

multiplikatora od strane scintilatora više je ili manje proporcionalna apsorbovanoj energiji nastaloj u scintilatoru usled dejstva jonizujućeg zračenja koje se meri. Zbog toga takve scintilacione sonde mogu služiti kao vrlo efikasni proporcionalni brojači. Danas već postoje scintilacioni dozimetri za sve vrste zračenja koje najviše dolaze u praksi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $X$ ,  $\gamma$  i  $n$ ).

U posljednje vreme dosta se koriste kao dozimetri fluoescirajuće i fosfoescirajuće materije. To su fosfatnostakleni i termoluminescentni dozimetri.

**Stakleni dozimetri** su male pločice ili štapići od metafosfatnog stakla koje je aktivisano srebrom. Kad se ozračeno staklo (dozimetar) metne pod ultraljubičasto svetlo, ono pokazuje narandžastu fluoescenciju. (Ta se pojava naziva radiofotoluminescijom.) Intenzitet te narandžaste svetlosti (talasne dužine  $\sim 640$  nm) srazmeran je apsorbovanoj dozi i meri se aparatom zvanim fluorimetar. U dozimetru staklo je zaštićeno tankim olovnim poklopcem (filtrom), da bi se smanjila osetljivost dozimetra prema  $\gamma$ - i  $X$ -zracima velike energije. Taj dozimetar odgovara uslovima za masovnu primenu i upotrebljava se za registraciju doza većih od 2...5 rad (ratni uslovi).

**Termoluminescentni dozimetri** napravljeni su od kalcijum- ili litijum-fluorida i aktivisani su manganom. Kao nosač osetljive mase (kristala) služi metalna pločica, koja se pri merenju doze zagreva električnom strujom. Ozračeni kristali emituju na temperaturi 400...1000 °C svetlost valne dužine 390...500 nm, kojoj se intenzitet, srazmeran dozi, meri fotomultiplikatorom. Ovim se dozimetrom mogu meriti i doze od svega 10 mrad. Aparatura za očitavanje i registrovanje doze nešto je složenija nego kod staklenih dozimetara, ali je tačnost veća. Termoluminescentni dozimetri upotrebljavaju se najviše kao lični dozimetri. Zagrevanjem tih dozimetara (kao i staklenih) doza se briše i oni se mogu nanovo upotrebiti.

Dozimetri koji se primenjuju u pivredi i industriji za merenje velikih apsorbovanih doza zasnovani su na merenju prozračnosti nekih čvrstih tela (poliranog stakla i folija različite debljine). Na osnovu promene faktora prozračnosti pre i nakon ozračivanja procenjuje se spektralnim fotometrom ili denzitometrom količina energije jonizujućeg zračenja apsorbovana u dozimetru.

LIT.: H. G. Gusev, Справочник по радиоактивным излучениям и защите, Москва 1956. — B. Rajewsky, Strahlendosis und Strahlenwirkung, Stuttgart 1956. — G. J. Hine, G. L. Brownell, editors, Radiation dosimetry, New York 1956. — K. K. Алмицев, Дозиметрия ионизирующих излучений Москва 1957. — N. Gusev, Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz (prijevod s ruskoga), Berlin 1957. — B. Rajewsky, Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes, Karlsruhe 1957. — International Labor Office, Manual on protection against radiation in industry, Geneva 1958. — F. B. Горшков, Гамма-излучение радиоактивных тел и элементы расчета защиты от излучения, Москва-Ленинград 1959. — K. S. Калугин и др., Практическое руководство по дозиметрии, Москва 1959. — Th. Jaeger, Grundzüge der Strahlenschutztechnik, Berlin-Heidelberg-New York 1961. — W. Minder, Dosimetrie der Strahlungen radioaktiver Stoffe, Wien-New York 1961. — L. Argiro, Radioprotezione, Pisa 1962. — International Commission on Radiological Units and Measurements, Radiation quantities and units (Report 10 a), Washington 1962. — K. Becker, Film dosimetrie, Berlin-Heidelberg-New York 1962. — G. Eaves, Principles of radiation protection, London 1964.

J. Galić A. Milojević

**DRAGO KAMENJE, UMJETNO.** Drago kamenje su minerali koji se zbog svoje ljepote i relativne rijetkosti upotrebljavaju brušeni (kao dragulji) za ukras. Ljepota prozirnih dragulja (boja, sjaj, lom svjetla) dolazi do punog izražaja tek kad su fasetirano brušeni, tj. kad su omeđeni ravnim plohama s oštrim bridovima i polirani na visok sjaj. Za trajnost ljepote takvih dragulja bitno je da mineral od kojeg su napravljeni ima veliku tvrdoću (dijamant, rubin, safir, smaragd itd.). Ljepota i osebnost prozračnih i neprozirnih dragulja dolazi obično najbolje do izražaja kad su brušeni okruglo (kao kabošon, franc. *en cabochon*). Oni ne zahtijevaju oštrinu bridova ni poliranost površine, pa mogu biti napravljeni i od mekših minerala (npr. opala, tirkiza, jaspisa).

