnosti 0,26 $\mu\text{g/mL}$ in mejo določljivosti 0,87 $\mu\text{g/mL}$ [17].

Wang s sodel. [18] je pripravil še boljše različico elektrod iz ogljikove paste; zmešal je mikrodcelce steklastega ogljika z oljnim vezivom. Pripravljene

paste iz steklastega ogljika ponujajo visoko elektrokemijsko reaktivnost, široko potencialno okno z nizkim tokom ozadja, so poceni, priprava elektrod je enostavna z možnostjo modifikacij in površina elektrode je obnovljiva. Novi tip elektrode je bil pripravljen z mešanjem 70 mg 20–50 µm velikih delcev steklastega ogljika in 30 mg mineralnega olja ter 72 mg 0,4–12,0 µm velikih delcev steklastega ogljika in 28 mg mineralnega olja. Pasta je bila nato vstavljena v nosilec iz politetrafluoroetilena (PTFE). Vstavljena je bila še bakrena žička za električni stik. Površina elektrode je bila zglajena na papirju za tehtanje. Na podoben način so raziskovalci pripravili še elektrodo iz grafitne paste v masnih deležih grafit/olje = 70 % / 30 %. Elektrode so bile uporabljene za ciklično voltametrijo različnih spojin, preizkušene kot biosenzorji za glukozo z metodo kronoamperometrije in detekcijo težkih kovin (Zn, Cd, Pb, Cu) z metodo SW (angl. *square-wave*) inverzne voltametrije. V vseh preskusih so se elektrode iz steklaste ogljikove paste pokazale za uporabne, pri čemer postopek priprave dopušča nadaljnjo optimizacijo [18].

10 SKLEP

Ogljikova pasta je najpogostejše uporabljen material za pripravo elektrod, narejenih iz past. Elektrode iz ogljikove paste so uporabne v različnih raziskavah in elektroanalizi različnih vzorcev vsakdanje prakse. V primerjavi z obstoječimi živosrebrnimi elektrodami so elektrode iz ogljikove paste okolju prijaznejše. Ogljikovo pasto je mogoče enostavno pripraviti, pri čemer

ni visokih stroškov. Sestava paste (ogljik in vezivo) vpliva na njene lastnosti. Če želimo dodatno vplivati na lastnosti, lahko pri pripravi paste vmešamo različne modifikatorje. Slabost ogljikovih past je, da se organsko vezivo lahko raztaplja v raztopinah z večjim deležem organskih snovi. Ogljikovo pasto lahko v tankih plasteh nanesemo tudi na polimerni ali keramični nosilec in s tem pripravimo elektrodo tipa SPE.

11 LITERATURA

- [1] I. Švancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, *Electroanalysis*, 21 (2009), 7–28
- [2] I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytras, *Central European Journal of Chemistry*, 7 (2009), 598–656
- [3] K. Vytras, I. Švancara, R. Metelka, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74 (2009), 1021–1033
- [4] R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 30 (1958), 1576–1576
- [5] L. S. Marcoux, K. B. Prater, B. G. Prater, R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 37 (1965), 1446–1447
- [6] G. T. Cheek, R. R. Nelson, *Analytical Letters*, 11 (1978), 393–402
- [7] K. Ravichandran, R. P. Baldwin, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 126 (1981), 293–300
- [8] T. Yao, S. Musha, *Analytica Chimica Acta*, 110 (1979), 203–209
- [9] W. Matuszewski, M. Trojanowicz, *Analyst*, 113 (1988), 735–738
- [10] L. C. Clark, C. Lyons, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102 (1962), 29–45
- [11] R. P. Baldwin, J. K. Christensen, L. Kryger, *Analytical Chemistry*, 58 (1986), 1790–1798
- [12] L. Baldrianova, I. Švancara, S. Sotiropoulos, *Analytica Chimica Acta*, 599 (2007), 249–255
- [13] K. Sagar, J. M. Fernandez Alvarez, C. Hua, M. R. Smyth, R. Munden, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 10 (1992), 17–21
- [14] R. N. Adams, *Analytical Chemistry*, 48 (1976), 1126A–1138A
- [15] C. Apetrei, I. M. Apetrei, J. A. de Saja, M. L. Rodriguez-Mendez, *Sensors*, 11 (2011), 1328–1344
- [16] E. S. Jacobs, *Analytical Chemistry*, 35 (1963), 2112–2115
- [17] S. I. M. Zayed, H. A. M. Arida, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013), 1340–1348
- [18] J. Wang, Ü. Anik Kirgöz, J.-W. Mo, J. Lu, A. Nasser Kawde, A. Muck, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001), 203–208

3D-TISK

Mitja Bukovec, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Razcvet 3D-tiska se je začel z izumom računalnika leta 1940, ki je pripeljal do razvoja različnih modernih tehnik in tehnologij. Tehnologija 3D-tiska zajema računalnik, laser, skener in tiskalnik, ki skupaj v procesu dodajanja materiala plast na plast ustvarjajo tridimenzionalni objekt. 3D-tisk obsega širok spekter področij, kot so na primer tekstilna, jedrska in vesoljska industrija, medicina in kemija, kjer moramo uporabiti točno določeno strukturo materiala. Za dober končen produkt se uporabljajo le taki materiali, da bo končna geometrija izdelka ustrezala vsem potrebnim lastnostim.

Ključne besede: 3D-tisk, CAD, SLA, FDM, PBF, DED, lab-on-a-chip

3D printing

ABSTRACT

Development of 3D printing expanded with the invention of the computer in 1940 which has led to the development of different modern techniques and technologies. 3D printing technology includes computer, laser, printer and scanner, which work together in a process of adding material layer-by-layer to create a three-dimensional object. 3D printing is commonly employed in different fields, e.g. textile, nuclear and aerospace industry, medicine and chemistry, where we need to employ a specific structure. For a good final product only those materials can be used that give final geometry which satisfies all needed properties.

Keywords: 3D printing, CAD, SLA, FDM, PBF, DED, lab-on-a-chip

1 UVOD

Tridimenzionalni tisk (3D-tisk), poznan tudi kot aditivna proizvodnja (AP), je hitro rastoča tehnologija za izdelovanje trdnih prostorskih objektov z digitalnimi načrti v programskem okolju CAD (*computer aided design*). Koncept temelji na ustvarjanju tridimenzionalnega objekta z dodajanjem materiala plasti na plasti [1, 2].

Cenovno ugodni in najpogostejši uporabljeni materiali so polimlečna kislina (PLA), akrilonitril butadienstiren (ABS), polietilen teraftalat glikol (PETG), termoplastični elastomeri (TPE) in poliamid (PA) [3]. Zaradi izjemnega razvoja v zadnjih desetih letih je postal 3D-tisk prisoten v številnih aplikacijah, od hitre proizvodnje prototipov, neposredne proizvodnje in popravil keramičnih, plastičnih, kovinskih in kompozitnih materialov do večjih panog, kot so tkivno inženirstvo, ekologija, gradbena, letalska, vesoljska in avtomobilska industrija. Gre za nov proizvodni način, ki industriji doda fleksibilni dizajn, zmanjša porabo energije in skrajša čas [4–7].

2 ZGODOVINSKI PREGLED

Z izumom prvega tiskarskega stroja okrog leta 1440 se je reprodukcija besedila in slik ter razširjanje informacij bistveno izboljšala. V preteklih nekaj desetletjih je tiskarska tehnologija napredovala iz dvodimenzionalnega tiska na tridimenzionalni. Pravzaprav začetki 3D-tiska segajo dobrih 150 let nazaj z željo po gradnji topografske karte iz 2D-podatkov, dejansko pa je 3D-tisk začel delovati v začetku 90. let [1, 8, 9]. Z raziskovalnimi prizadevanji v 60. in 70. letih 20. stoletja so se razvile prve moderne tehnike, vključno s fotopolimerizacijo, ki so bile omogočene z izumom računalnika leta 1940, z razvojem fotopolimerizirajoče smole (DuPont) leta 1950 in s komercialno razpoložljivostjo laserjev v letu 1960. Prav tako je sledil napredek v računalniškem načrtovanju (CAD) in njegovih orodij ter v računalniško podprti proizvodnji CAM (angl. computer aided manufacturing).

V letih po 1980 in v začetku leta 1990 se je povečalo število patentov (Murutani, Japonska; André, Francija; Hull, ZDA) in akademskih publikacij, kar je pripeljalo do razvoja novih tehnologij. Charles Hull velja za enega najbolj zaslužnih za razvoj 3D-sistemov, saj je kot prvi s podjetjem začel tržiti 3D-tehnologijo z aparati stereolitografije [8, 10]. V zadnjih dvajsetih letih je 3D-tisk doživel silovit razvoj v mnogih tehnikah: LBM, FDM, SLS, SLM, DMM, EBM idr. [7, 8, 10, 11].

3 PROGRAMSKA OPREMA

3.1 Računalnik

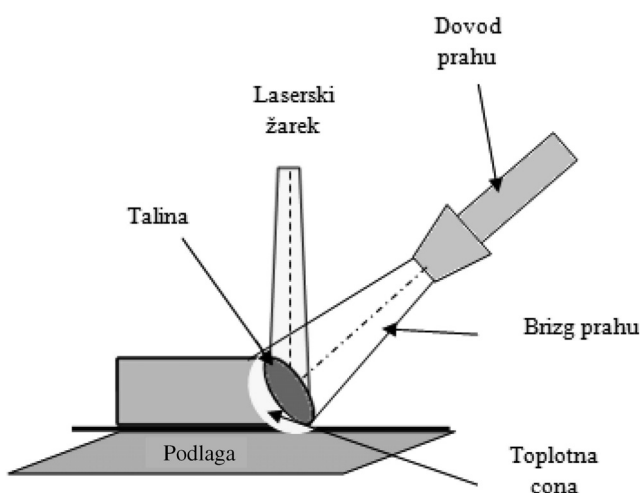
Bistvena značilnost za razvoj računalnikov, kot uporabno orodje, je njihova sposobnost za opravljanje nalog v realnem času. 3D-tisk v celoti izkorišča veliko pomembnih značilnosti računalniške tehnologije tako neposredno kot tudi posredno, vključujoč procesorske moči, grafične sposobnosti, nadzor stroja, omrežje in povezavo z drugimi deli celotnega procesa. Računalnik je bistvenega pomena, saj brez njega ni mogoče prikazati 3D-grafične podobe.

