

**UTICAJ KOLIČINE MAP-a NA PRITISNU ČVRSTOĆU HEMIJSKI
VEZANIH VATROSTALNIH MATERIJALA**

**THE EFFECT OF THE AMOUNT OF MAP ON THE COMPRESSIVE
STRENGTH OF THE CHEMICALLY BOUNDED REFRACTORY
MATERIALS**

Mr. sc. Nadira Bušatlić, dipl. ing., prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Prof. dr. sc. Mitar Perušić, red. prof.
Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet u Zvorniku
Istočno Sarajevo, BiH

Ključne riječi: fosfatno vezivo, fizičke osobine, kvarcni pijesak, šamot, vatrostalni materijali

REZIME

Posljednjih decenija je jasno izražena proizvodnja hemijski vezanih vatrostalnih materijala. U ovom radu je ispitan uticaj količine 50 % rastvora mono aluminijum fosfata (MAP-a) kao veziva u vatrostalnim betonima. Kao punilo su korišteni kvarcni pijesak i šamot. Istraživanja su pokazala da veza između punila i veziva nije moguća na normalnim temperaturama ako se toj smjesi ne doda akcelerator vezivanja. Kao akcelerator vezivanja u ovom radu korištena je ilitno-kaolinitna glina u maksimalno mogućem iznosu od 32 %. Pripremljeni uzorci su oblika valjka prečnika 50 mm i visine 50 mm. Pripremljeni uzorci su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi, a zatim žareni na temperaturama od 120°C, 800°C i 1000°C u vremenu od 5 sati. Žarenje na 1000°C je produženo u istom vremenskom intervalu za 2, 4 i 6 ciklusa. Žarenim probnim tijelima određene su ključne fizičke veličine na osnovu kojih se može ocijeniti postignuti kvalitet. Određeni su: zapreminska masa, prividna poroznost, pritisna čvrstoća i linearno skupljanje, metodama koje se praktikuju kod kontrole keramičkih proizvoda.

Keywords: phosphate binders, the physical properties, quartz sand, chamotte, refractory materials

ABSTRACT

In recent decades the production of chemically bonded refractory materials has been clearly increased. In this paper was examined the added amount effect of 50% solution of mono aluminum phosphate (MAP) as a binder in refractory concretes. Quartz, sand and chamotte are used as fillers. Research has shown that the bond between the filler and the binder is not possible at normal temperatures if binding accelerator is not added to the mixture. As a binding accelerator in this paper was used illite-kaolinite clay in the maximum possible amount of 32%. Prepared samples are cylindrical with a diameter of 50 mm and 50 mm high. The prepared samples were dried for 24 hours

at room temperature, and then heat treated at temperatures of 120°C, 800°C and 1000° C for a period of 5 hours. Heat treatment at 1000°C is continued in the same time interval of 2, 4 and 6 cycles. Heat treated samples are determined with physical properties in course which it is possible to determine the achieved quality. The following characteristics are examined: density, apparent porosity, compressive strength and shrinkage by methods that are practiced by the control of ceramic products.

Keywords: phosphate binders, the physical properties, quartz sand, chamotte, refractory materials

1. UVOD

Zadnjih decenija je evidentan razvoj proizvodnje hemijski vezanih vatrostralnih materijala. U tom cilju ispituju se vezivna sredstva koja zadovoljavaju zahtjeve vezane kako za proizvodnju vatrostralnih materijala tako i njihov kvalitet. U prvom planu su SiO₂ gel, kao i fosfatni gelovi (mono Al fosfat, Al-Cr fosfat i dr.), te polifosfati alkalnih metala. Da bi vezivanje vatrostralnih masa, koje određuje niz fizičko-hemijskih parametara, bilo kompletno, potrebno je uz vezivo u pripremljenu masu unijeti i akceleratora vezivanja (siliko-fluoridi, alumo-silikati i sl.). Specifične prednosti pri korištenju ovakvih vatrostralnih proizvoda dovele su do značajnog povećanja njihovog udjela u ukupnoj proizvodnji vatrostralnih materijala. Proizvodnjom vatrostralnih proizvoda na bazi fosfatnog vezivanja postižu se određene prednosti u odnosu na klasičnu proizvodnju: ušteda energije i poboljšanja određenih tehničkih osobina. Energetske uštede su naročito izražene kada su u pitanju visoko aluminatni proizvodi za čiju proizvodnju su, umjesto pečenja na temperaturama od 1500-1700 °C, dovoljne i temperature do 900 °C. Od tehničkih prednosti najvažnije su: visoka početna mehanička čvrstoća i šljakostabilnost.

