

lijepog izgleda i dovoljno trajni. Od svih materijala za ukrasne obloge prednost se daje kamenu, a upotrebljavaju se drvo, aluminij, bakar, beton, staklo, građevna keramika, a u novije vrijeme i proizvodi od tvrdog polivinilklorida (PVC), armiranog poliestera (UP), pleksiglasa (PMMA), ukrasne žbuke i dr.

Kontrola svojstava i kvalitete. Ispitivanje i kontrola svojstava i kvalitete građevnih materijala provodi se različitim postupcima (v. *Ispitivanje građevnih materijala*). Ispituju se kemijska (otpornost prema kemijskom djelovanju, atmosferski utjecaji i sl.), fizička (gustoća, utjecaj promjene temperature, provodljivost topline i zvuka, zapaljivost, upijanje vode i sl.) (tabl. 8), mehanička (čvrstoća, modul elastičnosti, pojave deformacije, zamor materijala i sl.) (tabl. 9) i tehnološka svojstva (obradljivost i sl.). Na temelju tih ispitivanja zaključuje se o kvaliteti i upotrebljivosti građevnih materijala. Svojstva svih građevnih materijala moraju odgovarati standardima (v. *Standardizacija*).

Tablica 9
NEKA MEHANIČKA SVOJSTVA GRAĐEVNIH MATERIJALA

Vrsta materijala		Tlačna čvrstoća MPa (10 kpc ^m - ²)	Modul elastičnosti 10 ⁵ MPa (10 ⁶ kpc ^m - ²)
Beton	normalni, MB 100...300	10...30	0,1...0,4
	visoke otpornosti, MB 300...600	30...60	
Čelik		340...420	2,1
Kamen	granit	120...250	—
	bazalt	200...500	
	diorit	150...300	
	vapnenac mramor dolomit	60...300	—
Opeka	puna opeka, MO 100...200	10...20	—
	šuplja i blok-opeka, MO 50...200	5...20	
Drvo	bukva	50...70	0,13
	hrast	50...70	0,13
	smreka	30...45	0,10
	bor	35...50	0,12
Staklo	obično	200...450	0,5...0,8

Osim toga, potrebna svojstva građevnih materijala utvrđena su tehničkim propisima koji obuhvaćaju i uvjete za kvalitetno obavljanje određenih vrsta građevinskih radova (v. *Građevinska regulativa*).

LIT.: V. N. Njegovan, Osnovi kemije. Naučna knjiga, Beograd 1962. — F. Eichler, Bauphysikalische Entwurfslehre, Band 3. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1970. — W. Scholz, Baustoffkenntnis. Werner-Verlag, Düsseldorf 1972. — V. Šilhard, Suvremeno gradnje. Zagreb 1975. — V. Tufegđić, Građevinski materijali I i II. Naučna knjiga, Beograd 1975.

M. Zagorec

GRAFIT, jedna od triju alotropskih modifikacija ugljika. U prirodi se pojavljuje u obliku minerala, koji pored ugljika često sadrži različite primjese kao što su gлина, oksidi nekih metala i sl. Iz amornog se ugljika određenim tehnološkim postupkom, grafitiranjem, proizvodi čitav niz različitih vrsta sintetskog grafita. Zbog svojih izvanrednih svojstava, velike toplinske i električne vodljivosti, otpornosti prema kemikalijama i velikim temperaturnim promjenama, niskog koeficijenta trenja itd., grafit je važan i često nezamjenjiv tehnički materijal u elektrotehnici, kemijskoj tehnologiji, strojarstvu, metalurgiji te nuklearnoj i raketnoj tehnici.

Prva su veća nalazišta grafitne rude otkrivena 1540. u Borrowdaleu u Engleskoj. Literatura tog doba govori o grafitu kao sredstvu za pisanje koje se pokazalo boljim od olova. Isprva je grafit smatran talku srodnim mineralom. Kasnije je svrstavan u grupu željeznih minerala, smatran vrstom škrljavca

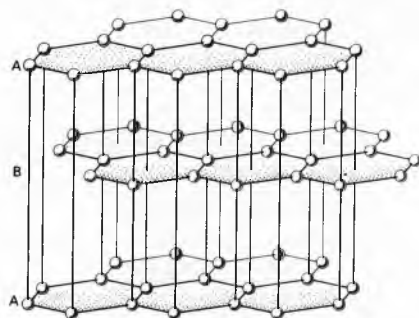
i sjajnikom, dok konačno nije uvršten u metaloide. E. G. Acheson (1900) započeo je industrijsku proizvodnju sintetskog grafita. Iz Amerike se taj proces prenio u Englesku, Francusku i Njemačku, a odatle i u ostale industrijske zemlje, uz veće ili manje tehničke izmjene ili dotjerivanja.

U našoj je zemlji prva Achesonova peč proradila 1950. u Tvornici elektroda u Šibeniku za proizvodnju sintetskog grafita ljuskastog habitusa od antracita. 1957. godine za proizvodnju grafitnih elektroda u istoj tvornici, a 1958. za proizvodnju elektrografitnih blokova za četkice električnih strojeva u Tvornici elektrografitnih proizvoda u Dubrovniku. One rade i danas.

Naziv grafit potječe od grčke riječi γραφειν grafein pisati, jer je njegova prva primjena bila pri proizvodnji neke vrste olovaka.