Primarni postopek 3D-tiskanja izhaja iz zasnove CAD, saj si z njo pomagamo pri oblikovanju velikih zgradb in mikroprocesorjev v nanometrskem merilu, prav tako pa zajema veliko teorije, povezane s posebno vrsto izdelka, vključno z geometrijskim, električnim, toplotnim, dinamičnim in statičnim vedenjem. Večina sistemov CAD sedaj hitro deluje, kar je rezultat izboljšav v računalniški tehnologiji in tudi v

načinu predstavljanja in shranjevanja podatkov. Še posebej hitro so se razvile aplikacije, kjer je mogoče ustvariti CAD-podobe, ki jih je težko ločiti od dejanskih fotografij, prav tako pa so se izboljšali čas procesa, natančnost, kompleksnost in uporabnost [10, 12].

3.2 Laser

Laserji imajo pomemben vpliv na najrazličnejših področjih, kot so telekomunikacije, instrumentacija, medicina, računalništvo in tudi zabava. Laserji zagotavljajo visoko intenzivno energijo, ki jo lahko kontrolirano premikamo, zato so idealni kandidati za uporabo v 3D-tisku. Obstajata dve vrsti laserjev: utrjevalni in grelni. Pri uporabi fotopolimerizirajoče smole je zahteva, da se uporabi laserska energija z določeno frekvenco, ki bo povzročila, da se smola strdi. V tem primeru se navadno uporabi laser v UV-območju. Za segrevanje je potreben laser, ki proizvede dovolj toplotne energije, da lahko zareže v plast trdnega materiala, da se lahko prah stali ali da se material vžge.



Slika 1: Shema laserskega delovanja

Pri procesih, kjer se uporablja prah (slika 1), je pomembno, da se material stali brez ustvarjanja prevelike izgube toplote, ker, ko se energija laserja odstrani, se talina spet hitro strdi. V preteklosti so, da bi zagotovili dovolj energije, uporabljali cevne laserje, v današnjem času pa je mnogo proizvajalcev prešlo na tehnologijo trdnega stanja, da bi zagotovili večjo učinkovitost in zanesljivost, ki povečuje trajnostno dobo [10, 13].

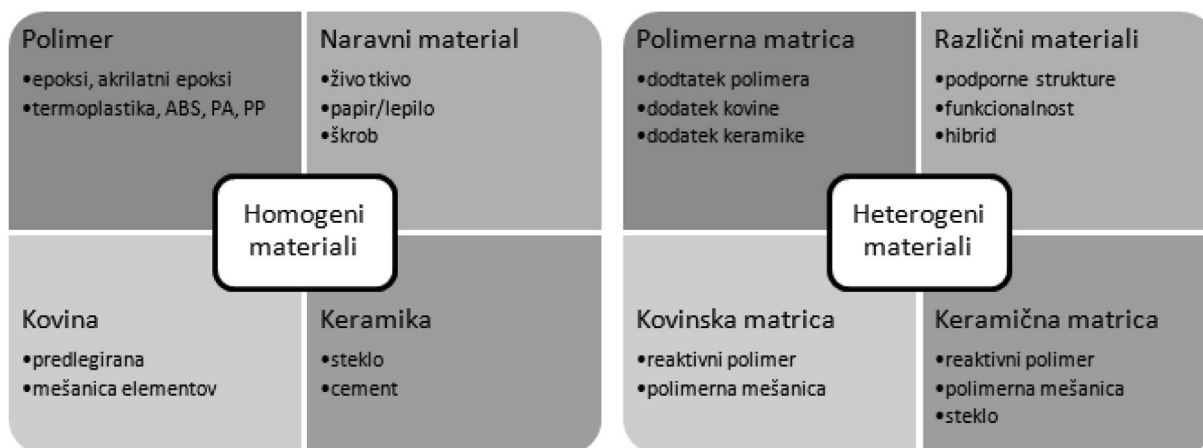
3.3 Skener

S skenerjem lahko na različne načine izdelamo 3D-model, in sicer obstajata dve vrsti kontaktnih skenerjev in nekontaktni način digitalnih skenerjev. Razlika med njima je ta, da so kontaktni skenerji tisti, ki zbirajo informacije s fizičnim dotikom objekta, oboji pa nato uporabljajo zbrane točke za digitalizacijo predmeta in jih prevedejo v 3D-model. Uporaba kontaktnih skenerjev je široka, saj obstajajo v različnih oblikah in tudi cenah, niso pa priporočljivi pri skeniranju organskih snovi.

Nekontaktni skenerji se bolj uporabljajo za skeniranje umetniških del, in sicer v dveh oblikah – aktivni in pasivni. Aktivni nekontaktni skenerji za zbiranje informacij uporabljajo strukturirano luč laserja, ki preleti objekt. Skener meri čas potrebne svetlobe, ki gre iz skenerja do objekta in se nato vrne v skener. Predstavnik pasivnega nekontaktnega skenerja je fotogrametrija, kjer laserski žarek aktivno ne raziskuje površine objekta [13].

3.4 Tiskalnik

V zadnjih letih sta se razvili predvsem tehnologiji tiskanja s črnilom ali s kapljicami. Izboljšanje resolucije in zmanjševanje stroškov je pripeljalo do večbarvnega tiskanja v visoki ločljivosti. Sprva so se uporabljale barve z nizko viskoznostjo, ki so bile vstavljene v tiskalnik pri sobni temperaturi. Sedaj je



Slika 2: Materiali, uporabni pri 3D-tisku

mogoče ustvariti veliko višje tlake v komori za tvorjenje kapljic, tako da je mogoče natisniti materiale z višjo viskoznostjo in celo staljene materiale. Razvoj takih tiskalnikov pomeni proizvodnjo z nizkimi stroški, visoko ločljivostjo in prepustnostjo [10].

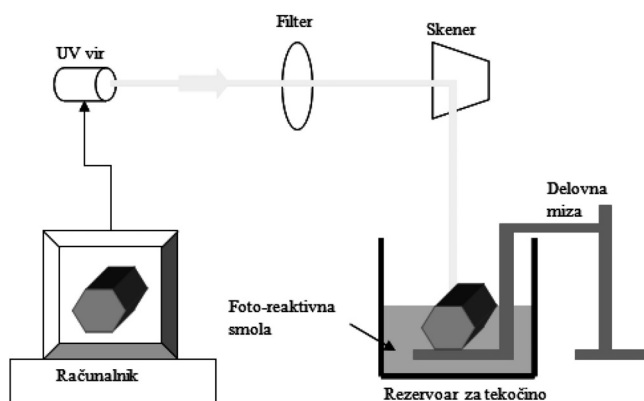
3.5 Material

Celoten proces 3D-tiska vključuje uporabo različnih materialov, ki imajo ključno vlogo pri samem procesu, zato moramo predvideti, kakšna je njihova struktura. Uporaba idealnega materiala se bo izražala v končni geometriji izdelka, ki mora imeti odlične mehanske, električne, elektromagnetne, kemične in toplotne lastnosti, prav tako pa morajo presegati tiste iz konvencionalno predelanih materialov, biti stroškovno učinkoviti in okolju prijazni. Surovine, ki se uporabljajo, so lahko v obliki tekočine, prahu ali plošče in so navadno iz plastike in drugih polimerov, kovine ali keramike. **Slika 2** prikazuje različne materiale, ki se uporabljajo pri tehniki 3D-tiska [10, 14–16].

4 TEHNIKE 3D-TISKA

4.1 Stereolitografija (SLA)

SLA je 3D-tehnika tiskanja, ki temelji na sušenju fotoreaktivne smole z UV-laserjem oz. podobnim močnim virom in je znana po svoji visoki natančnosti in odlični končni površini materiala. Je najpogostejše uporabljena tehnika in se uporablja tako v raziskovalnih študijah kot tudi v komercialni proizvodnji. Model (**slika 3**) je zasnovan s programsko opremo CAD in CT/MRI (angl. *computer tomography/magnetic resonance imaging*), kjer se podatki skenirajo in potem prenesejo na stereolitografski aparat za gradnjo. Laserski žarki so računalniško vodeni in tvorijo prvo trdno plast, presežek se odloži kot tekočina. Postopek se ponavlja, dokler ni končana zadnja plast materiala. SLA ima tudi slabe lastnosti, ker pri uporabi foto ob-



Slika 3: SLA-model

čutljivih materialov dobimo slabe mehanske lastnosti, ko so ti izpostavljeni UV-svetlobi [17–19].

4.2 Ciljno (kondenzirano) nalaganje (FDM)

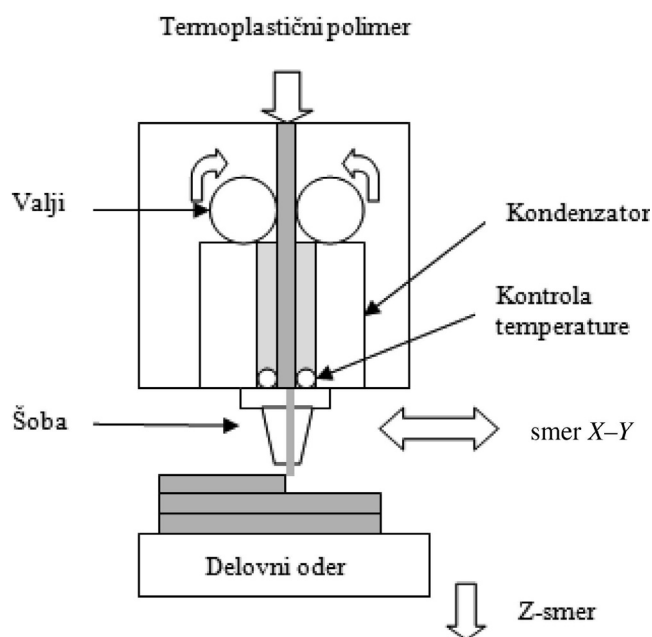
FDM (angl. *fused deposition modeling*) je ena izmed najbolj razširjenih 3D-tehnik, narejena v poznih 80. letih in je v primerjavi s tradicionalnimi tehnikami proizvodnje veliko hitrejša pri izdelavi prototipov kompleksnih oblik z uporabo termoplastičnih snovi, kot so ABS, polifenilen sulfid (PPS) in PLA [19, 20]. Danes se ta tehnologija uporablja na številnih področjih, med katerimi so vesoljska tehnologija, medicina, gradbeništvo in tudi kultura. Zaradi širjenja poceni 3D-tiskalnikov je FDM-tehnologija dostopna širšemu krogu ljudi in uporabna tudi doma ali v pisarni [21].