Proizvodnja hemijski vezanih vatrostralnih materijala (betoni i monoliti) podrazumijeva vezivanje vatrostralnih materijala (šamot, kvarcni pijesak, korund, mulit, karborundum i drugi) uz dodatke aditiva: vezive gline i aktivatora vezivanja, sa odgovarajućim vezivom poput fosfata ili silikata (vodeno staklo). Očekuje se da će već na sobnoj temperaturi ili na temperaturi sušenja (120°C) formirani predmet (ili beton) očvrnuti i da će se u određenom vremenskom periodu ostvariti čvrstoće koje će im (u slučaju opeka) omogućiti transport i ugradivost u toplotne agregate bez mehaničke destrukcije. Nakon ugradnje hemijski vezanih opeka u agregat, slijedi njegovo postepeno zagrijavanje pri čemu dolazi do aktiviranja hemijskih procesa između veziva i vatrostralnog materijala u opeci, a samim tim do povećanja čvrstoće opeka do konačnih vrijednosti koje su posljedica potpune transformacije tipa veze; prijelaz iz hemijske u keramičku vezu.

Kada je riječ o početnim čvrstoćama fosfatno vezanih vatrostralnih materijala (kisel, amfoterni i bazični oksidi, alumosilikati, neoksidi – karborundum, grafit i drugi vezani fosfatnim vezivima kao što su: fosfatna kiselina, mono aluminijum fosfat ili aluminijum krom fosfat), odnosno čvrstoćama monolita na sobnoj temperaturi i temperaturi sušenja (120°C) treba reći da se one ostvaruju na dva načina:

- preko vodoničnih veza i polimerizacionih procesa (umrežavanje PO₄³⁻ tetraedara) što omogućava povezivanje zrna bazične vatrostralne mase,
- hemijskom reakcijom između fosfatnog veziva i bazičnog vatrostralnog oksida.

Prvi proces se odvija nezavisno od tipa vatrostralnog oksida, a može se ubrzati dodatkom vezivne gline. Drugi proces je u funkciji vrste oksida sa kojim fosfatno vezivo može hemijski

reagirati pri sobnoj temperaturi ili temperaturi sušenja, ali i ne mora doći do hemijske reakcije u ovim uslovima, odnosno ona se događa ali na povišenim temperaturama. Drugi proces se ubrzava dodatkom aktivatora vezivanja vatrostralnoj masi poput $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO ili AlF_3 u relativno manjem procentu, do 5 %.

2. ISPITIVANJE UTICAJA KOLIČINE MAP-a NA OSOBINE VATROSTALNIH MATERIJALA

U okviru ovih ispitivanja izvršena je priprema fosfatno vezanih vatrostralnih materijala na bazi:

- kvarcnog pijeska i
- šamotnog brašna.

Kao vezivo je korišten 50 % rastvor mono Al fosfata koji je sintetiziran u Laboratoriji za analitičku hemiju, Fakulteta za metalurgiju i materijale u Zenici. U praksi je dokazano da se uspješno vezivanje vatrostralnih materijala sa fosfatima postiže ukoliko se osnovnom vatrostralnom materijalu dodaje vezivna glina. U tom cilju u ovim ispitivanjima korištena je ilitno-kaolinitna glina.

