

ISPITIVANJE MEHANIČKIH OSOBINA FOSFATNO VEZANIH VATROSTALNIH MATERIJALA NA BAZI KVARCNOG PIJESKA

TESTING OF MECHANICAL PROPERTIES PHOSPHATE – BONDING REFRACTORIES BASED ON QUARZ SAND

mr. sc. Nadira Bušatlić
v. prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić
Fakultet za metalurgiju i materijale,
Zenica, Fakultetska 1, B&H

v. prof. dr. sc. Mitar Perušić
Tehnički fakultet Univerziteta u
Istočnom Sarajevu, B&H
Erna Tutić dipl. ing. hem. teh.
Fakultet za metalurgiju i materijale,
Zenica, Fakultetska 1, B&H

REZIME

Ovaj rad se bazira na pripremi fosfatno vezanih vatrostalnih materijala na bazi kvarcnog pijeska i ispitivanju mehaničkih osobina istih. Ispitivani uzorci se svrstavaju u grupu vatrostalnih betona. Za pripremu uzoraka korišten je kvarcni pijesak, kaolin i fosfatno vezivo – monoaluminijum fosfat i to prema slijedećoj recepturi:

- PK10 – 90 % kvarcnog pijeska, 10 % kaolina i 12 % fosfatnog veziva,
- PK20 – 80 % kvarcnog pijeska, 20 % kaolina i 12 % fosfatnog veziva.

Uzorci su dalje termički tretirani na četiri različite temperature, 120°C, 400°C, 800°C i 1200°C. Nakon termičkog tretiranja su vršena ispitivanja mehaničkih osobina i to:

- Promjene dimenzija,
- Pritisna čvrstoća i
- Zapreminska masa.

Ključne riječi: vatrostalni betoni, fosfatno vezivo, mehaničke osobine

ABSTRACT

This paper is based on the preparation of phosphate- bonded refractory materials based on quartz sand and testing of mechanical properties. These samples are defined as refractory concrete. Quartz sand, kaolinite and phosphate binder - monoaluminijum phosphate was used for sample preparation according to the following formulation:

- PK10 – 90 % quartz sand, 10 % kaolinite and 12 % phosphate – bond,
- PK20 – 80 % quartz sand, 20 % kaolinite and 12 % phosphate – bond.

The samples was further heat treated at four different temperatures 120 ° C , 400 ° C , 800 ° C and 1200 ° C. After the thermal treatment it was carried out tests of mechanical properties as follows:

- changes in size
- Compressive strength
- Density

Keywords: refractory concrete, phosphate – bond, mechanical properties

1. UVOD

Pod vatrostralnim materijalima se podrazumijevaju keramički konstrukcioni materijali čija temperatura omekšavanja nije niža od 1580°C [1]. U industrijskim uslovima vatrostralni materijali se koriste za oblaganje zidova, podova svoda i drugih dijelova peći i pomoćnih uređaja. Od vatrostralnih materijala se zahtijeva da pri radnim temperaturama u peći budu dovoljno postojani, da ne mijenjaju zapreminu, da zadrže oblik, pod opterećenjem da zadrže mehaničku čvrstoću i pri visokim temperaturama i da budu otporni protiv hemijskog djelovanja prašine, troske, uloška i gasova [1]. Silikatni vatrostralni materijali sadrže najmanje 93 % silicijum dioksida (SiO_2) i posjeduju relativno visoku vatrostalnost i reaktivnost, kao i dobra mehanička svojstva pri visokim temperaturama [1]. S obzirom na hemijski sastav ova grupa materijala predstavlja izrazito kisele vatrostralne materijale stoga se ne mogu koristiti tamo gdje se nalaze izloženi djelovanju baznih šljaka i prašine. Za silicijum – dioksid (SiO_2) su karakteristične polimorfne transformacije i to u prvoj grupi transformacija dolazi do prelaska jedne modifikacije u drugu istog imena (npr. β -kvarc u α -kvarc). Ova vrsta transformacija se odvija relativno lako, jer se ovi preobražaji manifestuju jedino u izvjesnim pomjeranjima u kristalnoj rešetki i pri tome cjelokupna struktura ne trpi velike promjene kao što je slučaj kod druge vrste transformacije koja se odnosi na prijelaz kvarc \rightarrow tridimit \rightarrow kristobalit. U ovim slučajevima dolazi do potpune rekonstrukcije kristalne rešetke datih minerala i mogu da se ostvare jedino pri visokim temperaturama kada su brzine takvih strukturnih transformacija znatno veće [3].