Struktura grafita. Grafit je stabilna, kristalna forma ugljika. Atomi ugljika raspoređeni su u kristalnoj rešetki grafita tako da se nalaze na uglovima pravilnih šesterokuta. Njihova međusobna udaljenost iznosi 0,142 nm. Mreža takvih kondenziranih šesterokuta tvori ravne, paralelne slojeve, koji su u idealiziranoj strukturi grafita međusobno udaljeni 0,335 nm. Kako svi vezni elektroni ugljika sudjeluju u stvaranju kovalentnih veza između ugljikovih atoma u slojevima, ti se slojevi drže zajedno jedino zahvaljujući slabim van der Waalsovima silama. Energija veze između slojeva iznosi svega nekoliko postotaka energije kojom su vezani ugljikovi atomi u slojevima. Pored toga, način vezivanja ugljikovih atoma u grafitu i karakter takve kemijske veze vrlo je sličan povezivanju atoma u molekulama aromatskih spojeva (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE1, str. 418). Takve strukturne značajke objašnjavaju mnoga karakteristična svojstva grafita.

Grafit kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, ali uz određene uvjete može prijeći u nestabilnu, romboedrijsku modifikaciju. Prostorni je raspored slojeva ugljikovih atoma takav da se polovica od ukupnog broja atoma nekog sloja A nalazi iznad atoma nižeg sloja B, a druga je polovica atoma iznad središta šesterokuta koje čine atomi u nižem sloju. U heksagonskoj modifikaciji slojevi se ponavljaju u nizu ABAB... itd. (sl. 1). U romboedrijskom kristalnom sustavu ne mijenja se ni raspored ugljikovih atoma u sloju ni međusobni razmak slojeva, pa se ne mijenja ni njegova gustoća. Razlika, međutim, postoji samo u međusobnom položaju paralelnih slojeva. Tek se svaki treći sloj nalazi u istom položaju, tj. prvi sloj A zauzima isti položaj prema drugom B, kao što ga drugi zauzima prema trećem C. Četvrti je sloj ugljikovih atoma ponovno u istom položaju kao prvi, te se tako ponavlja niz slojeva u slijedu ABCABC... itd. Romboedrijska je modifikacija nestabilna i zagrijavanjem prelazi u stabilniju heksagonsku modifikaciju, pa se kod sintetskih grafita, koji se proizvode pri visokim temperaturama, nikada ne susreće romboedrijska forma.



Sl. 1. Kristalna struktura grafita (heksagonska modifikacija)

Grafit je polikristalni materijal. Veličina kristalita u sintetskih grafita može iznositi 50...100 nm, a prirodni grafiti mogu imati i veće kristalite.

Opisana kristalna struktura sa svojim strogo određenim razmakom i rasporedom paralelnih i pravilnih slojeva ugljikovih atoma karakteristična je samo za idealan, čist grafit. Realni grafiti, međutim, pokazuju manje ili veće pogreške, defekte u svojoj kristalnoj strukturi. Ti defekti mogu biti dvovrsni. Jednom su to pogreške u međusobnom rasporedu paralelnih slojeva ugljikovih atoma. Zbog vrlo slabih sila između slojeva oni mogu promijeniti svoj položaj te mogu biti u ravnini pomaknuti s obzirom na susjedne slojeve. Tako nastaje nesređena, turbostratska struktura. Druga vrsta nepravilnosti očituje se u savijenosti i valovitosti slojeva. Uzrok toj pojavi je raznolik. Umjesto

pravilnih šesterokuta ugljikovi atomi tvore ponekad četverokute ili osmerokute. Često se u kristalnoj rešetki umjesto ugljikovih atoma nađu strani atomi različitih primjesa, nečistoća ili ta mjesta ostaju prazna. Sve to smanjuje središnjost strukture i njenu kristalnost. Time se ujedno smanjuje i stupanj grafitiranosti, tj. tvar gubi izraziti grafitni karakter. Slojevi se razdvajaju i veza između slojeva postaje još slabija, a kada se slojevi udalje 0,344 nm, grafit potpuno prelazi u amorfni ugljik. Nasuprot tome, povećanjem temperature struktura se središe, poprima kristalni karakter, a tako se povećava i stupanj grafitiranosti. Taj se proces naziva grafitiranjem i predstavlja osnovu za proizvodnju sintetskog grafita.

Prijelazne strukture, u kojima je razmak među slojevima između 0,335 nm (idealni grafit) i 0,344 nm (amorfni ugljik), tvore realne grafite, koji se mogu svrstati u 2 glavna tipa: prirodni grafit, koji se kao mineral pojavljuje u Zemljinoj kori, te sintetski grafit, koji se iz čistih ugljenih sirovina proizvodi grafitiranjem.

Fizička svojstva grafita. Grafit je krutog agregatnog stanja, bez mirisa i ostavlja dojam masnoće pri opipu. Boja mu je sivosrebrena, a vrlo sitne čestice su crne. Zagrijan na visoku temperaturu pod atmosferskim tlakom i bez prisustva zraka, grafit počinje sublimirati i pri tome daje smjesu radikala $C_{1\cdots}C_{18}$ linearne strukture. Pod visokim tlakom ~ 20 MPa (200 at) i na temperaturi od 3700°C tali se u viskoznu polimernu tekućinu, koja se sastoji od linearnih molekula. Latentna mu je toplina taljenja $\sim 4,2 \cdot 10^4 \text{ J g}^{-1}$ (10 kcal g^{-1}). Kada su tlakovi i temperature vrlo visoki, grafit prelazi uz prisustvo katalizatora u sintetski dijamant (v. *Drago kamenje, umjetno*, TE3, str. 393). Zbog slojevite strukture mnoga su fizička svojstva grafita izrazito anizotropna, tj. ovisna su o smjeru s obzirom na položaj slojeva u kristalu.

Prema rendgenskoj difrakcijskoj analizi gustoća idealnog grafita iznosi $2,265 \text{ g cm}^{-3}$. Zbog poroznosti i defekata kristalne rešetke, te zbog primjesa, gustoća je prirodnih grafita rijetko veća od $2,2 \text{ g cm}^{-3}$, a sintetskih grafita od $1,8\cdots 1,9 \text{ g cm}^{-3}$. Piro-litski grafit je izuzetak s gustoćom $2\cdots 2,25 \text{ g cm}^{-3}$.