Drago kamenje od davnine predstavlja vrijedne i poželjne objekte, stoga je bilo mnogo pokušaja da se ono oponaša ili umjetno proizvede. Imitacije s pomoću brušenih stakala (u novije vrijeme i umjetnih smola) lijepe boje i visokog koeficijenta loma nisu, dakako, ni u kome smislu jednakovrijedne zamjene za drago kamenje, jer ti proizvodi ni kemijskim ni fizikalnim svojstvima ne odgovaraju prirodnim mineralima. Sljepljivanjem manjih prirodnih kamena među sobom (*dublete*) ili s drugim materijalom (*mikste*) dobivaju se dragulji koji su veći, imaju ljepšu boju itd.

nego prirodni kamen od kojeg su napravljeni. Ovamo ide i »restaurirano« kamenje, tj. kamenje dobiveno staljivanjem iz manjih komada prirodnog dragog kamena. Ni takvi proizvodi ne mogu se nazvati umjetnim dragim kamenjem. Kao takvo (*šintetsko drago kamenje*) smiju se označiti samo proizvodi koji su u cjelini umjetno napravljeni i koji su po kemijskim, fizikalnim i optičkim svojstvima jednaki prirodnom dragom kamenju. Moderna sinteza stvorila je i neke drage kamene kojih u prirodi nema.

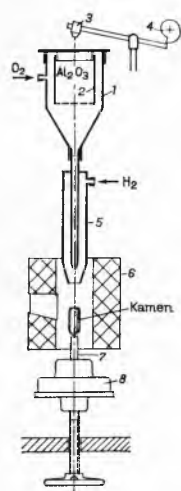
Neki od tvrdih minerala koji služe kao dragulji upotrebljavaju se i u tehnici za različite svrhe (npr. dijamant za bušenje u rudarstvu i za brušenje; korund za brušenje, kao vatrostalni materijal i za druge primjene; safir, rubin, ahaf i dr. za ležajeve instrumenata i kremen kao piezokvarc; rubin, smaragd i granat za lasere i masere). Za te svrhe neki od tih minerala već se umjetno proizvode u industrijskom mjerilu. Dok se u draguljarstvu prirodni dragi kamen daleko više cijeni nego i najsavršeniji umjetni, u tehnici je umjetno proizvedeni materijal zbog svoje veće ravnomjernosti po pravilu bolji i stoga više tražen nego prirodni.

Pokušaji da se umjetno napravi drago kamenje jednako prirodnom zaredali su u XIX st., naročito u Francuskoj (H. H. de Sénarmont, H. E. Sainte-Claire Deville, G. A. Daubrée, H. Debray, P. G. Hautefeuille, E. Frémy), ali tek na Svjetskoj izložbi u Parizu 1900 mogli su se vidjeti prvi umjetni rubini, a 1904 objelodanio je A. Verneuil svoju metodu taljenja, kojom su oni dobiveni. Po toj metodi počela je odmah proizvodnja na više mjesta u Evropi i do segla brzo prilican opseg. Za vrijeme prvog svjetskog rata nastala je i u USA industrija umjetnog dragog kamena, koja je imala važnu ulogu u razvoju te grane tehnologije. God. 1943/44 izradio je R. Nacken u Njemačkoj tehnički upotrebljiv postupak dobivanja umjetnog kvarca hidrotermalnim postupkom, na osnovu kojeg su E. Buehler i A. C. Walker u USA dobili prve umjetne velike i besprikorne kristale kvarca. U najnovije vrijeme proizvedeni su na taj način i umjetni smaragdi. Mnogi su istraživači, počevši od Moissana 1894 pa do novijeg vremena, bili uvjereni da im je pošlo za rukom iz ugljičnog materijala primjenom visoke temperature i pritiska dobiti umjetni dijamant, ali dokaz identiteta stitnih kristalica koje su oni dobivali nije ni u jednom slučaju bio uvjerljiv. Tek su 1955 T. H. Hall, H. M. Strong i R. H. Wentorf u laboratorijima društva General Electric Co primjenom pritiska do 100 000 atm i temperatura oko 2700 °C, proizveli kristale dijamanta veličine do 1,2 mm. Danas se njihovom metodom na više mjesta u Americi, Evropi i Južnoj Africi industrijski proizvode znatno veći umjetni dijamanti.

U širem smislu u materiju obrađenu u ovom članku ide i proizvodnja elektrokorunda. O tome v. *Elektrotermija*.

**Dobivanje umjetnog dragog kamena taljenjem u plamenu** (Verneuilova metoda) sastoji se u tome da se fini prašak potrebnog kemijskog sastava sipa kroz plamen plina praskavca na monokristal koji je na svom vrhu zagrijan na temperaturu taljenja praha. Sl. 1 prikazuje u presjeku aparat po Verneuilu. U lijevku 1 smještena je kutija 2 kojoj je dno izrađeno kao fino sito; iznad lijevka s kutijom nalazi se batić 3 koji s pomoću grebenastog vratila 4 kucka po poklopcu, uslijed čega prašak iz kutije propada kroz sito. Udešavanjem brzine kuckanja regulira se brzina dovođenja praha u plamen. Lijevak 1 nastavlja se dolje u plamenik 5; kisik se dovodi kroz lijevak u unutrašnju cijev plamenika i nosi sobom prašak koji propada kroz sito kutije, vodik ulazi izravno u vanjsku cijev plamenika. Udešavanjem količine i omjera plinova regulira se jakost i oblik plamena. Ušće plamenika seže u mufolu 6 sastavljenu od dva vatrostalna polucilindra; na svom sastavu polucilindri malo su na jednom mjestu odbušeni, tako da se pri sastavljanju obrazuje prozorčić za promatranje. Odozdo seže u mufolu štap 7 od vatrostalnog materijala, nasaden na pečurku 8 s kojom se može pomicati naviše i naniže. Najnovije izvedbe umjesto uređaja s batićem imaju elektromagnetski vibrator, a vatrostalni štap spušta se elektromotorom s pomoću zupčanika i ozubljene motke. Takav uređaj vrlo je pogodan za automatsku regulaciju.