2. VATROSTALNI BETONI

Vatrostalni betoni su termički neobrađeni kompozitni materijali s vatrostalnošću 1580°C i više. Sastoje se iz vatrostralnog punila, vezivnog sredstva kao dodatka i pora. Vatrostalni betoni očvršćavaju na normalnoj ili povišenoj temperaturi i posjeduju ograničeno svojstvo skupljanja na temperaturi primjene. [1]

Osnovni zahtjev koji se postavlja pred vatrostralne betone je postojanost zapremine. Najopasnija osobina betona koja može dovesti do rušenja je pojava skupljanja. Drugi zahtjev koji se postavlja pred vatrostralne betone je čvrstoća vatrostralnih betona koja se u zavisnosti od temperature mijenja na slijedeći način [1]:

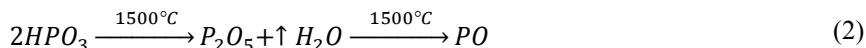
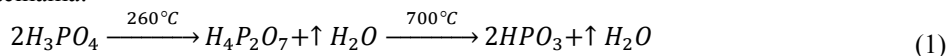
- Kod očvršćavanja koje se odvija na relativno niskim temperaturama, na primjer do 300°C, čvrstoća se povećava
- U intervalu od 300°C – 1000°C koje je u osnovi vezano s dehidracijom veziva, s gubitkom hemijski vezane vode, razara se polimer – kondenzaciona struktura betona, a time se čvrstoća betona smanjuje
- Na temperaturi iznad 1000°C dolazi do sinterovanja, time se čvrstoća betona povećava

Vezivno sredstvo vatrostralnih betona je disperzioni sistem koji se sastoji iz disperzne faze (vatrostalni materijal krupnoće 0,09 mm), i disperzne sredine – hemijska veza, a klasificiraju se u četiri grupe prema karakteru očvršćavanja [1]:

1. Hidraulična veziva – disperzni sistem u kojem je disperzna faza visokoaluminatni, aluminatni, barijumaluminatni, periklasni cement, portland cement i dr. hidraulična veziva, a disperzna sredina je voda.
2. Polimerizaciona i prekrystalizaciona veziva – ortofosforna kiselina i njene soli, rastvori vodenog stakla, organska jedinjenja i dr.
3. Koagulaciona veziva – vatrostalna glina, bentonit i dr.
4. Organske smole, katranske smole, dekstrin i sistemi koji u osnovi svoje strukture imaju aromatsku i kondenziranu aromatsku strukturu sa heksametilentetraaminom.

2.1. Fosfatna veziva

Kao fosfatna vezivna sredstva koriste se fosforna kiselina i njene soli. Praktično značenje imaju tehnička ortofosforna kiselina sa sadržajem minimalno 73 % H_3PO_4 i ekstrakciona kiselina sa sadržajem 45 – 75 % H_3PO_4 i do 15 % različitih primjesa. Kod zagrijavanja ortofosforna kiselina prelazi u piro i metaformu, a zatim prelazi u fosforni oksid prema slijedećim jednačinama:



Fosfati su soli fosforne kiseline u kojima se fosfor nalazi kao peterovalentan (+5). Osnovni strukturni dio u anionima fosfata je tetraedar $[PO_4]^{3-}$ koji obrazuje lanac u formi prstena čineći razgranata polimerna jedinjenja koji se još nazivaju polimetafosfati, polifosfati i ultrafosfati. U industriji vatrostalnih materijala koriste se različiti fosfati koji se u pravilu dodaju agregatu kao vodeni rastvori. U primjeni su monoaluminijum fosfat, amonijum fosfat, AlCr fosfat, polifosfati, itd [1].