Grafit je dobar vodič topline. Termička vodljivost grafita smanjuje se porastom temperature i različita je prema položaju slojeva. Na temperaturi od 20°C iznosi u smjeru slojeva $250 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a okomito na slojeve $85 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Specifični toplinski kapacitet pri temperaturi od 20°C iznosi $0,75 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ i raste s temperaturom. Volumni je koeficijent termičke ekspanzije u smjeru paralelnom slojevima neznatan. Međutim, u smjeru okomitom na slojeve taj koeficijent ovisi o čistoći i poroznosti, a kod sintetskih grafita i o vrsti sirovine, te može iznositi i do $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

S obzirom na električnu vodljivost grafit ima u smjeru slojeva metalni, a u smjeru okomitom na slojeve poluvodički karakter, koji se očituje u većem električnom otporu i većem negativnom temperaturnom koeficijentu. Specifični otpor u smjeru slojeva je vrlo malen, a u smjeru okomitom na slojeve iznosi $1 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}$.

Mehanička su svojstva grafita vrlo malo ovisna o stupnju grafitiranosti. Na temperaturi od 20°C tvrdoća na Mohsovoj skali iznosi $0,5\cdots 1,5$. Čvrstoća na tlak iznosi od $20\cdots 80$ MPa ($200\cdots 800 \text{ kpc m}^{-2}$), čvrstoća na savijanje $10\cdots 60$ MPa ($100\cdots 600 \text{ kpc m}^{-2}$), a čvrstoća na vlak ~ 10 MPa (100 kpc m^{-2}). Youngov modul elastičnosti iznosi $\sim 10^{14} \text{ Pa}$, a stlačivost je grafita $3 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Na temperaturama iznad 2000°C počinje plastična deformacija. Pri 2300°C grafit se rastegne prije loma za 7% pod opterećenjem koje iznosi svega 80% graničnog lomnog opterećenja kod sobne temperature.

Kemijska svojstva grafita. Na temperaturi okoline grafit je kemijski vrlo inerten, ali je na visokim temperaturama prilično aktivan. Primjese u grafitu djeluju katalitički na njegovu kemijsku aktivnost. Čisti i gusti grafiti pri tome su manje aktivni od nečistih i poroznih. Grafit reagira s kisikom već na 450°C , s vodikom iznad 1200°C , a s klorom tek na temperaturi električnog luka. Grafit s mnogim elementima, među kojima su volfram, titan, željezo, kalcij i bor, tvori karbide (v. *Bor*, TE2, str. 113). Plemeniti ga metali ne kvase pa se mogu taliti u

grafitnim lončićima. Grafit je osjetljiv na sve oksidanse, a posebno na koncentriranu dušičnu i sumpornu kiselinu. Impregnacija sintetskim smolama smanjuje tu osjetljivost.

DOBIVANJE GRAFITA

Nalazišta i dobivanje prirodnog grafita. Prirodni se grafit pojavljuje kao mineral u praškastom, sitnojuskastom ili krupnojuskastom obliku. Geološka mu je domovina u kristalastim škrljajcima (grafitni škrljajci, kvarciti, gnajsi) te u zrnatim krečnjacima, gdje je nastao metamorfizom iz ugljene tvari. Nalazi se i u nekim granitima i piroksenskim foajitima.

U našoj se zemlji grafit nije razvio u velikim količinama. Negdje je ušao u sastav kristalastih stijena, kao na Pšunju, stvarajući grafitne filite u većim lećama i tanjim prevlakama. Vadio se nekada kod Hambarišta na Pšunju, ali je rad bio ubrzo obustavljen. Ruda iz tog nalazišta sadržavala je oko 55% ugljika. U Brežniku kod Slovenjgradca bio je 1870. otvoren rudnik za vađenje grafita, koji je radio do 1909. Grafita ima i kod Prevalja u blizini Dravograda. Ruda bogata grafitom, oko 88% ugljika, poznata je u serpentinskom masivu na izvoru Tabakovca kod Kraljeva. U kristalastom stijenju kod Vratarnice u Timočkoj krajini nalazi se grafit kao grafitni škrljajac.

Izvan naše zemlje grafit je vrlo rašireni mineral, pa se ponegdje razvio u velikim količinama. Poznata su velika nalazišta u tinčevim škrljajcima (mikašistima) u Čehoslovačkoj (Ponikla, Privlaka). U SSSR grafit se nalazi na više mjesta. U Čeljabinskoj oblasti vadi se ruda sa svega 3...5%, a u Zavaljevskoj oblasti 6...24% grafita. Grafitne rude Noginskog okruga imaju oko 80% grafita. U Engleskoj ima grafita kod Borrowdalea u Cumberlandu. Njemačka su najbogatija nalazišta u Bavarskoj, Poljska u Šleziji, Finska kod Pargasa. Od azijskih su nalazišta najznačajnija ona kod Travancora na Ceylonu i kod Chosana u Koreji. Madagaskarski je grafit posebno cijenjen u proizvodnji grafitnih lonaca za taljenje metala.

Prirodni se grafit dobiva eksploatacijom rudnog ležišta. Komadna se ruda nakon drobljenja (v. *Drobljenje*, TE3, str. 395) podvrgava mokrom mljevenju u kugličnim mlinovima uz dolijevanje kerozina kao flotacijskog agensa. Ruda se melje do veličine čestica koja omogućuje da se jalovina odvoji od grafita i da grafitne čestice isplivaju na površinu. Suspenzija se zatim razrijedi vodom do određene koncentracije i odvodi u flotacijske ćelije. Nakon obogaćenja grafit se ispire vodom, filtrira i suši, a zatim klasira pneumatski ili na sitima. Ponekad se grafit čisti kiselinama, ali mu to povisuje cijenu. Pakira se u plastične ili jutene vreće.