Gre za sistem (**slika 4**) iztiskanja termoplastičnega polimera, ki je v obliki filamenta navadno kot navita žarilna nitka. Ta je potisnjen v grelno komoro, kjer se segreva do zmehčanja in taljenja. Komora je povezana s programirano šobo, ki se vklaplja in izklaplja ter tako pod tlakom prisili raztaljen material skozi. Rezultat strnjenega materiala je 3D-model, ki se v procesu kot plast na plast nalaga v x-, y- in z-oseh [18–20, 22].

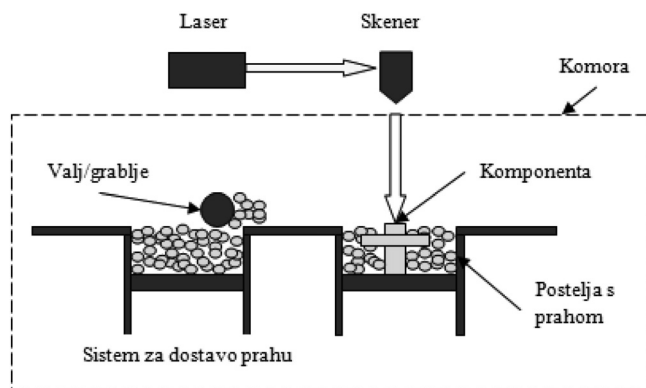
4.3 Kovinske tehnike

Tehnika prahu (PBF)

PBF-tehnika (angl. *powder bed fusion*) zajema tri tipične procese: selektivno lasersko sintranje/taljenje SLS/SLM (*selective laser sintering/melting*), neposredno lasersko sintranje kovin DMLS (*direct metal laser sintering*) in taljenje z uporabo elektronskega



Slika 4: FDM-model



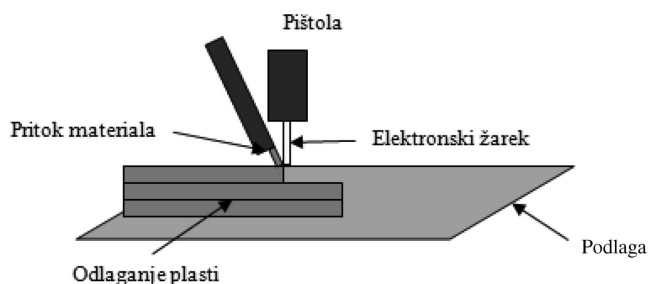
Slika 5: PBF-model

žarka EBM (*electron beam melting*). Postelja s prahom se ustvari z grabljenjem prahu po delovnem območju, vir energije (elektronski ali laserski žarek) je programiran tako, da zagotavlja energijo na površino postelje, kjer zasinja ali zataji prah v želeno obliko. Dodatni prah se potem spet nabira po delovnem območju in postopek se ponovi, dokler se ne ustvari trdna tridimenzionalna komponenta. Tehnika se uporablja za ojačenje kompozitnih vlaken v zračnih plovilih brez posadke. Model PBF-tehnike je prikazan na **sliki 5** [7, 23, 24].

DMLS- in EBM-tehniki se največ uporabljata. Da se ustrezno zasinjata dva dela, se pri DMLS-tehniki uporablja kovinski prah in visoko zmogljivi laser. Ta metoda je sposobna proizvajati zelo goste dele, vendar, da bi dosegli odlične tesnosti plina ali tlaka, je potrebna končna obdelava produkta. Številne aplikacije EBM pa najdemo v letalski, vesoljski in avtomobilski industriji, prav tako pa se v medicini uporabljajo za ortopedske vsadke [7, 19].

Neposredno energijsko odlaganje (DED)

Nekaj najpomembnejših tehnik, ki spadajo v tehnologijo DED (angl. *direct energy deposition*) (**slika 6**), so selektivno lasersko varjenje LENS (*laser engineered net shaping*), direktno nanašanje kovine DMD (*direct metal deposition*) in uporaba proste oblike elektronskega žarka EBFFF (*electron beam free form fabrication*). Osnova DED-tehnologije se osredinja na toplotno energijo, ki povzroča taljenje materiala (prah ali žica) takoj, ko se ta odlaga. LENS je tip DED-pro-



Slika 6: DED-model

cesa, ki gradi sloj na sloj komponente iz datotek .stl z laserskim žarkom. Ta stali kovinski prah na kontaktni točki na točno določenem mestu.

Na podoben način deluje tudi EBFFF, le da ta uporablja laserski žarek v vakuumu, da ustvari majhne taline na površini podlage. Prav tako pri DMD se tok kovinskega praha dovaja v talilni bazen, da se ustvari tanek sloj in da se poveča volumen. Naslednja plast je nato zgrajena na prejšnji plasti, s čimer se ustvari končni 3D-produkt. DMD je primeren za popravilo že obstoječih orodij ali za izdelavo povsem novih [7, 25, 26].

4.4 Kemijske in biokemijske lab-on-a-chip tehnike

V zadnjih nekaj letih je razvoj 3D-tiska na *lab-on-a-chip* (laboratorij na čipu) napravah postal zelo zanimiv tako na kemijskem kot tudi na biokemijskem področju. Izdelava funkcionalnih miniaturnih enot pri uporabi koncepta sloj na sloj v enem samem postopku je poenostavljena in nadzorovana, poleg tega je mogoče integrirati vse analitične faze, ki potekajo v laboratoriju; predpriprava vzorca, prenos reagenta, mešanje, reakcije, ločitev in določitev. Prav tako ima ta tehnika številne pozitivne lastnosti, kot so visoka ločljivost, nizki stroški, raznolikost materiala, prihranek časa in osebna prilagoditev. Zato so tehnike lab-on-a-chip uporabne na številnih področjih in tehnikah [18, 27–30]:

- kolorimetrija
- elektrokemija
- (elektro)kemiluminiscenca
- masna spektrometrija
- celice in njihova ločitev
- dostava zdravil
- gojenje bakterij
- proteini
- človeško tkivo
- DNA-preizkusi ...

5 SKLEP

Kopičenje delov sloj za slojem, aditivna proizvodnja, je v zadnjem času postala možnost za serijsko proizvodnjo, saj je zaradi raznolikosti in raznovrstnosti končnih izdelkov povpraševanje vedno večje. Uporaba različnih materialov plastike, keramike, papirja, polimerne matrice idr. omogoča razvoj 3D-tehnologije na številnih področjih, kot so tekstilna, letalska, vesoljska in jedrska industrija, arhitektura, medicina, kemija idr. 3D-tisk ima potencial za preoblikovanje znanosti in tehnologije na nizkocenovne naprave, ki so prej zahtevale velike in drage namenske objekte. Tako bo tehnologija zaradi cenovno dostopnih

materialov in programske opreme postala dostopna skoraj vsakemu človeku.

6 LITERATURA

- [1] T. Rayna, L. Striukova, *Technological Forecasting and Social Change*, 102 (2016), 214–224
- [2] S. Dul, L. Fambri, A. Pegoretti, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 85 (2016), 181–191
- [3] M. Alssabbagh, A. A. Tajuddin, M. Abdulmanap, R. Zainon, *Radiation Physics and Chemistry*, in press (2017)
- [4] M. Adamkiewicz, B. Rubinsky, *Cryobiology*, 71 (2015) 3, 518–521
- [5] P. Wu, J. Wang, X. Wang, *Automation in Construction*, 68 (2016), 21–31
- [6] J. S. Mohammed, *Methods in Oceanography*, 17 (2016), 97–117
- [7] T. Duda, L. V. Raghavan, *IFAC-PapersOnLine*, 49 (2016) 29, 103–110
- [8] M. K. Thompson, G. Moroni, T. Vaneker, G. Fadel, R. I. Campbell, I. Gibson, A. Bernard, J. Schulz, P. Graf, B. Ahuja, F. Martina, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 65 (2016) 2, 737–760
- [9] Z.-X. Low, Y. T. Chua, B. M. Rayb, D. Mattia, I. S. Metcalfe, D. A. Patterson, *Journal of Membrane Science*, 523 (2017), 596–613
- [10] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies. 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. Springer, New York, 2015, 498 str.
- [11] X. Ren, H. Shao, T. Lin, H. Zheng, *Materials & Design*, 101 (2016), 80–87
- [12] A. Zolfagharian, A. Z. Kouzani, S. Y. Khoo, A. A. Moghadam, I. Gibson, A. Kaynak, *Sensors and Actuators A: Physical*, 250 (2016), 258–272
- [13] A. J. Pinkerton, *Optics & Laser Technology*, 78 (2016) Part A, 25–32
- [14] J. J. Beaman, C. Attwood, T. L. Bergman, D. Bourell, S. Hollister, D. Rosen, *Additive/subtractive manufacturing research and development in Europe (2004)*, www.wtec.org/additive/report/front-matter.pdf (zadnjič dostopano: 1. 8. 2017)
- [15] S. L. N. Ford, *Journal of International Commerce and Economics*, sept. 2014, 35
- [16] D. Bourell, M. Leu, D. Rosen, *Roadmap for Additive Manufacturing – Identifying the Future of Freeform Processing*, The University of Texas at Austin, 2009
- [17] H. Wu, Y. Cheng, W. Liu, R. He, M. Zhou, S. Wu, X. Song, Y. Chen, *Ceramics International*, 42 (2016) 15, 17290–17294
- [18] Y. Zhang, S. Ge, J. Yu, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85 (2016) Part C, 166–180
- [19] S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, *Journal of Manufacturing Processes*, 25 (2017), 185–200
- [20] Y. Jin, Y. Wan, B. Zhang, Z. Liu, *Journal of Materials Processing Technology*, 240 (2017), 233–239
- [21] C. Casavola, A. Cazzato, V. Moramarco, G. Pappaletta, *Polymer Testing*, 58 (2017), 249–255
- [22] A. Dorigato, V. Moretti, S. Dul, S. H. Unterberger, A. Pegoretti, *Synthetic Metals*, 226 (2017) 7–14
- [23] W. E. Frazier, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 (2014) 6, 1917–1928
- [24] J. Frketic, T. Dickens, S. Ramakrishnan, *Additive Manufacturing*, 14 (2017), 69–86
- [25] S. Wolff, T. Lee, E. Faierson, K. Ehmann, J. Cao, *Journal of Manufacturing Processes*, 24 (2016) Part 2, 397–405
- [26] S. Pouzet, P. Peyre, C. Gorny, O. Castelnau, T. Baudin, F. Brisset, C. Colin, P. Gadaud, *Materials Science and Engineering: A*, 677 (2016), 171–181
- [27] C. Hongzhou, G. Shuping, W. Wenju, L. Li, W. Lulu, D. Linjun, L. Jingmin, R. Xiaoli, B. Li, *Journal of Dermatological Science*, 85 (2017) 2, 71–76
- [28] K. Adamski, W. Kubicki, R. Walczak, *Procedia Engineering*, 168 (2016), 1454–1457
- [29] Z. Shu, O. Pabst, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, *Materials Today: Proceedings*, 3 (2016) 3, 733–738
- [30] R. Walczak, K. Adamski, A. Pokrzywnicka, W. Kubicki, *Procedia Engineering*, 168 (2016), 1362–1365
- [31] M. Bridgette, *3D technology in fine art and craft: exploration of 3d printing, scanning and milling*, Focal Press, Burlington, 2016