Kvarcni pijesak koji se koristio u ovom ispitivanju je iz ležišta Bukinje, Tuzla. Hemijski sastav kvarcnog pijeska prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav kvarcnog pijeska Bukinje, Tuzla

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
Sadržaj (%)	1,00	95	1,20	0,60	0,20	0,40

Šamot koji je korišten u ovom ispitivanju isporučen je iz Tvornice cementa Kakanj, ima hemijski sastav prikazan u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav šamota

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	SO_3
Sadržaj (%)	3,35	63,55	28,53	1,99	0,50	1,40	0,58	0,10

Glina ležišta Sočkovac, Gračanica, dodavana je vatrostralnom betonu u suhom stanju. Njezin hemijski sastav dat je u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav gline Sočkovac, Gračanica

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	MnO_2
Sadržaj (%)	4,7	71,92	14,12	0,98	1,46	3,70	1,55	1,36

Ispitivanje se vršilo na probnim tijelima oblika valjka ($\phi = 50 \text{ mm}$ i $h = 50 \text{ mm}$), koja su se oblikovala sabijanjem mase u čeličnom kalupu. Probna tijela su pripremljena vezivanjem dobro homogenizirane mješavine zrnatog kvarcnog pijeska ili šamota uz dodatak aktivatora vezivanja ilitno-kaolinitne gline, sa 50 % rastvorom mono Al fosfata.

U tabeli 4. dat je sastav mješavine izražen u masenim dijelovima.

Tabela 1. Sastav ispitivanih vatrostalnih masa

	PGM12	ŠGM12	PGM25	ŠGM25
Glina	32	32	32	32
Kvarcni pijesak	68	/	68	/
Šamotno brašno	/	68	/	68
50 % rastvor mono Al fosfata	12	12	25	25

Granulometrijski sastavi sirovina: glina, kvarcni pijesak i šamotno brašno dati su u tabelama 5., 6. i 7.

Tabela 2. Granulometrijski sastav gline ležišta "Sočkovac" Gračanica

veličina zrna (mm)	2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	0,063
maseni udio (%)	0,5	3,0	16	72	8	0,5

Tabela 3. Granulometrijski sastav kvarcnog pijeska ležišta "Bukinje" Tuzla

veličina zrna (mm)	2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	0,063
maseni udio (%)	45	25	12	10	6	2

Tabela 4. Granulometrijski sastav šamotnog brašna

veličina zrna (mm)	>2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	<0,063
maseni udio (%)	1,0	3,0	21,0	26,5	35	14

Pripremljene su dvije grupe uzoraka: prva, koja predstavlja smjese osnovnog materijala (kvarcni pijesak ili šamotno brašno) i gline (aktivator vezivanja) u masenom omjeru 68:32, uz dodatak 12 masenih djelova veziva (50 % MAP), i druga grupa uzoraka koji su pripremljeni dodavanjem napred definisanim smjesama osnovne komponente i gline, 25 masenih djelova veziva (50 % MAP).

Pripremljena probna tijela sušena su 24 sata na sobnoj temperaturi, a zatim žarena na temperaturama od 120°C, 800°C i 1000°C u vremenu od 5 sati. Žarenje na 1000°C je produženo u istim vremenskom intervalu za 2, 4 i 6 ciklusa.