Proizvodnja sintetskog grafita. Sintetski grafit jedan je od produkata proizvodnje industrijskog ugljika. Industrijskim se ugljikom nazivaju proizvodi dobiveni iz sirovina bogatih ugljikom, koji se upotrebljavaju u industriji. Takve ugljene sirovine sadrže 98...99% ugljika s vrlo malo hlapljivih ugljikovodika, sumpora i ostalih primjesa (Si, Ca, Fe, Al, Ti, Mg itd.). To mogu biti različiti koksovi (petrolkoks, smolni koks, rafinirani koksovi kamenog uglja), retortni i drveni ugalj, plamena, plinska i uljna čađa, antracit i sl. Sirovine se u toku preradbe miješaju s vezivima (sintetske smole, katran, furfuralkohol) i različitim sredstvima za poboljšanje svojstava, kao što su sredstva za povećanje ili smanjenje poroznosti, uklanjanje sumpora itd.

Proces proizvodnje sintetskog grafita odvija se na slijedeći način: sirovine se najprije kalciniraju na 1300°C , zatim drobe i melju te mehanički ili pneumatski separiraju u granulometrijske frakcije. Odabrane se frakcije miješaju u određenim omjerima i dodaju im se veziva. Dobivena se masa homogenizira na određenoj temperaturi. Nakon toga se masa može odmah prešati kroz matrice hidrauličkih kontinuiranih preša ili se najprije ohladi, a zatim melje u dezintegratorima i preša u kalupe. Ponovno se kalcinira u komornim ili tunelnim pećima po točno propisanom, često programiranom režimu pečenja do 1300°C . Pečenje slijedi ponekad višestruka impregnacija katranskim i sintetskim smolama.

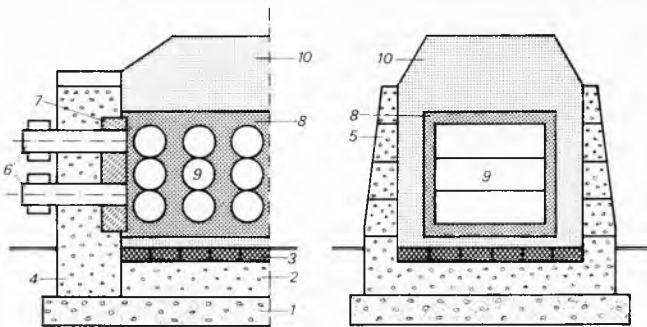
Završni dio čitavog procesa, grafitiranje, jest termička obradba na visokim temperaturama ($2200\cdots 2800^\circ\text{C}$). To se najčešće

provodi u elektrotopnim, Achesonovim pećima. Mnogo rjeđe, kada je potrebno u kratkom vremenu grafitirati manje količine materijala (50...100kg), grafitira se u indukcijskim pećima.

Sintetski grafit dobiven ovim načinom naziva se i elektrografitom. Elektrografit može biti komadni ili praškast. Komadni elektrografit dobiva se grafitiranjem većih, pojedinačnih komada (npr. blokova namijenjenih za elektrode), a praškasti se elektrografit proizvodi od čistog antracita ili petrolkoka grafitiranjem granuliranog materijala. Rafinirani elektrografiti za elektronsku industriju i nuklearne reaktore pročišćavaju se plinovima za vrijeme grafitiranja.

Svojstva sintetskog grafita ovise o sirovinama, dodacima i procesu proizvodnje. Mijenjanjem tih faktora, od kojih je temperatura grafitiranja jedan od najvažnijih, proizvodi se danas čitav niz sintetskih grafita različitih svojstava. Pored elektrografita proizvodi se pirolitski i staklasti grafit, grafitne niti itd.

Grafitiranje. Elektrotopne, Achesonove peći, u kojima se provodi grafitiranje, nisu čvrsto ozidane, već se slažu na podu prilikom svakog grafitiranja. Njihove dimenzije ovise o količini poluproizvoda koje treba podvrgnuti termičkoj obradbi. Duljina je peći od 2...14m, širina od 1,5...4m, a visina je između 2,5...3m.



Sl. 2. Peć za elektrografitiranje. 1 temelj peći, 2 betonsko dno peći, 3 šamotno dno peći, 4 glave peći, 5 bočne stijene peći, 6 elektrode, 7 vodljivi zasipni materijal, 8 jezgra (rezistor), 9 proizvod za grafitaciju, 10 izolacijski zasipni materijal

Peć se sastoji od šamotnog dna, dviju čeonih stijena (glave peći) s grafitnim elektrodama za provođenje struje, te dviju bočnih stijena iz blokova vatrostalnog materijala (beton ili šamotne opeke), koji omogućuje brzo slaganje i rušenje peći (sl. 2).

Peć se priprema i slaže prema redoslijedu koji je točno propisan za određene grafitne proizvode. Na podni se sloj postavljaju okomite limene pregrade da se jezgra (rezistor) s vodljivim, otpornim slojem odijeli od izolacijskog, zasipnog materijala. Tim pregradama odjeljuje se jezgra i od prostora ispred elektroda. Pod peći nasipa se kvarcnim pijeskom i koksom, koji mu poboljšavaju toplinska i izolacijska svojstva. Specifični je otpor tog sloja najčešće oko $6 \cdot 10^{-2} \Omega \text{m}$. Na tu podlogu nasipa se sloj piljevine, koja u toku procesa izgori i olakšava izlazak plinovima nastalim za vrijeme grafitiranja. Nakon toga sipa se jezgra, koja se sastoji od koksnog granulata prilagođenog veličinom zrna dimenzijama poluproizvoda. Poluproizvodi, koje treba grafitirati, slažu se u jezgru pojedinačno ili u paketima, pri čemu razmak između pojedinih komada ili paketa mora biti jedna petina njihove dimenzije. Proizvodi se slažu tako da se pomoću najvišeg sekundarnog napona transformatora može uspostaviti početna struja, kojom se peć počinje zagrijavati. Zbog toga se iznad poluproizvoda obično dodaje sloj vodljivog granulata. Oko jezgre, kojom su zasuti razmaci među predmetima za grafitiranje, nasipa se izolacijska smjesa, koja se sastoji od mljevena koksa, kvarcnog pijeska i drvene piljevine. Peć se konačno obloži vatrostalnim materijalom, a prije puštanja peći u pogon uključuje se ventilacija.