TRISTOLETNICA ROJSTVA USTANOVITELJA PRVEGA SODOBNEGA FIZIKALNO-KEMIJSKEGA LABORATORIJA NA OZEMLJU SODOBNE SLOVENIJE

Stanislav Južnič

Fara, Kostel, Slovenija

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

Bernardin Ferdinand baron Erberg (* 10. 5. 1718, Ljubljana; † junij–avgust, 1773 Krems) je ustanovil prvi fizikalno-kemijski laboratorij na ozemljih današnje Slovenije. Levji delež naprav, ki jih je on tam nabavil, je bil namenjen uporabi vakuumskih tehnik. Da bi se dodobra izuril za zahtevna predavanja nadarjenim zahtevnim študentom, kot je bil Jurij Vega, je nakupil celo vrsto eksperimentalnih priročnikov, predvsem pariških in leydenskih strokovnjakov za uporabo vakuumskih tehnik. Čeprav je uporabljal razmeroma masivne leseno-kovinske naprave, zaradi zane-marjenosti novejših generacij danes težko najdemo in potrdimo v naravi te znamenite spomenike ljubljanske tehniške dediščine.

Ključne besede: Bernardin Ferdinand baron Erberg, Ljubljana, zgodnji fizikalno-kemijski laboratorij, zgodnje vakuumске tehnike

Three hundred years since birth of the founder of the first modern physiscal and chemical laboratory in the area of Slovenia

ABSTRACT

Bernardin Ferdinand baron Erberg (* 10. 5. 1718, Ljubljana; † June–August, 1773 Krems) founded the first physico-chemical laboratory in the territories of today's Slovenia. The lion's share of the devices he supplied was intended for use by vacuum techniques. To learn enough about challenging lectures for gifted students such as Jurij Vega, he has accumulated a number of experimental handbooks of mainly Parisian and Leyden experts in the use of vacuum techniques. Even though he used relatively massive wooden-metal devices, due to the neglect of newer generations, it is difficult to find and confirm in existence of these famous monuments of the Ljubljana technical heritage.

Keywords: Bernardin Ferdinand baron Erberg, Ljubljana, early labs for physics-chemistry, early vacuum techniques

1 UVOD

Jezuit Bernardin Ferdinand Erberg je znan bralcem Vakuumista (glej S. Južnič, Ljubljanski učni pripomočki ob ukinitvi jezuitske družbe, Ob 240-letnici smrti prvega vodje ljubljanskega fizikalno-matematičnega kabineta, barona Bernarda Ferdinanda Erberga, *Vakuumist* 32 (2012) 3, 25–33). Prav on je dal vpisati lastniški zaznamek v prvo Newtonovo delo na Kranjskem, ki je resda obsegalo bolj geografske vsebine na rovaš poznejše B. F. Erbergove kartogra-fije.

2 ORGANIZACIJA LJUBLJANSKEGA FIZIKALNO-MATEMATIČNEGA KABINETA

Erbergi so pomagali cesarici Mariji Tereziji pri posodabljanju ljubljanskih višjih študijev. Teden dni pred rojstvom Jurija Vege so 16. 3. 1754 za nabavo

instrumentov namenili vsoto 500 fl, skoraj polovico letnih dohodkov dolske graščine (Historia Annua, 1754, 284; Smole, 1982, 135). Popis štiriinpetdesetih neoštevilčenih naprav za fizikalno-matematične poskuse na ljubljanskih jezuitskih filozofskih študijah je sestavil profesor matematike in fizike Bernardin Ferdinand Erberg dne 17. 9. 1755 (Müllner, 171–172; Schmidt, 1963, 1: 303; AS, komora in reprezentanca, fasc. 40, 17. 9. 1755). Z letno dotacijo fizikalnega kabineta 25 fl je B. F. Erberg lahko vsako leto kupil po dva ali tri nove instrumente, če zlatnikov ni porabil za vzdrževanje starih naprav. Nova zvonarna Jakoba Samasse je leta 1767 prevzela skrb za popravila v fizikalnem kabinetu jezuitskega kolegija v Ljubljani že po B. F. Erbergovem odhodu, ko je v Ljubljano prišel Samassov prijatelj Gruber.

Tabela 1: Naprave na jezuitskem kolegiju v Ljubljani po Erbergovem popisu z dne 17. 9. 1755

Panoga znanosti	Število naprav
matematika	2
mehanika:	24
merilniki, kohezija, permeabilnost, trdnine	8
kapljevine	4
akustika	3
geodezija	4
vakuum, nadtlak, plini	8
optika	13
astronomija	7
toplota	1
meteorologija	2
elektrika	1
magnetizem	1
skupaj	54

Erberg je instrumente popisal po panogah, ki naj bi jim služili; posamezne dele mehanike pa je obravnaval kot samostojne enote. Popis je začel s pripomočki za astronomijo, sledili so matematični instrumenti, zbirka meril, orodja za prikaz magnetizma, geodezije, akustike, plinov, toplote, mehanike, optike in elektrike. Le redke naprave je naštel zunaj takšnega vrstnega reda, ki pa ni sledil zapovrstnosti fizikalnih predavanj na višjih študijah.

Če k mehanskim napravam prištevamo še merila in akustiko, je B. F. Erbergov popis vseboval kar štiriin-dvajset, torej skoraj polovico pripomočkov za pouk mehanike. Številne naprave za raziskovanje svetlobe



Slika 1: Erbergov pečat za lastniške vpise v knjigah

kažejo, da je po Newtonovem delu iz let 1672 in 1704 optika tudi v Ljubljani postala najpomembnejša eksperimentalna veda. Ob napravah za prikaz zakonov geometrijske optike so nabavili še štiri mikroskope, prizme in stožce. Številni mikroskopi gotovo dokazujejo B. F. Erbergovo zanimanje za biologijo, ki ga kaže tudi domnevno njegov nedatirani rokopis, ki primerja delovanje očesa in kamere (Erberg, okoli 1740, 58).

Med prvimi astronomskimi napravami so na jezuitskem kolegiju v Ljubljani že leta 1706 nabavili obročasto kroglo. B. F. Erberg je zbirko dopolnil še z dvema globusoma in zvezdnim atlasom. Ptolemejev model je že povsem opustil, saj je nabavil modela vesolja le po Tychovem in Kopernikovem sistemu. Pri tem si je upal celo malo pohiteti, saj ju je kupil dve leti, preden so katolikom uradno dovolili poučevati Kopernikovo domnevo. Tako je resda kikirikal malo pred zoro, vendar dovolj previdno.

Pri kolegiju so gotovo nabavili teleskop pred letom 1761, ko je J. Schöttl v Ljubljani opazoval prehod Venere čez ploskev Sonca s šestnajst čevljem dolgim daljnogledom na leče. Meritve jezuitskih geodetov so spodbudile B. F. Erberga k nabavi zemljemerskih naprav v Ljubljani leta 1755. Računanje dolžine poldnevnikarja je postalo kar neke vrste paradni konj jezuitskih znanstvenikov; na slovenskem Štajerskem je poldnevnikar meril jezuit Liesganig, ki je učil tudi Gabrijela Gruberja. B. F. Erberg je seveda dobro poznal triangulacijo, s katero sta si njegov bratranec Inocenc Erberg in sestričnin sin Hallerstein pomagala pri risanju zemljevida Južne Amerike in Daljnega vzhoda. Sam Bošković je v začetku aprila 1757 in znova dne 9. 3. 1758 obiskal Ljubljano tudi zato, da bi tik pred B. F. Erbergovim odhodom na Terezijanišče Kranjcem pojasnil nova načela eksperimentalnega pouka in geodetske meritve ozemelj papeške države, s katerimi je zaslovel med letoma 1750 in 1756 (Marković, 1968, 320–321).

Elektrika in magnetizem sta bila v času B. F. Erbergovih nakupov ljubljanskih eksperimentalnih pripomočkov še obrobni panogi fizike, bolj primerni za privlačno poljudno razkazovanje izjemnih pojavov kot za uporabna fizikalna razmišljanja. Posebnih naprav za preučevanje magnetizma in toplote v Erbergovi ljubljanski zbirki leta 1755 tako še ni bilo, razen če so bile potrebne za geodetske in meteorološke raziskave. Magnetizem je igral obrobno vlogo vse do meritve magnetne sile konec 18. stoletja. V Erbergovem popisu iz leta 1755 pogrešamo model parnega stroja, predvsem pa ekonomični lonec pod visokim tlakom, v katerem je Francoz Denis Papin skuhal slavnostno kosilo angleškemu kralju leta 1680.

Leta 1755 je Erberg v Ljubljano pripeljal celo naprave za demonstracijo upora zraka, padanja in zakonov hidrostatičnosti. Kar osem pripomočkov je namenil raziskovanju vakuumu, tlaka in upora zraka, saj so ta vprašanja očitno navdihovala njegovo radovednost. S črpalko je izsesal zrak in zvedave študente prepričeval, da zvok ne more skozi prazen prostor, toplotno sevanje pa lahko. Robert Boyle je to dokazal stoletje poprej; dolskim Erbergom je bil poskus že dolgo znan, saj so si domala popolno zbirko Boylevih knjig lahko sposodili pri prijatelju Valvasorju z Bogenšperka.

B. F. Erberg je za ljubljanski jezuitski pouk kupil predvsem magdeburški polkrogli Boylevega prijatelja in tekmeca Otta Guerickeja, ob njiju pa še napravo za ponazoritev Galilejevih domnev o gibanju v praznem prostoru. Oba stoletja stara poskusa sta bila prava paša za oči nadobudnih dijakov. Seveda je Erberg poskuse študentom le kazal, ni pa imel dovolj pripomočkov za samostojno delo učencev.