Tabela 5. Rezultati ispitivanih uzoraka

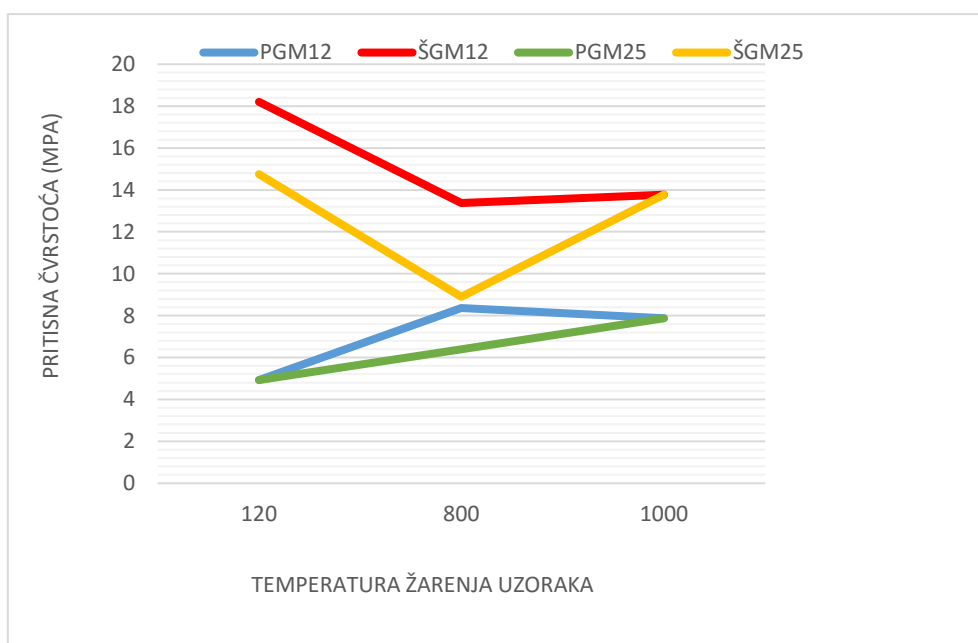
Proba	Temp. žarenja (°C)	Broj ciklusa žarenja	Zapreminska masa (g/cm ³)	Prividna poroznost (%)	Pritisna čvrstoća (MPa)	Linearno skupljanje (%)
PGM12	120	1	1,92	/	4,92	0
	800	1	1,89	19,1	8,36	0
	1000	1	1,84	20,4	7,87	0
	1000	2	1,85	19,4	6,39	0
	1000	4	1,81	20,1	9,84	0
	1000	6	1,83	20,0	7,87	0
ŠGM12	120	1	1,93	/	18,20	0
	800	1	1,88	14,7	13,38	0
	1000	1	1,86	13,5	13,77	0
	1000	2	1,89	13,7	17,71	0
	1000	4	1,87	12,7	11,80	0
	1000	6	1,82	12,8	12,30	0
PGM25	120	1	1,60	/	4,92	0
	800	1	1,04	19,4	6,39	0
	1000	1	1,57	21,6	7,87	0
	1000	2	1,56	21,2	7,38	0
	1000	4	1,55	21,3	6,39	0
	1000	6	1,59	21,4	9,84	0

Nastavak tabele 8.

ŠGM25	120	1	1,87	/	14,75	0
	800	1	1,69	15,2	8,90	0
	1000	1	1,70	13,5	13,77	0
	1000	2	1,69	14,0	9,84	0
	1000	4	1,72	13,5	11,80	0
	1000	6	1,69	14,0	15,73	0

Žarenim probnim tijelima određene su ključne fizičke veličine na osnovu kojih se može ocijeniti postignuti kvalitet. Određeni su: zapreminska masa, prividna poroznost, pritisna čvrstoća i linearno skupljanje, metodama koje se praktikuju kod kontrole keramičkih proizvoda. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 8.

Zavisnost pritisne čvrstoće od temperature jednog ciklusa žarenja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Zavisnosti pritisne čvrstoće od temperature

Iz slike 1. se vidi da kod uzoraka sa šamotom pritisna čvrstoća na temperaturi od 120°C je dosta visoka i iznosi od 15 – 18 MPa, s tim da je pritisna čvrstoća uzorka sa 12 % MAP-a viša od čvrstoće uzorka sa 25 % MAP-a. Na temperaturi od 800 °C pritisna čvrstoća opada kod oba uzorka, zbog prelaza hemijske veze u keramičku, dok na 1000°C pritisna čvrstoća šamotnih uzoraka raste i dostiže vrijednost od 14 MPa.