Ispočetka plamen se koncentrira na jednu tačku vatrostalnog štapa i brzina propadanja praška regulira se tako da nastane mala biserka dragog kamena, iz koje izraste kristal u obliku štapića. Kad je taj dovoljno dug, povećavanjem plamena i količine praška postiže se da se kamen postepeno širi. Vatrostalni štap se polako spušta tako da vrh kamena ostaje uvijek na istom mjestu plamena gdje vlada temperatura nešto iznad 2000 °C. Na taj način postiže se da doslovce raste mineralni monokristal koji je svega u jednoj tački poduprt na podlogu. Nastoji se da se maksimalna širina mono-



Sl. 1

kristala postigne što prije, tako da što veći dio konačnog produkta ima oblik cilindra, odn. štapa. Tako se mogu dobivati monokristali  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  promjera do preko 2,5 i duljine do blizu 50 cm, monokristali spinela promjera do preko 1 cm i duljine do 10 cm i monokristali  $\text{TiO}_2$  (rutila) nešto manjih maksimalnih dimenzija. Obično se pravi kamenje promjera 10–20 mm, duljine 50–60 mm.

Iz aluminijum-oksida dobivaju se tako različite modifikacije *korunda*: čisti aluminijum-oksidi daju posve bezbojne i vrlo bistre leukosafire; ako mu se dodaju podesni metalni oksidi u malim količinama, dobivaju se obojeni kristali. Tako se dodatkom kroma dobivaju umjetni rubini, dodatkom željeza s malo titana umjetni modri safiri, dodatkom nikla s magnezijumom safiri boje topaza itd. Može se dobiti i kamenje koje mijenja boju prema osvjetljenju, poput aleksandrita, iako ne tako izrazito. Tzv. zvjezdasti rubini i safiri, koji brušeni polukuglasto pokazuju svjetlosnu pojavu pomične šestokrake zvijezde, a prirodni idu među najrjeđe i najdragocjenije dragulje, umjetno se mogu napraviti dodatkom titan-dioksida aluminijum-oksidu pri proizvodnji taljenjem. Titan-dioksid se pri naknadnoj termičkoj obradi (1100–1500 °C) izlučuje u obliku finih iglica orijentiranih u skladu sa strukturom kristala i daje nakon brušenja spomenutu pojavu. Optička os monokristala aluminijum-oksida dobivenog po Verneuilu zatvara s geometrijskom osi kristala kut od 50–80°, pa se na to mora obratiti pažnja pri brušenju nekih dragulja. Tako se pravilno centrirana zvijezda zvjezdastog rubina dobiva samo kad je osnovka polukugle okomita na optičku os; umjetni kao i prirodni rubin pokazuje pleohroizam te ima lijepu crvenu boju bez žućkaste nijanse samo ako se os dragulja poklapa s optičkom osi. I tvrdoća aluminijum-oksida je u smjeru optičke osi najveća, što je potrebno uzvati pri tehničkoj primjeni umjetnih dragulja.

Monokristali aluminijum-oksida i nakon opreznog hlađenja prije ili kasnije znaju se raspasti po ravnini koja sadrži geometrijsku i optičku os na dva jednaka dijela; ta se pojava može ponekad spriječiti naknadnim grijanjem kristala do blizu temperature taljenja (max. 1950 °C). Što aluminijum-oksid sadrži više dodatka za bojenje to je teže dobiti kamen koji ne puca. Kod spinela i rutila ta pojava nije tako česta.

Od dragog kamenja iz porodice korunda danas se jedino bijeli safiri (leukosafiri) industrijski proizvode u velikim količinama za ležajeve preciznih instrumenata. Ti se ležajevi proizvode brušenjem s pomoću dijamantnog praha, te je potrošak dijamanta za te svrhe dosta znatan. Velik napredak stoga predstavlja postupak glavnog američkog proizvođača umjetnog dragog kamenja, Union Carbide Corp., Linde Division, po kojemu se izvlačenjem dobiva leukosafir u obliku štapića debljine svega nekoliko milimetara, kojima je optička os praktički identična s geometrijskom. Kalanjem tih štapića okomito na os lako se dobivaju pločice za izradu sitnih ležajeva, čija je izrada prije iziskivala brušenje uz velik utrošak truda i dijamanta. Dalja ušteda dijamanta postignuta je postupkom poliranja izradaka u vatri, umjesto dijamantnim prahom. God 1948/49 proizvedeno je u USA 100 miliona safirnih štapića, od toga 25 miliona za elektroindustriju.