Fosfatno vezivanje se postiže pri [2]:

- miješanju fosforne kiseline i silikatnih materijala
- miješanju metalnih oksida i fosforne kiseline
- direktnoj adiciji kiselih fosfata na vatrostalni oksid.

Kingery je ustanovio da prilikom zagrijavanja dolazi do formiranja fosfatne veze, a prilikom zagrijavanja do 300°C pretvara se u amorfnu masu, da bi na 500°C nastao aluminijum metafosfat. Kod zagrijavanja alumofosfatno vezivo gubi vodu, na temperaturi iznad 500°C se sastoji od smjese $Al(PO_3)_3$ i $AlPO_4$. Na temperaturi iznad 1000°C $Al(PO_3)_3$ se razlaže, a izdvojeni P_2O_5 na temperaturi 1300°C prelazi u $AlPO_4$. Na temperaturi iznad 1500°C $AlPO_4$ se razlaže na čvrsti Al_2O_3 i P_2O_5 u plinskom stanju [2].

3. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE MEHANIČKIH OSOBINA

Sirovine za pripremu vatrostalnih betona su kvarcni pijesak, kaolin i monoaluminijum fosfat. Za pripremu uzoraka je korišten „CEN Standardni pijesak, EN 196 – 1“. Kaolin se u ovom eksperimentu koristi kao plastifikator, njegov hemijski sastav je predstavljen tabelom 1. Hemijska analiza kaolina je urađena u Laboratoriji tvornice cementa u Kaknju.

Tabela 1. Hemijski sastav kaolina

Hemijska analiza (%)	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$Na_2O + K_2O$	G.Ž.
Kaolin	16,83	63,82	2,39	1,68	0,40	0,10	2,48	9,99

Priprema uzoraka je vršena na Univerzitetu u Zenici, Fakultetu za metalurgiju i materijale, Laboratoriji za nemetalne materijale pomoću uređaja za sabijanje probe. Pripremljene su dvije različite smjese:

- **PK10** – 90 % kvarcnog pijeska, 10 % kaolina i 12 % fosfatnog veziva,
- **PK20** – 80 % kvarcnog pijeska, 20 % kaolina i 12 % fosfatnog veziva.

Sabijene probe se nakon tri dana termički tretiraju na četiri različite temperature i to 120°C, 400°C, 800°C i 1200°C. Termički tretman sabijenih proba vršen je na Metalurškom institutu „Kemal Kapetanović“ – Univerziteta u Zenici, u Hemijsko-keramičkominaloškome laboratoriju, HKL.

Zagrijavanje peći se vrši prema Jugoslovenskom standardu JUS B.D8.305 i to na slijedeći način:

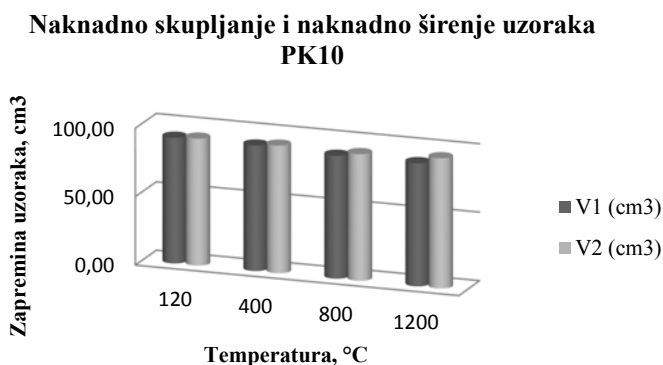
- do 1000°C – 10°C u minuti
- od 1000°C – 5°C u minuti

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Naknadno skupljanje i naknadno širenje

Pod naknadnim širenjem i naknadnim skupljanjem oblikovanih vatrostalnih proizvoda se podrazumijeva promjena zapremine ovih proizvoda koja ostane trajno po zagrijavanju na povišenoj temperaturi i po hlađenju. Naknadno širenje i naknadno skupljanje izražava se u procentima trajnog porasta ili smanjenje zapremine gustog (pečenog) oblikovanog vatrostalnog proizvoda.