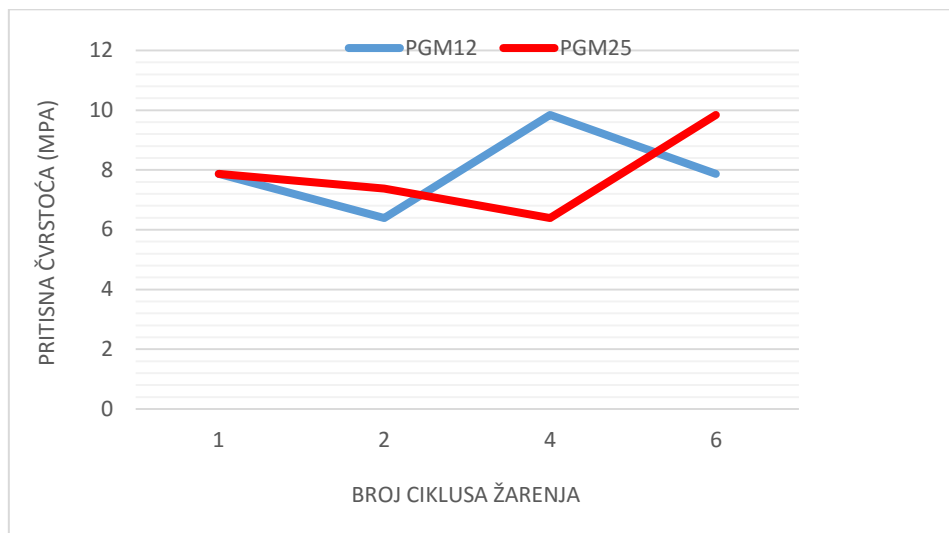
Kod uzoraka sa kvarcnim pijeskom pritisne čvrstoće na temperaturi od 120°C su znatno niže i iznose oko 5 MPa. Na temperaturi od 800°C pritisne čvrstoće se povećavaju i iznose od 6 – 8 MPa, s tim da je viša vrijednost pritisne čvrstoće kod uzorka sa 12 % MAP-a. Na temperaturi od 1000°C pritisne čvrstoće oba uzorka sa kvarcnim pijeskom iznose 8 MPa. Iz navedenog se može zaključiti da bez obzira na količinu MAP-a u uzorku krajnje pritisne čvrstoće pokazuju skoro iste vrijednosti.

Probnim tijelima sa oznakama PGM12 i ŠGM12 određena je termootpornost (Metalurški institut “Kemal Kapetanović”, Zenica). Dobijene su slijedeće vrijednosti:

PGM12 SK 34/35

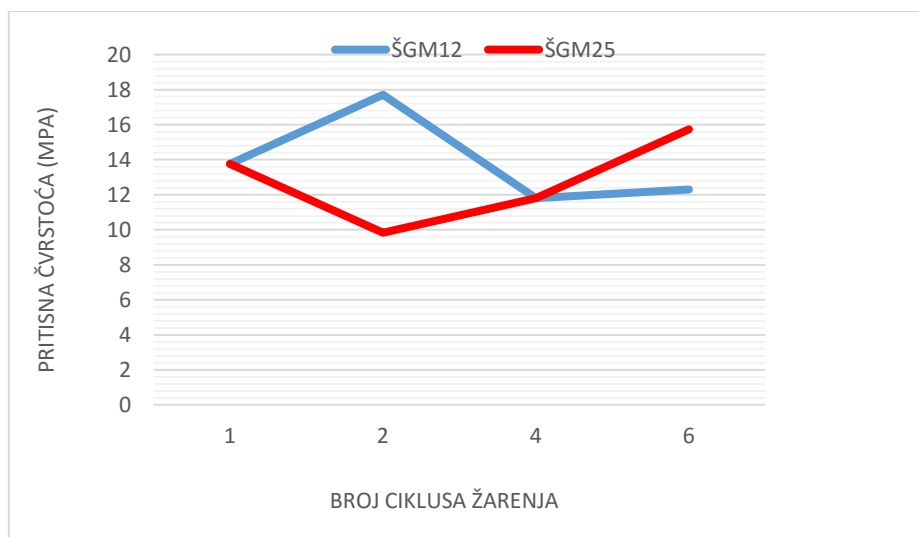
ŠGM12 SK 34/35

Termootpornost ili vatrostalnost od 34/35 SK, odgovara temperaturi od 1750/1780°C. Na osnovu dobijenih rezultata konstruisani su sljedeći dijagrami, na kojima se vidi zavisnost pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja na 1000°C.