Jedino za ručne i džepne satove ležajevi se još proizvode od rubina jer to industrija satova zahtijeva — dijelom zbog tradicije (satovi se prodaju »sa toliko i toliko rubina«) a dijelom jer su obojeni rubini više uočljivi, pa je s njima uraru lakši rad. Oni se stoga i prave za tu svrhu naročito tamne boje.

Štapići leukosafira zagrijeti na temperaturu ispod tališta mogu se u određenom kristalografskom smjeru savijati. Koristeći se tom pojavom, koja predstavlja kombinaciju klizanja po baznoj ravnini monokristala i deformacije kristalne rešetke, štapići se mogu svinuti u petlje koje služe kao vodilje za konac u tekstilnoj industriji.

Dodaje li se aluminijum-oksidu koji se tali po Verneuilu potrebna količina spojeva magnezijuma uz dodatke za bojenje, dobivaju se različni krasno obojeni *spineli*. Oni po pravilu sadrže znatno više aluminijum-oksida nego što bi prema formuli spinela ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) trebalo, ali kristaliziraju kao prirodni spineli u tesimalnom sustavu. Nešto su mekši od korunda pa se lakše bruse.

Po Verneuilu se danas proizvede i lijepi *rutili* ( $\text{TiO}_2$ ). Umjetni rutil, mada je razmjerno mekan, stekao je u Americi veliku popularnost zbog toga što ima veliki koeficijent loma (mnogo veći nego dijamant) i jaku disperziju svjetla. On je crn i neproziran kad se

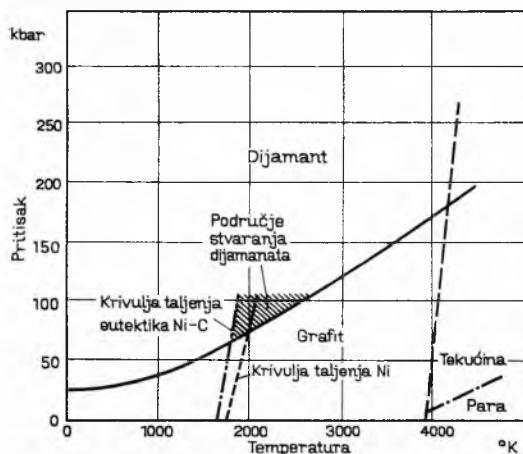
izvadi iz Verneuilove peći, ali grijanjem u oksidacijskoj atmosferi gubi boju te je na kraju bistar i slabo žućkast. (Prirodnih rutila tako lijepih da bi mogli služiti za nakit praktički nema.) Zanimljivo je da rutilu električna vodljivost zavisi od oksidacijskog djelovanja atmosfere u kojoj se nalazi, te se stoga može upotrijebiti za otkrivanje i određivanje kisika u plinovima. U USA proizvode taljenjem također kalcijum-volframat (šelit) i kadmijum-volframat, koji služe kao fosfori za dokazivanje i određivanje  $\gamma$ -zračenja. Za nakit nisu upotrebljivi zbog male tvrdoće i jakog dvoloma.

Razlike između dragulja za nakit proizvedenih po Verneuilovom postupku i prirodnih sastoje se zapravo samo u razlici slučajnih grešaka koje su posljedica specifičnih uvjeta pod kojima su minerali nastali. Umjetni dragulji mogu sadržati mjehuriće zraka nastale nesavršenim priraštajem rastaljenih kapljica, mogu imati različito obojene zakrivljene zone od sipanja praška na mahove, rendgenski dijagrami im mogu biti zamučeni unutarnjim naponima, itd., ali sve te pojave na dotjeranim primjercima teško će se pronaći. U prirodnim draguljima, opet, dolaze tekući uklopci, iglice rutila i drugi uklopki nepravilna oblika, ravne granice između sraslaca itd. Pod utjecajem rendgenskih, katodnih i ultravioletnih zraka prirodni dragulji pokazuju nešto drukčiju fluorescenciju nego umjetni, a neki pokazuju, za razliku od umjetnih, i fosforescenciju. I spektralna raspodjela apsorbiranog svjetla može biti za prirodne i umjetne dragulje različita. Sve u svemu, primjenom svih tih pomagala, stručnjaci mogu s velikom sigurnošću razlikovati umjetne od prirodnih dragulja. Usprkos toga utjecaj proizvodnje umjetnih dragulja na trgovinu prirodnima nije izostao: interes za mnoge vrste nekada vrlo cijenjenih dragulja osjetljivo je pao.

Materijal od kojeg se pravi umjetno drago kamenje po Verneuilovoj metodi mora biti vrlo čist, jer i minimalne količine nečistoća izazivaju deformacije u prostornoj rešetki monokristala i time uzrokuju mnogo škarta pri taljenju. Za rubine, safire i spinele potrebni se oksidi priređuju kalciniranjem amonijum-alauna (odn. amonijum-magnezijum-sulfata) dobivenog iz čistih sastojaka i čišćenog prekrizacijom. Kalcinacija se obavlja u kvarcnim zdjelama kroz 1–2 sata na 800–1000 °C. Temperatura i trajanje žarenja su kritični, samo radom uz određene uvjete dobiva se oksid u obliku jednoličnog finog praška. Sulfati metala potrebnih da se postignu željene boje dodaju se sirovini već prije kalciniranja. Čisti titan-dioksid potreban za proizvodnju rutila dobiva se hidrolizom čistog titan-tetraklorida i kalciniranjem dobivenog produkta.