Peći za rafinaciju grafita imaju i dovode za plinove, te uređaje za kaptazu plinovitih produkata te uklanjanje otrovnih plinova i para.

U glavama peći montirane su vodom hladene grafitne elektrode kvadratnog ili kružnog presjeka. O veličini peći i konačnoj struji potrebnoj za grijanje peći ovisi i broj elektroda,

koji može biti od 4...12. Snaga je transformatora, odnosno diodnih ispravljača od 0,5...5MVA, pa i više. Sekundarni se napon za vrijeme procesa kontinuirano regulira regulacijskim transformatorom od 280...30V za veće, a od 110...20V za manje peći.

Proces se grafitiranja vodi tako da se od momenta uključivanja peći i od početne snage postepeno dođe do maksimalne snage kroz određeno vrijeme i po određenom planu zagrijavanja. Porast snage po vremenu propisuje se u skladu s dimenzijama proizvoda.

Trajanje jednog ciklusa grafitiranja (slaganje, grijanje, hlađenje, rušenje) ovisi o dimenzijama peći i o snazi. Za manje peći ciklus traje 3...5 dana, a za veće 12...17 dana. Peći se udružuju u sekcije koje napaja jedan transformator, odnosno transformator s ispravljačem. Ciklusi se mogu donekle i preklapati u okviru raspoložive snage transformatora (istodobno napajanje jedne peći na maksimalnoj i slijedeće peći na minimalnoj snazi), pa se tako postiže veći kapacitet postrojenja. Nakon završenog ciklusa peć se za vrijeme hlađenja postupno demontira, zasipni se materijal pneumatskim putem rekuperira, da bi se ponovnim miješanjem s dodacima osposobio za novo zasipanje peći. Proizvodi se ohlade, očiste i uskladište za dalju strojnu obradu.

Za odsisavanje, skladištenje i ponovnu pripremu zasipnih materijala postoji posebno postrojenje koje se sastoji od silosa, ciklona, filtera, ventilatora, vakuumskih pumpa, miješalica i transportnih uređaja.

Peći se ventiliraju jer za vrijeme grafitiranja nastaju plinovi. To su produkti suhe destilacije drvene piljevine, izgaranja zasipnog materijala (ugljik-monoksid i ugljik-dioksid), reakcije kremenog pijeska s koksom (ugljik-monoksid) i rafinacije klorom i freonom 12 (fozgen i plinoviti fluoridi). Zbog opasnosti od zagađenja okoline plinovi se moraju apsorbirati, a njihovi kondenzati neutralizirati.

Ispitivanje i kontrola grafitnih proizvoda. Kvaliteta grafitnih proizvoda ocjenjuje se ispitivanjem karakterističnih svojstava, tj. mjerenjem gustoće, poroznosti, električnog otpora, čvrstoće na savijanje i tvrdoće (Brinell, Shore). Za proizvode koji se upotrebljavaju u elektroindustriji statistički se utvrđuje odstupanje od srednje vrijednosti navedenih svojstava.

Pri ispitivanju svakog novog proizvoda mjeri se *stupanj grafitiranosti*. Zbog toga se određuje razmak slojeva ugljikovih atoma, što se postiže metodama rentgenske difrakcije (v. *Kristalografija*).

UPOTREBA GRAFITA

Grafit se kao tehnički materijal upotrebljava u različitim granama industrije. Pod grafitom se u industrijskoj primjeni razumijeva i prirodni i sintetski (u prvom redu elektrografit), ukoliko jedna od tih dviju vrsta nije izričito navedena.

Elektroindustrija. Najšire je polje primjene grafita u elektroindustriji. U proizvodnji električnih strojeva, domaćinskih aparata, elektronici i automobilske industriji upotrebljava se grafit raznovrsnih kvaliteta zbog njegovih mnogih pogodnih svojstava. To su u prvom redu izvanredna električna vodljivost, mehanička čvrstoća, otpornost na toplinske udare, električna pražnjenja i proboje. S druge strane, zbog svoje »masnoće« i lakoće pri kalanju grafit ima vrlo nizak koeficijent trenja. Sva ta svojstva čine grafit vrlo povoljnim materijalom za proizvodnju četkica za električne strojeve svih snaga.

I u sinteozanim proizvodima sa srebrom grafit se upotrebljava za kontakte na kliznim prstenovima iz plemenitih metala, što je osobito pogodno kada je napon strujnog kruga malen (mjerni strujni krugovi), a struje ne prelaze 1A (srebarno-grafitne četkice).

Grafit za četkice električnih motora mora biti vrlo čist. Povećanjem količine pepela za svega 1% raste koeficijent trenja za 5...6%, te se zbog toga za četkice upotrebljavaju samo grafiti visoke čistoće (96...99,5% ugljika). Trenje znatno ovisi i o plinovima adsorbiranim na površini grafita. U suhoj se atmosferi trenje povećava, te se četkice brzo troše. To može biti od presudnog utjecaja na rad motora aviona koji lete u

vrlo hladnom prostoru (velike visine, arktičko i antarktičko područje), gdje je količina vlage vrlo mala. Da bi se izbjegla opasnost, takvim se grafitima dodaju određeni visokomolekularni organski spojevi, npr. voskovi, koji smanjuju trenje u takvim radnim okolnostima.