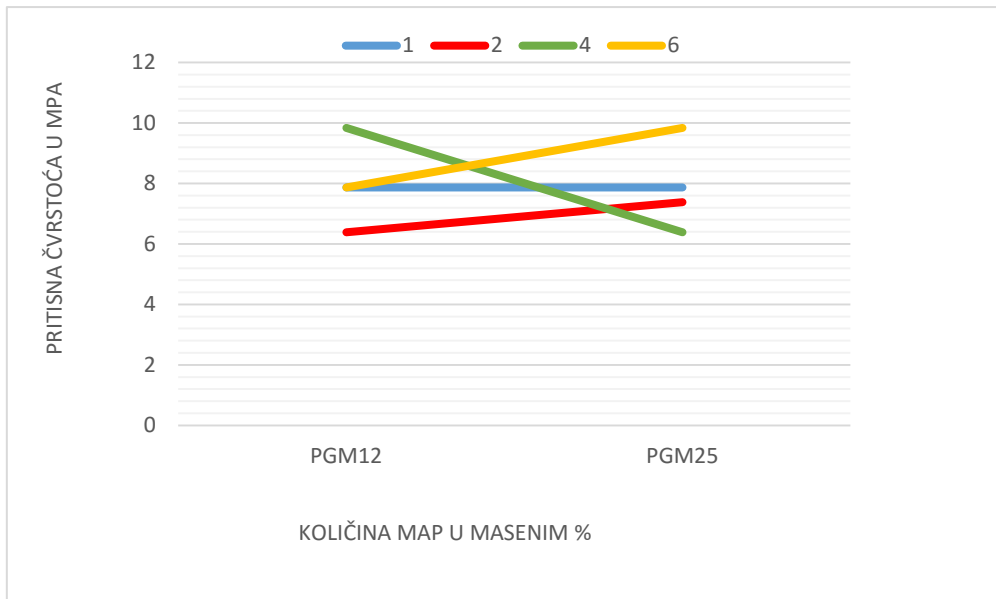


Slika 2. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja uzoraka sa pijeskom, glinom i MAP od 12 i 25 % na 1000°C

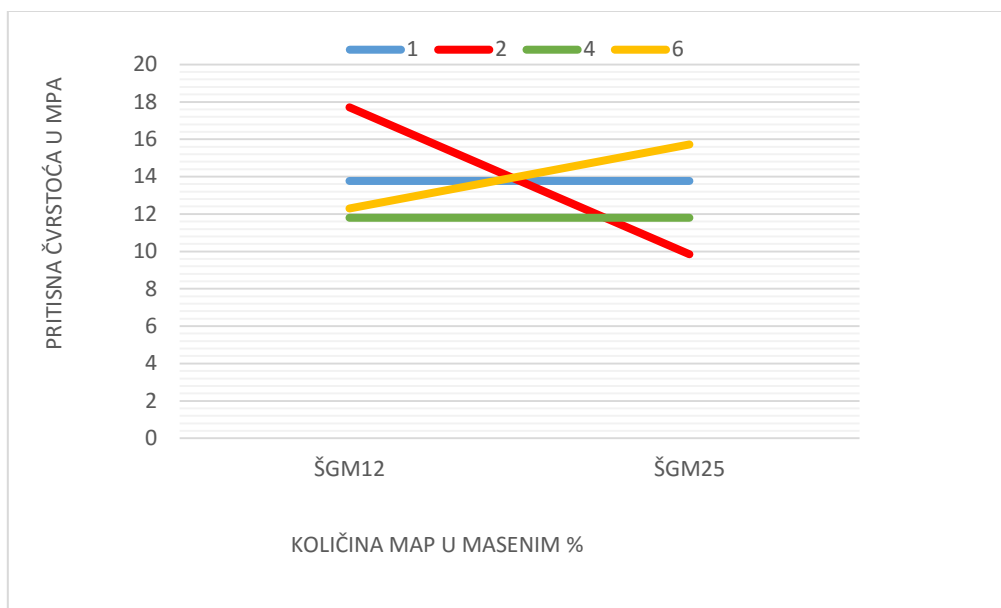
Na slici 2 prikazan je dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja na 1000°C uzoraka sa pijeskom, glinom i MAP-om. Iz dijagrama se vidi da se pritisna čvrstoća uzoraka sa 12 % MAP-a ne mijenja u odnosu na 1 ciklus i poslije 6 ciklusa žarenja. Kod uzoraka sa 25 % MAP-a pritisna čvrstoća se poveća za 2 MPa nakon 6 ciklusa žarenja u odnosu na 1 ciklus žarenja.