Leta 1755 je B. F. Erberg začel na ljubljanskem jezuitskem kolegiju uporabljati kar tri tehtnice, med njimi žsGravesandovo in hidrostatično. Prav natančno tehtanje v Lavoisierovem pariškem laboratoriju je kmalu po Erbergovi smrti omogočilo napredek kemije. Podobne naprave je jezuit Orlando v Trstu kupoval postopoma od leta 1753 do prepovedi jezuitov dve desetletji pozneje.

3 B. F. ERBERG POSODOBI ŠOLSKO KNJIŽNICO

Levji delež spisov Erbergov je nastal pod gosjimi peresi bratrancev jezuitov Antona in Bernarda Ferdinanda oziroma njunega strica, protestanta Matije. Ti veljaki pa so bili le vrh literarno izredno učinkovitega rodu, ki je dal Kranjski celo paleto zavidanja vrednih učenjakov. Znanje je postalo konjiček in obenem poklic dolskih Erbergov do te mere, da se je z njihovo znanstveno podjetnostjo oplajala celotna dežela. Med spisi Erbergov prevladujejo eksaktne vede in pravo. Z

Tabela 2: Objave in pomembnejši rokopisi Erbergov z Dola

Ime Erberga	Leto	Kraj	Naslov	Področje
Janez Danijel	1671	Dunaj	<i>Disputatio juridica de Officio Iudicis</i>	Pravo
Janez Adam	1687	Gradec	<i>Conclusiones ex Universa Philosophia</i>	Filozofija, fizika
(Janez) Matija	1699	Nürnberg	<i>Christliche Labung oder frisches Trostwasser gezogen aus den Brunnen der Augsbургischen Confession</i> (Uršič, 1975, 79)	Bogoslovje
(Janez) Matija	1703	Nürnberg	<i>Scherzi Historici (Kurzweilige Historien zum Exponieren)</i> (Uršič, 1975, 80)	Bogoslovje
(Janez) Matija	1703	Nürnberg	<i>Corriere tornato dal Parnasso: in rame, & rime (zurückgekommene Courier vom Berg Parnasso)</i> (Uršič, 1975, 80)	Poezija
(Janez) Matija	1702	Nürnberg	<i>Monatlicher Italiänisch teutscher com(m)issions und Factur Spiegel</i> (Uršič, 1975, 61)	Gospodarstvo
(Janez) Matija	1702, 1710	Nürnberg: Endter	<i>Le Grand Dictionaire universel et parfait divisé en trois langues, savoir Italien, François, Allemand (Il Gran Dizzionario Universale & Perfetto</i> (Uršič, 1975, 61)	Slovar
(Janez) Matija	1703	Nürnberg	<i>Grammatica a la moda Tedesco-Italiana a prò dei principianti</i> (Uršič, 1975, 80)	Slovnica
(Janez) Matija	1704	Nürnberg	<i>Guldener Bibel-und Jesus-Schatz/Der Auserwehlten Kinder Gottes</i>	Bogoslovje
(Janez) Matija	1705	Nürnberg	<i>Neu-eröffnetes Handels-Contor und Neu-aufgeschlossenes Handels-Bewölb: in deren Erstem Allerhand Kauffmans-Brieffe</i>	Gospodarstvo
Janez Ernest	1709	Ljubljana	<i>Exercitium Mathematicum, Sive Paradigma Catoptrico-Steganographicum</i>	Fizika-optika (izpit)
Volbenk Adam	1709	Ljubljana	<i>Conclusiones proemiales de natura et objecto logicae</i>	Logika (izpit)
(Janez) Matija	1712	Nürnberg	<i>La Sacro-Santa Biblia in lingua italiana</i> (Uršič, 1975, 80, 181)	Bogoslovje
Jurij	1713	Linz	<i>Assertiones ex tractatus de legibus</i>	Pravo (izpit)
Jurij	1713	Linz	<i>Fasciculus rubricarum utriusque iuris</i>	Pravo
Janez Benjamin	1716	Ljubljana	<i>Anathema Astronomico-Sciathericum</i>	Fizika-optika, astronomija (izpit)
Inocenc	1727/28	Paragvaj	<i>Zemljevid</i>	Geografija
Anton	1728	Gradec	<i>Topografia ducatum Styriae</i> (Uršič, 1975, 148)	Geografija
Anton	1728	Gradec	<i>Topografia ducatum Carinthiae et Carniolae</i>	Geografija
Anton	1730/31	Dunaj	<i>Discussio peripatetica, in qua Principia philosophiae Cartesianae principia per singula fere capita</i>	Filozofija
Anton	1730	Dunaj	<i>Annus salutis... Promotore P. Ant. Erber</i>	
Anton	1731	Dunaj	<i>Metamorphosis poesis ... Promotore P. Ant. Erber</i>	Poezija
Anton	1734	Dunaj	<i>Panegyricus D. Catharinae Virgini et Martyri dicatus</i>	Bogoslovje (izpit)
Anton	1736	Gradec	<i>Dissertationis Phediopicae de Cancolius oecumenacis</i>	
Anton	1739	Gradec	<i>Epitome contraversiarum religionem</i>	Bogoslovje (izpit)
	1740–1796	Dunaj?	<i>Physica</i>	Fizika, fiziologija (rokopis)
Anton	1747/48	Dunaj	<i>Theologiae speculativa tractatus</i>	Bogoslovje
Anton	174?		<i>Dissertationes Theologico historico Criticae</i> (Uršič, 1975, 112)	Bogoslovje
Anton	1750	Dunaj	<i>Institutiones Dialecticae</i> (ponatisa v Trnavi 1752, 1761)	Filozofija
Anton	1750, 1751	Dunaj	<i>Cursus Philosophicus</i>	Fizika, filozofija
Bernardin Ferdinand	1754	Ljubljana	<i>Assertionibus ex universa philosophia</i>	Fizika in filozofija (izpit)
Anton		Dunaj?	<i>Jus naturae in Jus canonicum</i> (rokopisa)	Pravo
Bernardin Ferdinand	1760	Dunaj	<i>Notitia illustris regni Bohemiae scriptorum geographica et chorographica</i> (podobnega dela o Kranjski ni končal)	Geografija
Bernardin Ferdinand	1762	Dunaj	<i>Habsburg</i>	Zgodovina
Bernardin Ferdinand	1764?	Dunaj	<i>Res gestae ac scripta virorum S. J. Prov. Austr Ab a. 1551 ad 1764</i> (Dunajska nacionalna knjižnica, rokopis 975).	Zgodovina
Jožef Kalasanc	1806/07	Dunaj	<i>Razprava o divjem kostanju</i> (Kidrič, 1925, 165)	Kmetijstvo v Dolu
Jožef Kalasanc	1825	Dol	<i>Versuch eines Entwurfes zu einer Literar-Geschichte für Krain</i> (Rokopis)	Zgodovina

izjemo protestanta Matije so objavljali malo bogoslovja, medicine pa skoraj nič, z edino izjemo Erbergovega študentskega rokopisa o fiziki-fiziologiji. Le Matija je med Erbergi objavljaj gospodarske ali celo kmetijske spise, ki so jih fiziokrati njega dni močno priljubili bralcem. Kljub uspešnemu urejevanju vrtov ob dolski graščini se je Jožef Kalasanc Erberg o tem razpisal le v razpravi o gospodarjenju z dolskim divjim kostanjem, ki jo je priobčil v dunajski reviji.

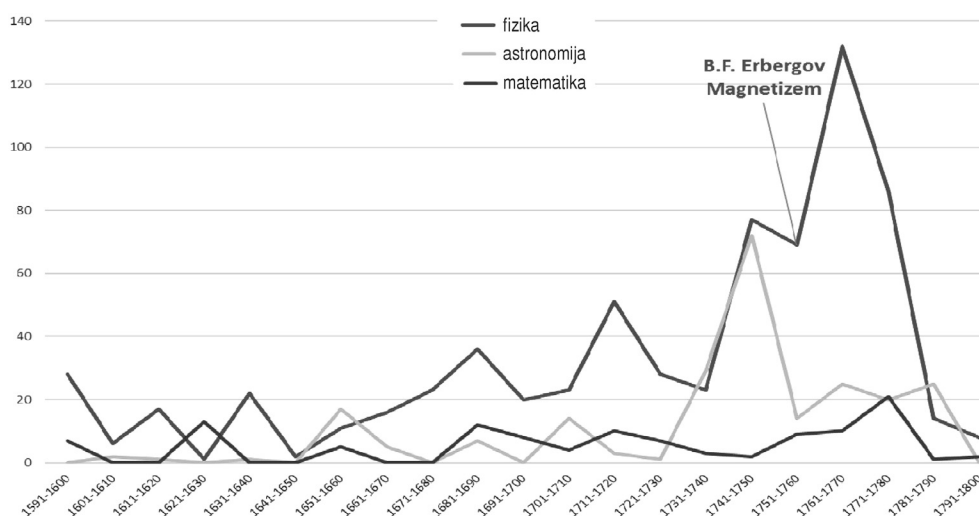
B. F. Erberg je svoj ljubljanski fizikalni kabinet uredil predvsem po pariških in leidenskih vzorih. Zavedal se je, da nove poskusne naprave ne bodo dovolj; pripomočkom je moral dodati še navodila za njihovo uporabo. Leta 1754, tik pred nabavo instrumentov, je kupil daleč največ matematično-fizikalnih del, med njimi Ozanamova navodila za zabavne poskuse (1723), Musschenbroekove raziskave z dodatkom o pnevmatskih napravah (prevod 1739), prvi del Désaguliersove eksperimentalne fizike (prevod 1751) in pet zvezkov nemških prevodov del pariške akademije iz let 1692–1715, natisnjenih v Wroclawu (1748–1750). V slednjih je prebiral dognanja astronomov Cassinija, Philippa de la Hira (* 1640; † 1718), Renéja-Antoina Ferchaulta de Réaumurja (* 1683; † 1757), Amontonsa in Švicarja Johanna Bernoullija (* 1667; † 1748); razvrščena so bila po opazovani snovi. Istega leta je kupil vsaj še dve drugi Musschenbroekovi latinski knjigi in v Ljubljani celo natisnil Musschenbroekovo razpravo o magnetizmu v latinskem prevodu. B. F. Erberg je domala vsa svoja dela spisal v latinščini.