Prirodni se grafit u smjesi s elektrografitom upotrebljava za proizvodnju elektroda za primarne (galvanske) baterije (v. *Baterija*, TE1, str. 687). Grafit povećava električnu vodljivost i kontakt između čestica mangan-dioksida, pa time povećava i potencijal elektroda. Vijek trajanja primarnih baterija znatno se produžuje upotrebom čistog grafita s <0,5% pepela i 0,005% Cu, a štetna je i prisutnost ostalih nečistoća (Pb, Co, Ni, As). U proizvodnji alkalijских akumulatora grafit se upotrebljava kao vodljivi dodatak aktivnom punilu. Prirodni grafit služi i kao dodatak ugljenim sirovinama iz kojih se proizvode elektrode za lučnice, elektrode za žlijebljenje i membrane telefona.

Strojstvo. Strojni elementi iz elektrografita veoma su raznovrsni. Među njima su najvažniji brtveni prstenovi pumpe za vodu i vodnih turbina, brtve za glave parnih valjaka, klizni ležaji u korozivnom mediju i pri povišenim temperaturama, pumpe za lužine i kiseline, krilca i stapni prstenovi kompresora, krilca za Wankelove motore, nosivi transportni valjci u sušionicama za drvo itd. Prirodni se grafit upotrebljava i za samopodmazive ležaje malih električnih strojeva. Tako se rješava važan tehnički problem podmazivanja onih mjesta na koja se mazivo ne može dovoditi izvana zbog dimenzija ležaja.

Takvi se grafitni proizvodi često impregniraju različitim smolama otpornim na kemikalije, bijelim metalom, babbitima, antimonom i fosfatima.

Posebno je područje, u kojem grafit nalazi važnu primjenu, proizvodnja mlaznica za raketne motore, projekte i rakete, gdje se upotrebljavaju gusti elektrografiti, često impregnirani posebnim sredstvima koja služe za hlađenje isparivanjem. Od takvog se grafita traži izrazita vatrostalnost i otpornost na eroziju.

Osim čistih elektrografita za neke od ovih strojarskih elemenata upotrebljavaju se metalografitni sinterovani materijali, pogotovo za veće ležajeve na umjerenim temperaturama, gdje je podmazivanje otežano. Kalupi iz elektrografita služe za izradbu profiliranih staklenih proizvoda (boca, čaša, čepova itd). Slični se kalupi upotrebljavaju za izradbu brusnih ploča iz različitih abraziva (korunda, karborunda, sintetske dijamentne prašine).

Kemijska industrija. Dijelovi aparature za rad s korozivnim tekućinama na povišenim temperaturama (izmjenjivači topline, antikorozivne pumpe, cjevovodi, ventili, filteri itd.) izrađuju se iz impregniranog elektrografita. Oblaganje kemijskih aparatura (autoklava, miješalica i sl.) pločama iz impregniranog elektrografita (durabon, diabon) također je odavno poznato u kemijskoj industriji. U elektrolizi alkalijских klorida štapovi i ploče od impregniranog grafita služe kao anoda (v. *Elektroliza alkalijских klorida*, TE4, str. 408).

Metalurgija. Vrlo mala promjena volumena na visokim temperaturama i otpornost na toplinske udare čine grafit vrlo upotrebljivim tehničkim materijalom u metalurgiji, osobito u proizvodnji željeza i čelika. Na temperaturama koje su uobičajene u metalurgiji grafit se ne tali, zadržava svoju čvrstoću i kemijski je inerten. Ne kvase ga ni rastaljeni metali ni neutralna troska, te grafit služi za oblaganje kalupa i jezgri u lijevaonicama metala. Time se poboljšava kvaliteta odljevaka, smanjuje škart i sprečava lijepljenje pijeska iz kalupa o površinu metala. Obično se sirovi pješćani kalupi i jezgre naprašuju finoizrnatim suhim grafitom. Upotrebljavaju se i premazi koji se sastoje od prirodnog grafita suspendiranog u vodi ili u blagim elektrolitima (Aquadag) uz dodatke za sprečavanje taloženja suspendiranog grafita. Grafitni premaz čini na površini kalupa tanak film, koji štiti niskotaljive sastojke pijeska od direktnog kontakta s rastaljenim metalima. Pri lijevanju obojenih metala pod tlakom u kokile rabe se premazi koloidnog grafita, čiji je promjer čestica < 5 μm.

Grafit se uvelike upotrebljava za izradbu grafitnih lonaca, uljevaka, čepova, poklopaca, rukavaca, injektora, retorti i sličnih vatrostalnih proizvoda. Dodatak prirodnog grafita poboljšava

toplinsku vodljivost proizvoda i otpornost na toplinske udare. Na višim temperaturama grafit reducira metalne okside, sprečava oksidaciju rastaljenih metala i olakšava obnavljanje glazure. Grafitni lonci izrađeni iz grubljuskastih prirodnih grafita na keramičkoj ili ugljenoj bazi uz dodatak silicij-karbida, ferosilicija i vatrostalnog stakla, odolijevaju velikom broju zagrijavanja i taljenja. Grafit se također upotrebljava za izradbu kvalitetnih vatrostalnih obloga. Elektrografitne obloge plićih jamskih, električnih peći za proizvodnju željeza, ložišta visokih peći i parnih kotlova uvelike povećavaju trajnost tih industrijskih postrojenja. U elektrometalurgiji grafit se vrlo mnogo upotrebljava za izradbu grafitnih elektroda.