Slika 3. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja uzoraka sa šamotom, glinom i MAP od 12 i 25 % na 1000°C



Slika 4. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće i broja ciklusa žarenja uzoraka sa kvarcnim pijeskom od količine MAP u masenim %



Slika 5. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće uzoraka sa šamotom od količine MAP u masenim % i broja ciklusa žarenja

Povećanjem dodatka veziva (50 % rastvor MAP-a) kod obje vatrostalne mase (12 mas. dijelova i 25 mas. dijelova na 100 mas. dijela mase), praktično nema povećanja čvrstoće dobijenih probnih tijela, a to se nije očekivalo. Naravno, ovo saznanje je veoma bitno sa ekonomske tačke gledišta, s obzirom na visoku cijenu fosfatnog veziva. Očigledno je, da je već dodatkom oko 10 % MAP-a na 100 mas. dijelova kvarcne ili šamotne mase, ali uz dodatak aktivatora vezivanja, ilitno-kaolinitna glina, u iznosu od 32 % što odgovara maksimalno mogućoj količini, moguće je dobiti vatrostalne materijale zadovoljavajućih karakteristika.

Uzorci na bazi šamota posjeduju veće početne čvrstoće koje se kreću od 15 do 18 MPa (što je, saglasno literaturi, visoko), u odnosu na tijela na bazi kvarca čije početne čvrstoće iznose od 5 do 6 MPa (vrijednosti koje su očekivane i zadovoljavajuće). Početne čvrstoće, generirane hemijskim vezivanjem vatrostalnih masa, su od izuzetne važnosti. Naime, tzv. sirovi monoliti koji se nakon sušenja ugrađuju u toplotne agregate moraju imati odgovarajuću čvrstoću na pritisak kako bi izdržali naprezanja vezana za transport, habanje i nosivost.

Temperiranjem probnih tijela, prethodno osušenih na sobnoj temperaturi, na temperaturama: 120, 800 i 1000°C, zahvaljujući prelasku hemijske veze u keramičku, povećavaju se čvrstoće probnih tijela. Pri tome, vidljivo je skokovito povećanje čvrstoća probnih tijela na bazi kvarca sa temperaturom, kada se početne čvrstoće sa 5 – 6 MPa na 120°C, povećavaju na oko 10 MPa na 1000°C. Kada je riječ o uzorcima na bazi šamota, dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem temperature, odnosno žarenjem probnih tijela nije došlo do povećanja čvrstoća (kreću se kao i početne oko 15 MPa), što je donekle neočekivano. Interesantno je da prolongiranjem žarenja probnih tijela na maksimalnoj radnoj temperaturi od 1000°C, na nekoliko ciklusa od po 4-6 sati, nije došlo do povećanja čvrstoća tijela izrađenih od obje mase. Očigledno je da temperiranje probnih tijela na 1000°C u trajanju približno 5 sati dovoljno. Pri tome dolazi do potpune transformacije hemijske u keramičku vezu (a samim tim i do postizanja maksimalnih čvrstoća).

Determinirane fizičke veličine “sirovih” i žarenih probnih tijela ukazuju na zaključak da ispitivane vatrostalne mase: kvarcni pijesak i šamot sa dodatkom gline kao aktivatora vezivanja u masenom omjeru 68:32, vezani sa 12 mas. dijelova 50% rastvora MAP-a daju produkte potrebnog kvaliteta s obzirom na namjenu (vatrostalni betoni i blokovi).