Bernardin Ferdinand Erberg se je pri dopolnjevanju jezuitske knjižnice zgledoval po bogato opremljenih knjižnicah svojih sorodnikov Erbergov, ki so bile pozneje združene na graščini Dol. Kljub posodobitvam Bernarda Ferdinanda so v knjižnici ljubljanskega

kolegija še vedno prevladovala dela jezuitskih piscev (Dechales, Tacquet, Schott, Gooden, Steinmeyer, Sanuitali, Hell, Wiedeburg, Bettini, Frölich in rimski profesorji vakuumisti Clavius, Kircher ter Bošković). Le-ti so še vztrajali pri geometrijskih izpeljavah, čeprav je sodobnejši infinitezimalni račun vedno več obetal.

Ljubljanski jezuiti so nabavili pet knjig z datiranimi lastniškimi vpisi ob začetku pouka fizike-matematike na višji stopnji med letoma 1706 in 1709; večino pa jih je kupil Bernardin Ferdinand Erberg v času reform pouka matematičnih predmetov med letoma 1750 in 1758, ko je poučeval matematiko in filozofijo s fiziko v Ljubljani. Sprva so jezuiti nabavljali samo latinske knjige, dokler se Erberg ni lotil nabav novejših del, napisanih v živih jezikih. Pri sedmih matematično-fizikalnih in astronomskih knjigah je bil B. F. Erberg v ekslibrisu izrecno naveden (Wolff 1733, Ozanam 1723, Wiedeburg 1726, Bošković 1755, Hire 1725, Manfredi 1750, Marinoni, 1745), pri drugih trinajstih matematično-astronomskih knjigah pa ne (Wolff 1756, Genovesi, Gooden, Musschenbroek, Magalotti, Ritter, Clavius, Lana, Brixianus, Sanuitali, Kopernik, Reinhold in Commandino s privezanim Keplerjem).

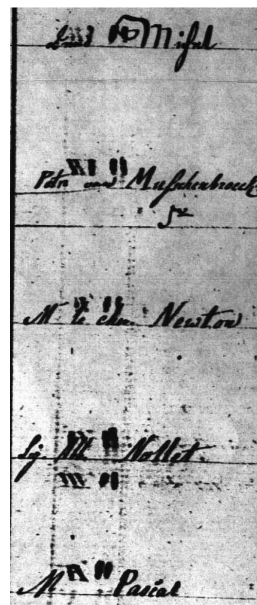
B. F. Erberg je v sredi 18. stoletja skupno nabavil dvainštirideset knjig o eksaktnih vedah, vendar ni bil njihov edini uporabnik, saj je bil ob naslovnici Vaterjeve Eksperimentalne fizike zapisan I. Redlhamer, ki je leta 1755/56 predaval fiziko v Ljubljani. Redlhamer je ob zaključku predavanj vodil javni izpit kandidatov z eksperimentalno predstavitvijo 160 različnih učnih fizikalno-matematičnih disciplin. Dogodek je bil prava poslastica za oči, saj so med štiridesetimi učenimi poslušalci našli kar trideset grofov in baronov, med njimi gotovo tudi dolske



Slika 2: Število ohranjenih del izpod peres poldrugih tisoč profesorjev fizike-matematike iz avstrijske in češke province, razporejenih po desetletjih nastanka

graščake. Predstava se je končala s simfoničnim koncertom in teatrom, izpitne teze pa so natisnili v Trstu (Historia Annua, 300–301). Knjiga, ki jo je objavil Christian Vater (1651–1732) pod naslovom *Physica experimentalis systematica in usum studiosae iuventutis*, Witebergae, 1734 (Wildejev katalog 1465; NUK-8306; jezuitski katalog št. 21) je imela lastniški vpis: Ex.Liberalitralis P.Ignat.Redlhamer Inscriptus Bibl.Phil.Coll.Labac S.J. 1755.

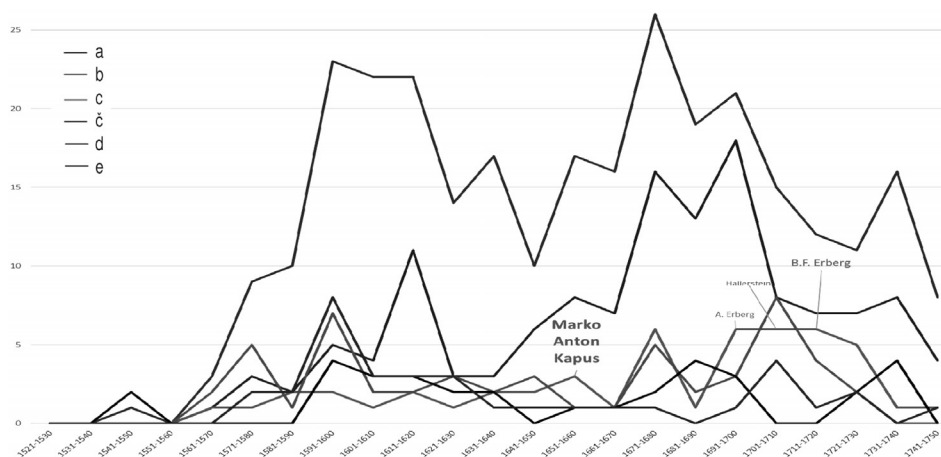
Radodarni B. F. Erberg je marsikatero učen o lepotico v pergamentnih platnicah osebno daroval svojemu ljubljanskemu kolegiju. Tako na podpisani nalepki onstran naslovnice Ozanamovega eksperimentalnega dela preberemo, da je svetnik dvorne komore na Dunaju, Ljubljčan Franc Henrik (Joseph) baron Raigersfeld (* 1697; † 1760), knjigo dne 9. 6. 1743 podaril dunajskemu študentu (uporabne) matematike B. F. Erbergu. Erbergov tamkajšnji profesor je bil sloviti Erasmus Frölich. Darovalec F. H. Raigersfeld je bil tesno povezan tako z Erbergi kot z jezuiti.



Slika 3: Popis knjig znamenitih vakuumistov Francozov Pascala in Nolleta, Nizozemca P. van Musschenbroeka, ob njih pa še Newtona v Erbergovi knjižnici v Dolu ob Savi.

Tabela 3: B. F. Erbergove nabave danes ohranjenih fizikalnih, matematičnih in astronomskih knjig z datiranimi lastniškimi vpisi v nekdanji jezuitski knjižnici, današnjem NUK-u (Pisci matematičnih in astronomskih knjig so zapisani poševno, pisci Erbergovih lastnih sedmih priročnikov pa odebeltano. V oklepajih so uporabljene okrajšave za kraj bivanja, če je drugačen od kraja natisa knjige: **Ne**-Neapelj, **Pe**-Peterburg, **Ri**-Rim, **Fi**-Firence, **Lo**-London, **Lz**-Linz. Kraj natisa: **Pa**-Pariz, **Br**-Brescia, **Pm**-Parma, **Be**-Benetke, **Ne**-Neapelj, **Pe**-Pesaro, **Pr**-Praga, **Du**-Dunaj, **Gr**-Gradec, **Tr**-Trnava, **L**-Ljubljana, **Je**-Jena, **Nü**-Nürnberg, **Tü**-Tübingen, **Wi**-Wittenberg, **Le**-Leipzig, **Gö**-Göttingen, **Fr**-Frankfurt, **Ha**-Halle, **Ma**-Magdeburg, **Wr**-Wroclaw (Breslau), **Ly**-Leiden, **Li**-angleški jezuitski kolegij v belgijskem Liègeu, **Ze**-Ženeva, **Ba**-Basel; **UG**-učbenik geografije, **UF**-učbenik fizike; **UM**-učbenik matematike, **UA**-učbenik astronomije, **UP**-učbeniki in drugi spisi z navodili za poskuse, **IT**-izpitne teze iz fizike, **OP**-optični poskusi z mikroskopi, **AT**-astronomske tabele, pripomočki in atlasi, **EP**-električni poskusi, **GM**-geodetske meritve, **MM**-meteorološke meritve; **PG**-proti Galileiju, Koperniku skupaj z wittenberško agnostično interpretacijo gibanja Zemlje, **ZG**-Za Galileija, **PF**-proti Franklinu, **ZW**-za Wolffa in druge postkartezijske smeri, **ZN**-za Newtona; **ZM**-za Musschenbroeka, **ZH**-za Hooke, **ZK**-za Kopernika in Keplerja, **??**-neznana usmeritev. Leta izdaje in signature NUK-a: Manfredi 1750 (7910), Wolff 1733 (4049), Marinoni 1745 (4220), Hire 1725-2 (4086), Wiedeburg 1726 (4133); Nollat 1746 (8241), Brixianus 1738 (12070), graditelj vakuumskega balona Tertio de Lana 1684, 1686, 1692 (8461); Della Torre 1750 (8333), B. F. Erbergov predstojnik na dunajskem Terezijanišču Khell von Khellburg 1751 (8206), Sturm 1697&Wolff 1722 (8477), Corsini 1743 (5276), Der Königl. Akademie der Wissenschaften in Paris physische Abhandlungen 1749-2 (8361), Ozanam 1723 (4384), Genovesi 1753 (5131), Majláth 1754 (8440), Kolhans&Schraderius 1663-1681 (8271), Magalotti 1740 (2303), Keri 1753 (8257), Désaguliers 1754/55 (8457), Musschenbroek 1729 (8458), 1731 (4283), 1739 (8463), 1754 (8350), Kopernik 1566 (7922), Doppelmayr 1742 (10575); Kraft 1750, 1751, 1754 (8236), Vater 1734 (8306), Winkler 1754 (8235); Wolff 1750-2 (4136), Regnault 1755 (8480), Varen 1693 (2451), Reinhold 1562 (4197), Ritter 1613 (4164); Clavius-Evklid 1607 (624), Commandino-Evklid- Kepler-Rheticus 1621-23 (4026); Mairan 1752 (8535), Bošković 1755 (4243), Klaus 1756 (8200), Sanvitali 1750 (4140), Gooden 1704 (4185).