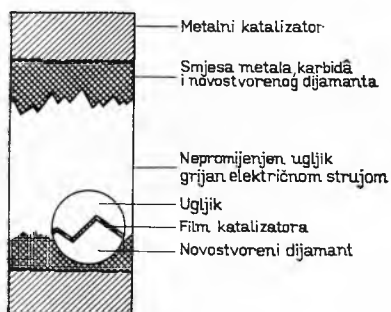
**Proizvodnja umjetnih dijamanta.** Dijamant je pod običnim pritiskom na sobnoj i povišenoj temperaturi termodinamički nestabilna modifikacija ugljika [v. *Uglj(en)iki*]. Do temperature ~ 1000 °C brzina prelaza u stabilnu modifikaciju praktički je jednaka nuli, te je dijamant do te temperature potpuno nepromjenljiv, metastabilan; iznad nje počinje se pretvarati u grafit, na 1750 °C taj je prelaz već brz. Iz činjenice da se pri tom prelazu povećava volumen i razvija toplina (spec. volumen dijamanta na 20 °C iznosi 0,2844, grafit 0,4405 cm<sup>3</sup>/g, toplina pretvorbe je ~ 450 cal/mol) zaključuje se (prema Le Chatelier-Braunovom pravilu) da se povišenjem pritiska i sniženjem temperature ravnoteža dijamant-grafit pomiče prema stvaranju dijamanta; činjenica da je promjena specifičnog volumena tako velika ukazuje na to da je na običnoj (a pogotovo na povišenoj) temperaturi potreban vrlo visok pritisak da bi se grafit pretvorio u dijamant. Zaista je ocijenjeno da bi za taj prelaz na temperaturi 0 °K bio potreban pritisak od ~ 13 kbar (13 000 atm), a na 3000 °C, ~ 30 kbar (30 000 atm). (Ti su pritisci za jedan red veličine viši nego oni koje je upotrijebio npr. Moissan.) Međutim, i na vrlo visokim temperaturama brzina prelaza grafitu u dijamant vanredno je mala; taj je prelaz pošlo za rukom ostvariti samo zahvaljujući upotrebi katalizatora koji ga ubrzavaju. Takvi su katalizatori metali Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ta, svi — osim talijuma — u rastaljenom stanju. Upotrebljavaju se također legure tih metala i spojevi ili smjese spojeva koji se na visokim temperaturama i pod visokim pritiscima reduciraju na metale. Upotrebom pogodnog katalizatora (Fe-Ni-Cr) uspjelo je pretvoriti grafit u dijamant na temperaturi od svega ~ 1200 °C, ali prelaz je bio spor i dobiveni dijamant nečist. Po pravilu se radi na znatno višim temperaturama, bliže 3000 °C. Na sl. 2 prikazano je u dijagramu *p-T* (šrafirano) područje unutar kojega se moraju nalaziti radni pritisak i temperatura pri upotrebi datog katalizatora (kao primjer

je uzet nikal). To je područje dolje ograničeno ravnotežnom krivuljom grafit-dijamant, a lijevo krivuljom taljenja eutektika Ni-C.



Sl. 2

Konstruirano je nekoliko vrsta peći u kojima se može postići potreban pritisak i temperatura. Tipična je npr. tzv. Hallova »pojasna peć« (belt apparatus). U njoj se dva konična klipova, napravljena od cementiranog volfram-karbida i učvršćena čeličnim obročima, utjeruju odozgo i odozdo u konične krajeve kratke vertikalne komore, također napravljene od volfram-karbida i učvršćene čeličnim obročima. Prstenasti prostor između komore i klipova ispunjen je kompresibilnom brtvom napravljenom od slojeva lima i pogodnog kamena, obično pirofilita (aluminijumskog analogona milovke), koji se lako obrađuje, dobar je električki i toplinski izolator i prilično dobro prenosi pritisak. Reakcijska zona nalazi se u sredini komore zakopana u pirofilit i ima oblik cilindra napravljenog od metala-katalizatora i ugljičnog materijala koji treba pretvoriti u dijamant. Grije se otporno električnom strujom koja joj se dovodi preko klipova i metalnih prstena što vodljivo spajaju klipove i horizontalne metalne pločice koje su u kontaktu s metalom-katalizatorom u reakcijskoj zoni. Takav aparat može satima održati pritiske od 70 kbara i temperature do 3000 °C u reakcijskoj zoni.