Primjena grafita u ostalim područjima tehnike. Prva je primjena grafita bila u izradbi olovaka. Ona je to ostala i danas u nešto izmijenjenoj formi. Pored običnih olovaka različitih tvrdoća, u kojima je mina od pečene smjese grafita i glinenih sastojaka, rade se i »kemijske olovke« na bazi grafita. Takav grafit mora biti mek, finoizrnat, dovoljno »mastan«, bez mnogo primjesa (kvarca, željeza itd.).

Prirodni se grafit nadalje upotrebljava kao punilo u bojama i lakovima, gumenim proizvodima, plastičnim masama, u proizvodnji antifrizijskih i grafitno-koloidnih premaza. Primjenjuje se i u proizvodnji bešavnih cijevi, pri izvlačenju žice od tvrdih metala, u proizvodnji katodnih cijevi, za podmazivanje stapova avionskih motora i jako napregnutih kompresora itd. Grafit se dodaje u antifrizijske azbestne brtve za rad na višim temperaturama.

Rafinirane vrste elektrografitnih elektroda služe kao spektrografske elektrode pri emisijskoj i apsorpcijskoj spektralnoj analizi. Čistoća je tu veoma važna, ali je bitan i električni otpor elektroda jer određuje temperaturu električnog luka.

Gusti pročišćeni elektrografitni blokovi služe za grijanje kod proizvodnje monokristala germanija i silicija, kod zonskog taljenja i pročišćavanja monokristala i kod lemljenja tranzistora (pozicioneri).

Rafinirani i specijalno pročišćeni elektrografiti upotrebljavaju se u nuklearnoj tehnici. Takvi grafiti u nuklearnim reaktorima služe kao moderatori i reflektori neutrona (v. *Nuklearni reaktor*).

Upotreba specijalnih vrsta grafita. Pirolitski grafit, koji se dobiva pirolizom niskomolekularnih ugljikovodika, upotrebljava se za oblaganje mjesta koja su osobito izložena eroziji. To posebno dolazi do izražaja u konstrukciji raketnih mlaznica.

Ugljene i grafitne niti proizvedene na bazi sintetskih vlakana (poliakrilonitrilna, polifenilenska, smolna vlakna itd.) i proizvodi od grafitnih tkanina ubrajaju se također u materijale moderne tehnike. Upotrebljavaju se u konstrukciji čamaca, jedrilica, aviona, dijelova mlaznih motora, satelita itd.

Staklasti grafit proizveden karbonizacijom i grafitiranjem na osnovi različitih plastičnih masa, kompaktan je ugljeno-grafitni proizvod, koji je pored upotrebe u tehnici našao primjenu i u medicini. Organizam ga ne odbacuje te se upotrebljava kao materijal za umjetne srčane zaliske, kao podloga za umjetne zube itd.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA GRAFITA

Svjetske su statistike o grafitu dosta neodređene, jer ga najčešće svrstavaju u grupu »Industrijski ugljik i grafit«, pa se brojevi podaci objavljuju sumarno. U SFR Jugoslaviji proizvodilo se 1950. dovoljno praškastog sintetskog grafita za izradbu elektroda. Danas se on u tu svrhu ne upotrebljava, a za druge se potrebe uvozi. U vremenu od 1952. do 1954. uvozilo se oko 1 kt grafita godišnje. Današnji uvoz prikazuju statistike zajedno s uvozom grafitnih elektroda i ostalih sintetskih grafitnih proizvoda, pa nije moguće prosuditi kolika je potrošnja.

Čitava godišnja proizvodnja sintetskog grafita u SFR Jugoslaviji iznosi oko 2 kt, od čega su 1,9 kt proizvodi krupnih dimenzija (grafitne elektrode), a 100 t proizvodi malih dimenzija (elektrografitni blokovi za četkice električnih strojeva, ostali klizni kontakti i elektrografiti za druge industrijske grane).

U svijetu je proizvodnja amorfno ugljika u 1964. iznosila oko 3900 kt, a elektrografitnih proizvoda oko 350 kt (290 kt grafitnih elektroda i 60 kt elektrografita za elektroindustriju,

strojarstvo i kemijsku industriju). U 1976. proizvodnja elektrografita može se procijeniti otprilike na 600 kt.

LIT.: E. Ф. Чалих, Производство электродов, Металлургиздат, Москва, Ленинград 1954. — Proceedings of the first to eleventh carbon conferences, Pergamon Press, Oxford 1956-1974. — А. С. Фиалков, Технология и оборудование электроугольного производства, Госэнергоиздат, Москва, Ленинград 1958. — A. R. Ubbelohde, F. R. S., Graphite and its crystal compounds, University Press, Oxford 1960. — П. С. Липицы, Шетки для электрических машин, Госэнергоиздат, Москва, Ленинград 1961. — Carbon, An International Journal, vol. 1-14, Pergamon Press, Oxford, Paris, New York, Frankfurt 1963-1976. — В. Н. Крылов и Ю. Н. Вилк, Углеродистые материалы, Издательство Химия, Москва, Ленинград 1965. — P. J. Walker, Chemistry and physics of carbons, vol. 4, Editions Marcel Dekker, New York 1968. — C. L. Mantell, Carbon and graphite handbook, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York 1968. — Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Weinheim/Bergstr. 1968. — L. C. P. Blackmann, Modern aspects of graphite technology, Academic Press, Oxford 1970.

M. Kršul

GRAVIMETRIJA, mjerenje Zemljinog gravitacijskog polja, sile teže ili njenog ubrzanja (gravitacije) (v. *Gravitacija*).

Sila teže je rezultanta privlačne sile svih Zemljinih masa i centrifugalne sile. Privlačna sila na jediničnu masu na površini Zemlje (Newtonov zakon gravitacije) jest

$$F = k \frac{M}{R^2}, \quad (1)$$

a centrifugalna sila

$$C = r\omega^2, \quad (2)$$

gdje je k Newtonova konstanta gravitacije, koja iznosi $(6,672 \pm 0,0041) \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}$, M masa Zemlje, R njezin polumjer, r udaljenost od osi rotacije, a ω kutna brzina rotacije Zemlje.