Na ovu konstataciju ukazuje i termootpornost obje mase koja iznosi: 34/35 SK ili 1700/1750°C. Treba reći da su bolji rezultati postignuti sa vatrostalnom masom sastava šamot + glina u odnosu na masu kvarc + glina. Probna tijela izrađena od kvarcne mase, vezani sa 12 mas. % MAP-a, pokazuju nešto niže početne čvrstoće (čvrstoće nakon sušenja na 120°C).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Da sa povećanjem dodatka veziva (50 % rastvor MAP-a) ispitivanim vatrostalnim masama: kvarcni pijesak + glina i šamotno brašno + glina, obje vatrostalne mase (12 masenih dijelova i 25 masenih dijelova veziva na 100 dijelova mase sastava: vatrostalni materijal : glina = 68 : 32), praktično nema povećanja čvrstoće dobijenih probnih tijela (što se nije očekivalo!). Ovo saznanje je veoma bitno sa ekonomske tačke gledišta, s obzirom na visoku cijenu fosfatnog veziva. Dakle, dodatkom oko 10 % MAP-a na 100 masenih dijelova kvarcne ili šamotne mase (obavezan dodatak kvarcu ili šamotu je ilitno-kaolinitna glina u iznosu od 32 %, što je maksimalno moguća količina!), moguće je dobiti vatrostalni materijal zadovoljavajućeg kvaliteta.
- Čvrstoće probnih tijela nakon sušenja na 120°C na bazi šamota posjeduju početne čvrstoće koje se kreću od 14,75 do 18,20 MPa, a probna tijela na bazi kvarca 5 MPa (vrijednosti koje su očekivane i zadovoljavajuće). Žarenjem probnih tijela na temperaturama 800°C čvrstoće uzoraka na bazi šamota se blago smanjuju, ali se ponovo na 1000°C povećavaju te iznose oko 14 MPa. Promjene čvrstoće na temperaturama 800 i 1000°C su posljedica prelaska hemijske u keramičku vezu. Što se tiče pritisne čvrstoće uzoraka na bazi kvarcnog pijeska one se na temperaturi od 800°C blago povećavaju, dok na temperaturi od 1000°C iznose 8 MPa.

- Interesantno je da prolongiranjem žarenja probnih tijela na maksimalnoj radnoj temperaturi od 1000 °C, na nekoliko ciklusa u trajanju 5 h, nije došlo do povećanja čvrstoća tijela izrađenih od obje mase. Očigledno je da je žarenje probnih tijela na 1000°C u trajanju od 5 h dovoljno. Pri tome dolazi do potpune transformacije hemijske u keramičku vezu i postizanje maksimalnih čvrstoća.
- Dakle, pripremljene vatrostralne mase od kvarcnog pijeska, odnosno šamota, sa dodatkom gline u masenom omjeru 68 : 32, vezani sa 12 masenih % rastvora MAP-a daju produkte potrebnog kvaliteta s obzirom na namjenu (vatrostralni betoni i blokovi). Na ovu konstataciju, uz postignute čvrstoće, ukazuje i termootpornost obje vatrostralne mase koja iznosi 34/45 SK ili 1750/1780°C.

4. LITERATURA

- [1] Kingery, WM. D.: Phosphate bonding in refractories, S.B. Massachusetts Institute of Technology, 1948.,
- [2] Drljević, S.: Teoretske i tehnološke osnove proizvodnje vatrostralnog materijala, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 1999.,
- [3] Kostić-Gvozdenović Lj., Ninković R.: Neorganska hemijska tehnologija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1997.,
- [4] Volkov-Husović, T.: Ispitivanje vatrostralnih materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2004.,
- [5] Volkov-Husović, T.: Vatrostralni materijali, svojstva i primena, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2007.,
- [6] Chesters, J. H.: Refractories production and properties, The Iron and Steel Institute, London, 1973.,
- [7] Volkov Husovic T., Jancic R., Mitrakovic D.: Using the image analysis program for prediction of thermal stability behavior of refractory specimen, Mater. Sci. Forum, 492/493 (2005), 561–566.,
- [8] Volkov Husovic, T.: Thermal stability testing of refractory specimen. J. Test. Eval. 35 (1) (2006), 1–5.,
- [9] Muravljev M.: Specijalni betoni i malteri – Monografija, Građevinski fakultet, Beograd, 1999.