Sl. 3

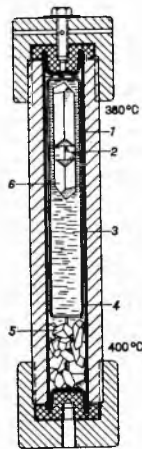
Vrlo tanka opna rastaljenog metala (debljine najviše nekoliko desetinki milimetra) odvaja novonastali dijamant od nepromijenjenog grafita. Taj film poput vala napreduje kroz cijelu masu i pretvara je u dijamant. Taj proces može trajati nekoliko minuta do nekoliko sati, zavisan od pritiska, temperature i katalizatora. Na kraju cijela je šarža pretvorena u sitne kristale dijamanata; površina im je prevučena tankim slojem katalizatora, koji se uklanja otapanjem u kiselini. Kristali sadrže kao nečistoće male količine atoma koji se mogu smjestiti u prostornu rešetku dijamanata a da je previše ne deformiraju (npr. nikla). God. 1963 najveći dio proizvodnje u tvornicama umjetnih dijamanata sastojao se od kristala veličine do 0,4 mm, koji se mnogo traže za upotrebu kao abraziv, naročito za brušenje oštrica od volfram-karbida. Umjetni su dijamanti za tu svrhu bolji od prirodnih, jer su to monokristali oktaedarskog oblika koji se bolje od prirodnih spajaju s vezivom brusu i daju pri trošenju veći broj novih oštrica. Proizvode se različite vrste,

pogodne za različite primjene. Cijenom umjetni dijamanti (GEC 1963: \$ 2,75 po karatu) mogu konkurirati prirodnima, te se danas već velik dio potrošnje industrijskih dijamanata sastoji od umjetno napravljenih. Pomnim održavanjem pogodnih uvjeta umjetno su napravljeni kristali dijamanata veličine oko jednog karata; dijamanti koji bi mogli služiti za nakit nisu napravljeni i vrlo je nevjerojatno da će biti napravljeni. Dodavanjem malih količina bora, berilijuma ili aluminijuma napravljeni su poluvodljivi dijamanti p-tipa, s energijama aktivacije za vodljivost između 0,1 i 0,33 eV.

#### Drugi postupci dobivanja umjetnog dragog kamenja.

Hidrotermalnim postupkom proizvodi se u prvom redu kvarc za telefoniju i visokofrekventnu tehniku (piezokvarc), a od novijeg vremena i umjetni smaragd za ukrasne svrhe.

Kremen (kvarc) je u najvećim količinama na Zemlji najrašireniji mineral. Bezbojni i prozirni kristali (prozirac) i obojene modifikacije (ametist, citrin, čadavac), upotrebljavani kao ukras, nalaze se u prirodi u dovoljnim količinama, te ne postoji ekonomički stimulans za to da se umjetno proizvode. Međutim, za upotrebu kao piezokvarc traže se monokristali kvarca, a ti su razmjerno rijetki, jer veliki kristali prozirca, čadavca i ametista predstavljaju često tzv. sraslace dopunce, tj. kristale sastavljene od sraslih individuala koji tako prodiru jedan u drugi da im se plohe podudaraju, te se kristal golom oku pričinja kao samac. Hidrotermalni postupak proizvodnje monokristala kremenja omogućio je da se zadovolji potražnja za tim kritičnim materijalom.



Sl. 4

U tom postupku, koji simulira način na koji je kvarc nastao u prirodi, mali kristal kvarca, obješen u presičenu otopinu silicijum-dioksida, pusti se da naraste do traženih dimenzija. Da bi presičena otopina bila dovoljno koncentrirana, radi se na povišenoj temperaturi pod visokim pritiskom, redovito iznad kritične temperature vode (374,2 °C), i upotrebljava se umjesto vode razrijeđena alkalna otopina. Ako se radi na konstantnoj temperaturi, SiO<sub>2</sub> koji se otapa mora biti neka modifikacija većeg sadržaja energije (veće topljivosti) nego kvarc (npr. kvarcno staklo); po pravilu se, međutim, otapa kvarc i uspostavlja u otopini gradijent temperature između mjesta gdje se kvarc otapa i mjesta gdje se na kristalu izlučuje. Budući da je u blizini kritične temperature viskozitet tekućine malen, a promjena gustoće s temperaturom velika (npr. rel. gustoća vode je na 373 °C 0,408, a na 374 °C 0,378), gradijent temperature uspostavlja jako konvekcijsko strujanje tekućine i zasićena se otopina brzo transportira od mjesta gdje nastaje do površine kristala koji raste. Velike teškoće pravio je problem materijala za gradnju aparature. Nacken je radio s čeličnim autoklavima sa srebrnom podstavom, Buehler i Walker su radili s čeličnom podstavom koja se upotrebljavala samo jedanput. Na sl. 4 prikazan je hidrotermalni autoklav po Buehleru i Walkleru. U autoklav s podstavom 1 obješen je matični kristal 2 u presičenu otopinu 3 s pomoću držača 4. Kristali kvarca 5 otapaju se na višoj temperaturi, a na nižoj se SiO<sub>2</sub> izlučuje na matičnom kristalu, koji time naraste do većih dimenzija monokristala 6.