Privlačna sila ima najveću vrijednost na polovima a najmanju na ekvatoru. Centrifugalna je sila najveća na ekvatoru a na polovima jest nula. Često se u primijenjenoj gravimetriji zanemaruje centrifugalna sila C , pa se sila teže izjednačuje sa silom F (1), koja se pojavljuje zbog privlačena mase.

Na privlačnu silu više utječu mase koje se nalaze neposredno ispod Zemljine površine. Kako se mase mijenjaju zbog različite gustoće, mijenja se i sila teže.

POTENCIJAL SILE TEŽE

Općenito razmatranje provodi se bez unaprijed pretpostavljenog oblika Zemlje i razdiobe masa u njoj. Ishodište koordinatnog sustava smješta se u težište Zemlje: aplikata z u os rotacije Zemlje, a koordinata x i y u ravninu ekvatora (sl. 1).

Privlačna sila

$$dF = k \frac{dM}{d^2} \quad (3a)$$

ili nakon integriranja

$$F = k \int_M \frac{dM}{d^2}, \quad (3b)$$

a centrifugalnu silu određuje izraz (2).

Komponente privlačne sile u smjeru koordinatnih osi jesu:

$$\begin{aligned} F_x &= F \cos \alpha = k \int_M \frac{x - x'}{d^3} dM \\ F_y &= F \cos \beta = k \int_M \frac{y - y'}{d^3} dM \\ F_z &= F \cos \gamma = k \int_M \frac{z - z'}{d^3} dM, \end{aligned} \quad (4)$$

a komponente centrifugalne sile:

$$\begin{aligned} C_x &= C \cos \alpha_1 = \omega_x^2 \\ C_y &= C \cos \beta_1 = \omega_y^2 \\ C_z &= C \cos \gamma_1 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

U izrazima (4) α , β , γ su kutovi koje zatvara sila F sa smjerom koordinatnih osi, a u (5) α_1 , β_1 , γ_1 kutovi koje zatvara sila C sa smjerom koordinatnih osi.

Formula (4) sadrži posebnu funkciju koja omogućuje integraciju, i to

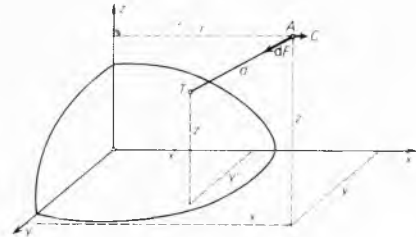
$$V_{(x,y,z)} = k \int_M \frac{dM}{d}. \quad (6)$$

Izrazi (5) mogu se dobiti kao parcijalne derivacije funkcije

$$U_{(x,y,z)} = \frac{\omega^2}{2} (x^2 + y^2). \quad (7)$$

Funkcije $V_{(x,y,z)}$ i $U_{(x,y,z)}$ nazivaju se potencijalnim funkcijama. Prema najjednostavnijoj definiciji, potencijalne funkcije jesu one funkcije čije parcijalne derivacije u određenom smjeru daju komponente sile u tom smjeru. Kako je sila teže rezultanta privlačne i centrifugalne sile, potencijal je sile teže W jednak zbroju potencijala privlačne i potencijala centrifugalne sile

$$W = V + U = k \int_M \frac{dM}{d} + \frac{\omega^2}{2} (x^2 + y^2) \quad (8)$$



Sl. 1. Dio Zemljine plohe. U točki T , s koordinatama x' , y' , z' , na površini Zemlje postoji masa dM ; u točki A , s koordinatama x , y , z , izvan površine Zemlje nalazi se jedinična masa koja rotira zajedno sa Zemljom, r udaljenost A od osi rotacije, d razmak točaka T i A , dF privlačna sila između mase dM i jedinične mase, C centrifugalna sila

Na osnovi izraza (8) mogu se napisati za komponente ubrzanja sile teže

$$\begin{aligned} g_x &= \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} = -F_x + C_x = -k \int_M \frac{x - x'}{d^3} dM + \omega_x^2 \\ g_y &= \frac{\partial W}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial y} = -F_y + C_y = -k \int_M \frac{y - y'}{d^3} dM + \omega_y^2 \\ g_z &= \frac{\partial W}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} = -F_z + C_z = -k \int_M \frac{z - z'}{d^3} dM, \end{aligned} \quad (9)$$

a odatle i drugi diferencijalni kvocijenti potencijala sile teže. To su:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_x}{\partial x} &= \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = W_{xx}, & \frac{\partial g_y}{\partial y} &= \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} = W_{yy}, & \frac{\partial g_z}{\partial z} &= \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} = W_{zz} \\ \frac{\partial g_x}{\partial y} &= \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y} = W_{xy}, & \frac{\partial g_x}{\partial z} &= \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial z} = W_{xz}, & \frac{\partial g_y}{\partial z} &= \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} = W_{yz}. \end{aligned} \quad (10)$$

Ukoliko se pretpostavi linearna promjena ubrzanja sile teže u okolišu neke točke na Zemlji, drugi diferencijalni kvocijenti potencijala sile teže jesu male promjene (varijacije) komponenata ubrzanja sile teže u određenom smjeru pri pomaku za 1 cm. Npr., W_{xx} je promjena komponente g_x u smjeru osi x pri pomaku za 1 cm.

Jedinice ubrzanja sile teže i njenih promjena. Jedinica je ubrzanja ms^{-2} , pa ona vrijedi i za ubrzanje Zemljine teže. Često se, međutim, u gravimetriji upotrebljava jedinica gal (po G. Galileju), koja ima dimenziju cm s^{-2} , pa je $1 \text{ gal} = 10^{-2} \text{ ms}^{-2}$.