Nedatirano (5)	Manfredi AT-Bo-??, Wolff 1733 UM&UF-Že-ZW, Marinoni UA-Du-ZN, Hire AT-Nü(Pa)-ZK, Wiedeburg UMJ-Je-??
1751 (2)	Nollat UP-Be (Pa)-PF, <i>Brixianus</i> UM-Br-ZN
1752 (1)	Tertio de Lana-UP-Br&Pm-PG
1754 (18)	Della Torre UF-Be(Ne)-??, Khell von Khellburg UF-Du-??, Sturm&Wolff UF-Nü-ZW, Corsini UF-Be-ZN, <i>Der Königl. Akademie der Wissenschaften in Paris physische Abhandlungen</i> UP-Wr(Pa)-ZN??, Ozanam UP-Pa-ZK, <i>Genovesi</i> UF-Be(Ne)-ZG, Keri&Majláth IT-Tr-ZN, Kolhans&Schraderius OP-Le&Gö-ZH, <i>Magalotti</i> UP-Be(Fi)-ZG, Keri&Mitterpacher IT-Tr-ZN, Désaguliers UP-Pa(Lo)-ZN, Musschenbroek (4) UP-Ly/L-ZM, <i>Kopernik</i> UA-Ba-ZK, <i>Doppelmayr</i> AT-Nü-ZN
1755 (4)	Désaguliers UP-P(Lo)-ZN, Kraft UF-Tü (Pe)-ZM, Vater UP-Wi-ZW, Winkler EP- Le-ZN
1756 (5)	<i>Wolff</i> (UM&) OP-Ha& Ma ZW, Regnault UF-Gr (Ri)-ZW, Varen UG-Je(Ly)-ZN, <i>Reinhold</i> UA-Tü&Wi-ZK, <i>Ritter</i> AT-Nü-??
1757 (2)	Clavius-Evklid UMJ-Fr(Ri)-PG, Commandino-Evklid& Kepler&Rheticus UM,UA-Pe&Fr(Lz)
1758 (5)	Mairan MM-Ly(Pa)-ZM, Bošković GM-Ri-ZN, Klaus UF- Du&Pr- ZN, <i>Sanvitali</i> UMJ-Br-??, <i>Gooden</i> UMJ-Li-??



Slika 4: B. F. Erberg med drugimi znamenitimi plemiškimi ljubljanskimi fiziki, večinoma njegovimi sorodniki: a) Plemiči po letih rojstva od skupno 129; b) 53 na hrvaškem rojenih jezuitov med 1452 ljubljanskimi jezuiti, razporejenimi po letih rojstva; c) misionarji v tujih deželah po letih rojstva od skupno 47; č) 33 Spodnjih Štajercev med 1449 ljubljanskimi jezuiti, razporejenimi po letih rojstva; d) 292 Kranjcev med 1449 ljubljanskimi jezuiti, razporejenimi po letih rojstva; e) 37 Goričanov med 1449 ljubljanskimi jezuiti, razporejenimi po letih rojstva

Dne 10. 6. 1726 se je poročil z dolsko baronico Marijo Ano Elizabeto Erberg (* 1710; † 1752); nevesta je bila hči B. F. Erbergovega bratranca, barona Franca Mihaela Erberga (* 1679; † 1760), prisednika deželnega in dvornega sodišča. Marijin četrti sin, jezuit Franc Borgia Karel (* 1736; SJ 1752; † 1800), je bil med letoma 1767 in 1773 profesor zgodovine na Terezijanišću, sprva pod tamkajšnjim novim prefektom B. F. Erbergom. Marijin najmlajši sin, Mihael Raigersfeld, je prav tedaj veljal za najbolj nadarjenega študenta na dunajskem Terezijanišću.

4 SKLEP

Iz malega raste veliko. B. F. Erbergov laboratorij je kmalu dobil mlade v Ljubljani in drugod po deželi, ki jo tedaj še niso smeli imenovati Slovenija. Vsak začetek je po svoje težak in tudi B. F. Erbergu sprva ni bilo lahko, čeprav je bil med njegovimi ljubljanskimi študenti tudi takšen as, kot je bil Jurij Vega, sicer rojen nedaleč nad Erbergovo graščino Dol ob Savi ob jedrskemu reaktorju v Podgorici-Brinju.

5 LITERATURA

Brixianus, Fortunatus. 1751, 1752. *Philosophia Sensuum Mechanicum Methodice Tractata at que ad usus Academicos accomodata opera &*

- studio. Tomus primus physicam generalem continens. Tomus secundus physicam particularum complectens. Secundis cursis P.F. Fortunati A. Brixia ord. minor. S. Francisci Prov. Brixia. I–III. Brescia: Rizzardi*
- Khell, Joseph von Khellburg, S.J. 1751. *Physica ex recentiorum observationibus accomodata usibus academicis*. Vienna. (Ponatis: Vienna, 1754, 1755)
- Kidrič, France. 1925. Erberg (Geslo). *SBL*. 1: 160–161
- Mairan, Jean Jacques Dorotheus de. 1716. *Dissertation sur la glace*. Paris. (2: 1717; 3: 1730; 4: 1749). Nemški prevod: 1752. *Abhandlung von dem Eise oder physikalische Erfahrung der Entstehung des Eise, und der Haben*. Leipzig
- Marković, Željko. 1968–1969. *Ruđe Bošković*. Zagreb: JAZU
- Müllner A. 1901. *Die Realistischen Disciplinen am Laibacher Jesuiten Collegium*. Argo. 9: 171
- Musschenbroek, Pieter van. 1729. *Physicae Experimentalis et Geometricae, de Magnete, Tuborum capillarum vitreorumque speculorum attractione, magnitudine terrae, cohaerentia corporum firmorum dissertationes: ut et ephemerides meteorologicae ultrajectinae*. Lugduni. Ponatisa prvega dela: 1754. *Petri van Musschenbroek Dissertatio physica experimentalis de magnete, quam cum assertionibus ex universa philosophia palam propugnatis Illustrissimus ac Perdoctus Dominus Bernardinus e Dominis ab Hohenwarth, Carniolus Gerlachsteinensis, philosophiae in 2. Annum auditor, praeside r. p. Bernardino Erber è S. J. Philosophiae Professore Publ.&Ord. Labaci*: Reichhardt
- Musschenbroek, Pieter van. 1739. *Mr. Pierre van Musschenbroek, Essai de physique, avec une description de nouvelles sortes de machines pneumatiques, et un Recueil d'expériences. Traduit en français par Pierre Massuet*. Leyden: Luchtmann
- Smole, Majda. 1982. *Graščina na nekdanjem Kranjskem*. Ljubljana: DZS
- Uršič, Milena. 1975. *Jožef Kalasanc Erberg in njegov poskus osnutka za literarno zgodovino Kranjske*. Ljubljana: SAZU
- Varen, Bernhard. 1650. *Bernhardi Varenii med. d. Geographia generalis*. Amsterdam: Elsevier. Newtonova priredba: 1693. Jena: Croker. Ruski prevod. 1712. Moskva

DRUŠTVENE NOVICE

IN MEMORIAM

Dr. Lidija Irmačnik Belič (1957–2017)



Z Lidijo smo se spoznali, ko se je leta 1984 zaposlila na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko, IEVT. Z nekaj leti predhodne prakse na Inštitutu »Jožef Stefan« in Iskra elektrozeve se je hitro ujela v novem delovnem okolju in z novimi ljudmi. Nič nenavadnega, saj sta iz nje izžarevala veselje do raziskav in blagost odprte duše. V oddelku za optoelektroniko je v tistem času, še pod vodstvom dr. Kanskyja, med drugimi projekti zorela tudi potreba in želja po osvojitvi postopka izdelave visokovakuumskih električnih prevodnic, v katerih bi kot izolator namesto stekla uporabili keramiko. Tedaj so bili v svetu spoji keramika-kovina nekaj revolucionarnega. Na Inštitutu se je skupina za omenjeni razvoj komaj začela formirati in tej dejavnosti se je priključila tudi Lidija.

Njeno študijsko in raziskovalno delo je bistveno pripomoglo k rasti znanja, tako o keramiki kot tudi o

metalizacijskih pastah. Poskusni vzorci so postajali vedno boljši. Seveda ni šlo brez številnih ur, preživetih v laboratoriju. Tam je s sodelavci skrbela za sestavo domače paste za metalizacijo, preiskovali so mikrostrukturo različnih keramik, izdelovali preizkusne spoje ter preizkušali njihovo tesnost in trdnost. Izkušnje in nova znanja, pridobljena z njenim delom, so bila objavljena kot znanstveni prispevki v domačih in tujih revijah. Iz omenjene tematike je leta 1993 tudi doktorirala. Istočasno je Lidija aktivno delovala tudi v Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije (DVTS).

Kmalu po magisteriju sta se srečala z bodočim možem Igorjem in mladima zakoncema se je rodil sin Rok. Prav tedaj pa so srečno družinico doleteli hudi časi. Pri Lidiji so odkrili znake multiple skleroze in vsem prizadevanjem navkljub se bolezen ni zaustavila. V začetku je še lahko delala, čez nekaj let, takrat že na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije, le s polovičnim delovnim časom, sčasoma so se možnosti za delo, zaradi gibalnih težav, še poslabšale. Soočanje s toliko težavami je Lidija pogumno in hkrati stoično prenašala. V pomoč in v uteho so ji bili sin Rok, ki je odraščal v fanta, skrbni ljubeči mož ter številni dobri znanci in prijatelji. Z vsemi je rada komunicirala po internetu in tako vzdrževala stik s svetom.

Vakuumisti se spominjamo njene živosti, hudo-mušnih pripomb, navezanosti na stroko in na društvo ter njene pripravljenosti, da komur koli priskoči na pomoč. Zdi se nam, kot da ni odšla, kajti v srcih bo živela z nami.

Njena družina je več kot tri desetletja svoje življenje prilagodila težki situaciji in vztrajala v dobroti med seboj in navzven. Resnično je svoji okolici dajala zgled nečesa svetega. Hvala vama dragi Igor in Rok, izrekamo vama iskreno sožalje.