Smaragd, zelena modifikacija minerala berila, berilijum-alumosilikata (3BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>) tvori s dijamantom i rubinom trojku najviše cijenjenih dragih kamena. Radovi na sintezi smaragda doveli su tek tridesetih godina ovog stoljeća do praktičnog uspjeha. U Njemačkoj je od 1930 do 1935 u tvornici I. G. Bitterfeld izrađen postupak kojim su pravljene kristali duljine do 2 cm; iz njih su brušeni dragulji težine do 1 karata, koji su dolazili na tržište pod imenom Igmerald. Zbog prevelike cijene koštanja tih kristala njihova je proizvodnja 1942 obustavljena. U San Francisku, USA, C. F. Chatham od 1935 proizvodi umjetne smaragde koji su tokom godina postajali sve veći i ljepši. Najveći kamen koji je napravio imao je težinu 640 karata, ali je bio nečist; brušeni Chatham-smaragdi veličine 3 karata su česti, a ima ih i do težine 6 karata. Postupak proizvodnje u pojedinostima nije poznat, vjerojatno je sličan postupku kojim je Nacken već 1925 dobio kristale sma-

ragda: on je puštao da kristalić-jezgra raste u rastaljenom kiselom litijum-molibdatu u kojemu su bili otopljeni  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $BeO$ .

U novije vrijeme izradio je Linde Division hidrotermalni postupak dobivanja smaragda koji se 1966 počeo prenositi s laboratorijskog u industrijsko mjerilo. U tom postupku veliki se kristali smaragda dobivaju time što se na visokoj temperaturi i pod visokim pritiskom pušta da raste pločica-jezgra u presiječnoj otopini berilijum-aluminijum-silikata koja sadrži kroma. Na taj način su napravljani kristali teži od 2,5 karata, a postojali su svi uvjeti da se izrade i mnogo veći.

Smaragd se zasad upotrebljavaju gotovo samo za izradu nakita; u izvjesnoj mjeri upotrebljavaju se za izradu lasera.

LIT.: H. Michel Die künstlichen Edelsteine, Leipzig \*1926. — F. Krauß, Synthetische Edelsteine. Berlin 1929. — E. H. Kraus, C. B. Slavson, Gems and gem materials, New York \*1947. — L. Merker, The synthetic stone industry in Germany, FIAT Final report 1001 (1947). — J. Kaspar, Synthetické korundy, jejich výroba, zpracování a použití, Praha 1951. — K. F. Chudoba, E. S. Gübelin, Schmuck- und Edelsteinkundliches Taschenbuch, Bonn 1953. — W. Fischer R. Schlee, A. Neuhaus, Edelsteine, synthetische, u djelu: W. Foerst, Herausg., Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 6. Bd, München-Berlin 1955. — R. H. Wentorf, Jr., Carbon (Diamond, synthetic), u djelu Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 4, New York \*1964.

A. Jean

**DROBLJENJE**, prvi stepen sitnjenja, tj. postupka smanjivanja zrna čvrstog materijala njegovim razbijanjem pomoću vanjskih sila. Osim drobljenja, sitnjenje obuhvata i mljevenje kao drugi tehnološki stepen, ali u načelu između drobljenja i mljevenja nema razlike. Podjela se obično vrši prema veličini dobivenog produkta; drobljenjem se dobivaju krupniji a mljevenjem sitniji komadi; kao praktična granica može se uzeti veličina od nekoliko milimetara (ruski autori, npr., obično uzimaju 5 mm). Prema prijedlogu Amerikanca Taggart dioba između drobljenja i mljevenja uslovljena je konstrukcijom odgovarajućih uređaja: u drobilicama radni (drobeći) elementi ne mogu se međusobno dirirati, a u mlinovima moglo bi doći do takvog kontakta da ga ne sprečava materijal koji se melje.

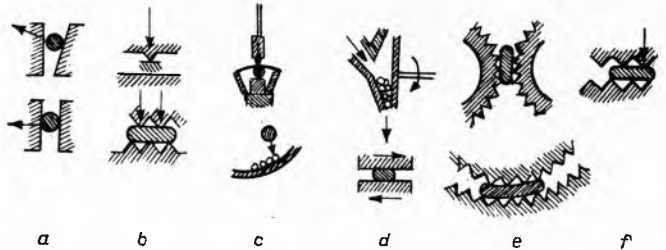
Procesi sitnjenja važan su dio tehnološkog postupka, u prvom redu u rudarstvu, ali također u građevinarstvu, cementnoj, keramičkoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji općenito. Smatra se da se danas u svijetu samo u rudarstvu sitni više od dvije milijarde tona korisnih mineralnih sirovina godišnje, a da po broju zaposlenih samo zemljoradnja premašuje broj zaposlenih u postrojenjima za sitnjenje.

I pored ovog očividno velikog značenja sitnjenja u savremenoj tehnici i uprkos činjenici da ono spada među prve tehnološke procese kojima se služio već i primitivni čovjek, postupci sitnjenja po svojim rezultatima ne zadovoljavaju u energetsom, pa zato ni u ekonomskom pogledu. Rad je u tehničkim procesima sitnjenja vezan s velikim gubicima: za savlađivanje kohezije čestica korisno se troši samo malen dio uloženog rada. Zato je koeficijent iskorišćenja energije izvanredno nizak; rijetko kada dostiže i 1%, a najčešće je znatno niži. Poblje o teoriji drobljenja v. *Sitnjenje*.

Svrha drobljenja, kao i općenito sitnjenja, može biti dvojaka: proizvodnja zrna određenih veličina ili specifičnih površina i razdvajanje sraslih minerala (tzv. raščin). Primjeri su za drobljenje radi dobivanja određenih veličina zrna: drobljenje rovnog ugljena na klase (»asortimane«) pogodne za prodaju, drobljenje stijena iz kamenoloma za tucanik ili beton, drobljenje sirovina u industriji cementa, drobljenje krečnjaka u industriji kalcijum-karbida, drobljenje prirodnog fosfata u industriji gnojiva, drobljenje željeznih ruda prije šaržiranja u visoku peć; primjer za raščin je drobljenje mnogih ruda radi odvajanja korisne supstancije od jalovine.

*Stepen drobljenja* je pokazatelj učinka drobilice u pogledu smanjenja zrna. Obično se definira kao omjer između veličine najvećeg zrna prije i poslije drobljenja; u Americi se izrazom »reduction ratio« označuje omjer između veličine otvora probnih sita na kojima prije i poslije drobljenja ostaje 20% materijala. Stepen drobljenja pojedinih vrsta drobilica razlikuje se unutar širokih granica; iznosi npr. od 3 do 7 za čeljusne drobilice, do 20 za Symonsovu drobilicu, do 50 za udarne drobilice i čekićare, i do 150 za stupe. Čeljusna drobilica, prema tome, kadra je zdrobiti najveći komad materijala koji još može ući u nju na komade bar 3...7 puta manje (po linearnoj dimenziji), Symonsova drobilica na komade bar 20 puta manje itd.

**Podjela aparata za drobljenje** može se provesti sa različitim gledišta. Razlike među materijalima u pogledu tvrdoće, čvrstoće, lomljivosti, kalavosti, krтости i stepena sraslosti dovele su do podjele tehnike drobljenja na drobljenje tvrdog, srednjotvrdog i mekog materijala; prema razlikama između dimenzija najvećih komada materijala koji se podvrgavaju drobljenju, odn. zrna zdrobljenog materijala, razlikuju se drobilice za primarno (grubo) i za sekundarno (srednje i fino) drobljenje. Može se uzeti da primarne drobilice daju proizvod veličine između 20...30 i 100...120 mm a sekundarne proizvod manji od 20...30 mm pa do gornje granice mljevenja (nekoliko milimetara). Prema silama koje izazivaju razbijanje materijala može se razlikovati drobljenje gnječenjem, kidanjem, udaranjem i trenjem. Pojedine konstrukcije uređaja za drobljenje rijetko se koriste samo jednim od tih djelovanja; obično u jednom uređaju dolazi do izražaja više

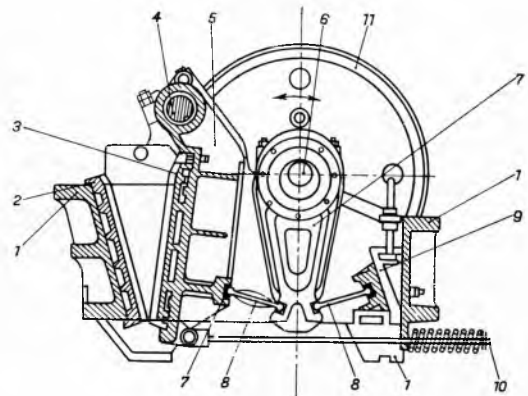


Sl. 1. Principi djelovanja uređaja za sitnjenje. a Gnječenje, b cijepanje, c udar, d trenje, e kidanje, f savijanje

načina drobljenja. Ipak, mahom prevladuje jedan a drugi su podređeni, pa se stoga podjela po silama drobljenja prilično poklapa s podjelom po konstrukcijama uređaja za drobljenje (sl. 1).

Iako su neke mašine namijenjene prvenstveno drobljenju samo tvrdog ili samo mekog materijala, samo grubom ili samo finom drobljenju, navedene se podjele među sobom mnogostruko presijecaju. Vrlo često mašine načelno jednake konstrukcije upotrebljavaju se, uz pogodne modifikacije izvedbe, za drobljenje i tvrdog i mekog materijala, i za grubo, i za srednje ili fino drobljenje (pa i za mljevenje). Zbog toga, u prikazu najvažnijih drobilica datom u nastavku nećemo se držati nijedne od navedenih podjela, nego ćemo drobilice grupirati prema načelnim konstrukcijama i navoditi za koje je vrste drobljenja pojedina konstrukcija pogodna. Grupe drobilica koje će biti tako prikazane jesu: čeljusne drobilice, kružne ili konusne drobilice, drobilice s valjcima, čekićare, udarne drobilice, dezintegratori i stupe.

**Čeljusne drobilice** su uređaji koji se i danas još, iako je prošlo više od jednog stoljeća otkako je prvi od njih konstruiran (Blake 1854), u primarnom drobljenju najviše upotrebljavaju. One djeluju time što materijal prvenstveno gnječe, a djelomično također rastiru u prostoru između dvije čeljusti, od kojih je jedna obično nepomično pričvršćena za okvir drobilice, a druga je pokretna. Otvor tog prostora na njegovu vrhu zove se *ždrijelo*, a otvor na



Sl. 2. Čeljusna drobilica tipa Blake. 1 Kućište drobilice, 2 nepokretna čeljust, 3 pokretna čeljust, 4 osovinu njihala, 5 njihalo, 6 vratilo ekscentra, 7 glavna poluga, 8 raspone ploče, 9 klin za podešavanje ispusta, 10 zatezna šipka, 11 zamašnjak