Monika Jenko, Janez Šetina, Andrej Pregelj

PREGLED KONFERENC V LETU 2018

45th International conference on metallurgical coatings & thin films – ICMCTF 2018

23.–27. april 2018, San Diego, ZDA

(rok za povzetek: 1. oktober 2017)

www2.avs.org/conferences/icmctf

Mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika

Hrvaško-slovensko srečanje vakuumistov

maj/junij 2018, Slovenija

rok za povzetek: april/maj 2018

www.dvts.si (domača stran društva)

15th European vacuum congress, EVC-20

17.–22. junij 2018, Ženeva, Švica

(rok za povzetek: 15. december 2017)

www.evc15.org

23rd International conference on plasma surface interactions in controlled fusion environments 2018

17.–22. junij 2018, Princeton, ZDA

(rok za povzetek: 20. november 2017)

psi2018.princeton.edu

7th International conference on plasma medicine – ICPM7

17.–22. junij 2018, Philadelphia, ZDA

rok za povzetek: 31. januar 2018

icpm7.plasmainstitute.org

European materials research society spring meeting – EMRS

18.–22. junij 2018, Strasbourg, Francija

rok za povzetek: 18. januar 2018

www.european-mrs.com/meetings/2018-spring-meeting

Ninth international conference on fundamentals and industrial applications of HIPIMS 2018

25.–28. junij 2018, Sheffield, Velika Britanija

rok za povzetek: 2. marec 2018

extra.shu.ac.uk/hipimsconference

34th European conference on surface science – ECOSS-34

26.–31. avgust 2018, Aarhus, Danska

rok za povzetek: 1. marec 2018

conferences.au.dk/ecoss2018

20th international conference on plasma surface engineering – ICPSE 2018

27.–28. avgust 2018, Paris, Francija

(rok za povzetek: 15. december 2017)

waset.org/conference/2018/08/paris/ICPSE/dates

29th International conference on diamond and carbon materials

2.–6. september 2018, Dubrovnik, Hrvaška

rok za povzetek: 19. marec 2018

www.diamond-conference.elsevier.com

69th Annual meeting of the International society of electrochemistry

2.–7. september 2018, Bologna, Italija

rok za povzetek: 2. marec 2018

annual69.ise-online.org

YUCOMAT 2018

3.–7. september 2018, Herceg Novi, Črna gora

rok za povzetek: 1. maj 2018

www.mrs-serbia.org.rs/index.php/yucomat

The annual congress of the European federation of corrosion – EUROCORR 2018

9.–13. september 2018, Krakov, Poljska

rok za povzetek: 16. januar 2018

eurocorr2018.org

17th Joint vacuum conference – JVC-17

9.–14. september 2018, Olomouc, Češka

rok za povzetek: 1. junij 2018

www.jvc2018.cz

16th International conference on plasma surface engineering – PSE 2018

17.–21. september 2018, Garmisch-Partenkirchen, Nemčija

rok za povzetek: 31. januar 2018

www.pse-conferences.net/pse2018.html

European materials research society fall meeting – EMRS

17.–20. september 2018, Varšava, Poljska

rok za povzetek: spomladi 2018

www.emrs-strasbourg.com

26. konferenca o materialih in tehnologijah

3.–5. oktober 2018, Portorož, Slovenija

rok za povzetek: poleti 2018

www.imt.si (domača stran inštituta)

54th International conference on microelectronics, devices and materials – MIDEM 2018

3.–5. oktober 2018, Ljubljana, Slovenija

rok za povzetek: spomladi 2018

www.midem-drustvo.si (domača stran društva)

VABILO NA VAKUUMSKI TEČAJ »OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE«

V mesecu marcu 2018 bo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije – DVTS organiziralo dvodnevni tečaj iz Osnov vakuumске tehnike, namenjen mladim raziskovalcem in vsem tistim, ki delajo na področju vakuumskih tehnologij. Tečaj bo potekal na Institutu »Jožef Stefan«. Obsegal bo teoretični in praktični del. Cena tečaja je 400 EUR. V ceni je všteta literatura (knjiga Vakuumсka znanost in tehnika) in dve kosili.

Vsebina vakuumskega tečaja:

- fizikalne osnove vakuumске tehnike
- črpalke za grobi in srednji vakuum
- črpalke za visoki in ultravisoki vakuum
- vakuumски sistemi
- meritve totalnega in parcialnega tlaka
- metode iskanja netesnih mest
- vakuumски materiali
- vakuumски spoji in elementi
- priprava tankih plasti v vakuumu
- vakuumске tehnologije

- čiščenje in priprava materialov za ultravisoki vakuum
- fizikalni vakuumски poskusi (vaje)
- pomen in preiskave površin
- neravnovesna stanja plina in plazma
- ogled laboratorijev, povezanih z vakuumskimi tehnologijami

Na tečaj se prijavite doc. dr. Janezu Kovaču na elektronski naslov: janez.kovac@ijs.si. Natančen datum tečaja bo sporočen zainteresiranim kandidatom.

Vabljeni!

doc. dr. Janez Kovač, predsednik DVTS
 Institut »Jožef Stefan«
 Jamova 39, Ljubljana
 Tel. (01) 477 3403
 e-pošta: janez.kovac@ijs.si

SPOROČILO ZA JAVNOST

Pfeiffer Vacuum predstavlja dobitnico Röntgenove nagrade

- Osnovne raziskave za izboljšanje kliničnega slikanja z rentgenskimi žarki
- Vakuum je nepogrešljiv za osnovne raziskave
- Pfeiffer Vacuum in Schunk Group podpirata mlade raziskovalce

Asslar, 27. november 2017. Univerza Justus Liebig iz mesta Giessen je letošnjo Röntgenovo nagrado podelila dr. Danieli Münzel. Röntgenova nagrada je podeljena vsako leto na slovesni akademski prireditvi na Univerzi Justus Liebig v Giessenu za izjemne dosežke v osnovnih raziskavah na področju fizike in biologije obsevanja. Ime nosi v spomin na Wilhelma Conrada Röntgena, ki je bil profesor v Giessenu med letoma 1879 in 1888. Nagrado v višini 15.000 € donirajo Pfeiffer Vacuum, Dr. Erich Pfeiffer Foundation in Ludwig Schunk Foundation.

Letošnja nagrajenka, asist. dr. Daniela Münzel, je višji zdravnik na Institutu za diagnostično in intervencijsko radiologijo univerzitetne klinike, ki je na desnem bregu reke Isar in ki spada v okvir Tehniške univerze München. Nagrado je prejela za svoje dosežke pri osnovnih raziskavah, ki so pripomogle k izboljšanju kliničnega slikanja z rentgenskimi žarki. Posebej je treba poudariti široko teoretično in praktično znanje dr. Münzelove na vseh področjih radiologije. Znanstveni opus letošnje Röntgenove nagrajenke obsega širok spekter aktivnosti: delo pri angiografiji na osnovi računalniške tomografije (CT, *computer tomography*), razvoj CT za izboljšanje kakovosti posnetka in zmanjšanje doze sevanja. Med njenimi intenzivnimi raziskavami je več časa preživela na Harvard Medical School v Bostonu, kjer se je specializirala na kliničnem potencialu dvoenergijske CT in spektralne CT z detektorji za štetje fotonov.

»Vakuumska tehnologija igra pomembno vlogo v pripravi rentgenskih žarkov. Zato smo še posebej ponosni, da je letošnja nagrajenka, asist. dr. Daniela Münzel, v okviru svojega dosedanjega znanstvenega dela raziskovala na različnih področjih radiologije,« je povedal Manfred Bender, predsednik upravnega



Slika 1: Manfred Bender, predsednik uprave Pfeiffer Vacuum Technology AG, dobitnica Röntgenove nagrade asist. dr. Daniela Münzel in Dieter Rühl z instituta Dr. Erich Pfeiffer-Stiftung (od leve proti desni)

odbora Pfeiffer Vacuum Technology AG, ko je čestital nagrajenki.

Dne 23. novembra, dan pred podelitvijo nagrade na Univerzi Justus Liebig v Giessenu, je asist. dr. Daniela Münzel obiskala sponzorsko podjetje Pfeiffer Vacuum in poročala o rezultatih svojega raziskovalnega dela.

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV

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

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

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

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

VSEBINA ROKOPISA

Rokopis naj bo sestavljen iz naslednjih delov:

1. naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
2. podatki o avtorjih (ime in priimek, institucija, naslov institucije)
3. povzetek (v slovenskem in angleškem jeziku, 100–200 besed)
4. ključne besede (v slovenskem in angleškem jeziku, 3–6 besed)
5. besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
6. seznam literature
7. morebitne tabele z nadnapisi
8. podnapisi k slikam
9. slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej

Praktični nasveti in kratke novice so brez povzetka, ključnih besed in literature, vsebinska zasnova besedila pa ni strogo določena.

TEHNIČNE ZAHTEVE ZA ROKOPIS

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

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

UREDNIŠTVO

Rokopise pošljite na naslov miha.cekada@ijs.si. Kontaktni podatki uredništva so:

doc. dr. Miha Čekada
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut »Jožef Stefan«
Jamova 39
1000 Ljubljana

e-pošta: miha.cekada@ijs.si

tel.: (01) 477 38 29

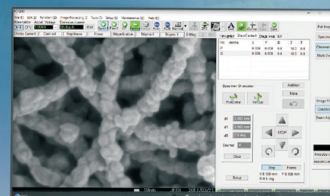
faks: (01) 251 93 85

www.jeol.com

JEOL



JSM-7900F



JSM-7900F

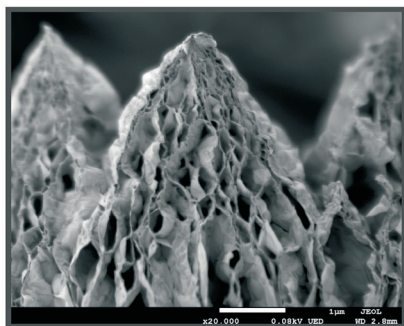
ULTIMATE ANALYTICAL TOOL

JSM-7900F

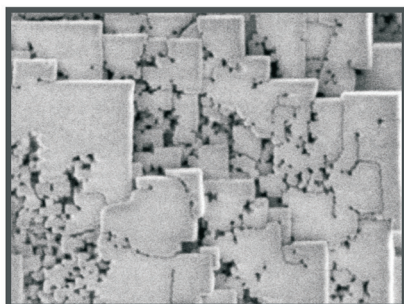
Neo Engine
New platform
Smile Navi
Ultimate Resolution

scan

SCAN d.o.o., Preddvor
Nazorjeva 3 · SI-4000 Kranj
Phone +386-4-2750200
www.scan.si · info@scan.si



Graphene (80V)



Zeolites (80V)



GENERATING VACUUM IS OUR BUSINESS

One vacuum is not like another – it's the specific requirements that are important every time. Whether you need low, medium, high or ultra-high vacuum for your application, Pfeiffer Vacuum offers you a wide range of vacuum pumps, chambers and components. All from a single source.

- Innovative vacuum solutions
- Wide range of accessories
- Competent advice
- Reliable service

Are you looking for a perfect vacuum solution? Please contact us:

SCAN d.o.o. Preddvor · T +386 4 2750200 · F +386 4 2750240 · info@scan.si

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH · T +43 1 8941704 · F +43 1 8941707 · office@pfeiffer-vacuum.at

www.pfeiffer-vacuum.com