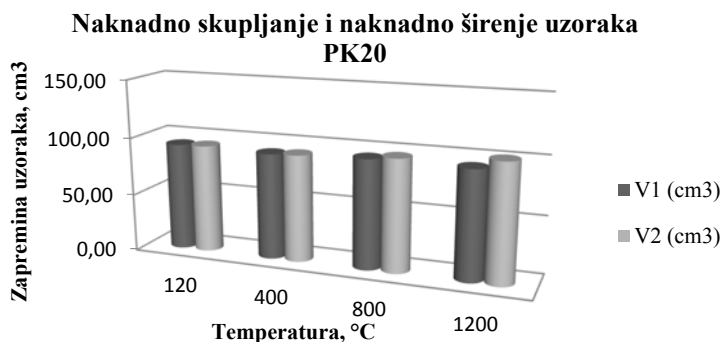
Da bi se odredilo skupljanje odnosno širenje proizvoda, potrebno je mjeriti dimenzije uzoraka prije i nakon termičkog tretmana na tačno određenim mjestima nakon čega se pomoću matematičkih formula računa zapremina uzoraka. Na grafiku su korištene oznake V_1 i V_2 što predstavlja zapreminu uzoraka prije i nakon termičkog tretmana [cm^3], respektivno.



Slika 1. Grafički prikaz promjene zapremine uzoraka PK10 na različitim temperaturama

Na osnovu grafičkog prikaza se može zaključiti da je širenje ispitivanog materijala izraženije na višim temperaturama, što je usko povezano s polimorfnim transformacijama kvarca na određenim temperaturama.

Vrijednost promjene zapremine uzoraka PK10 na 120°C iznosi 0,86 dok na temperaturi od 400°C promjena zapremine iznosi 1,64. Vrijednost promjene zapremine na temperaturi od 800°C dostiže vrijednost od 2,54. Kod uzoraka PK10 promjena zapremine je najizraženija na temperaturi od 1200°C i iznosi 4,99.



Slika 2. Grafički prikaz promjene zapremine uzoraka PK20 na različitim temperaturama

Slične promjene u zapremini se uočavaju i na uzorcima PK20 samo s drugačijim brojčanim vrijednostima. Na temperaturi od 120°C promjena zapremine iznosi 0,46, na temperaturi 400°C

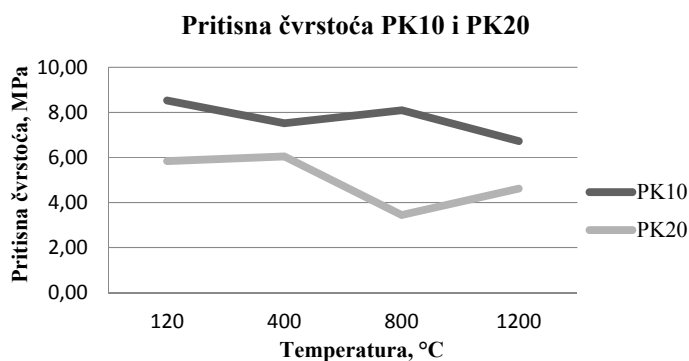
promjena zapremine je 0,78, dok na temperaturi 800°C iznosi 1,96. Uzorci PK20 koji su termički tretirani na temperaturi 1200°C pokazuju najveće širenje i to do brojčane vrijednosti od 8,26. Sve vrijednosti su izražene u cm³.

4.2. Pritisna čvrstoća

Otpornost na pritisak se izražava u N·mm⁻² i ispituje se na probnom tijelu u obliku cilindra, prečnika 50 mm i visine 45 mm. Ispitivanje se vrši na presi, pri sobnoj temperaturi uz linearno povećavanje pritiska od 0,2 N·mm⁻² (JUS B.D8.304) [4].

Uzorci su na pritisnu čvrstoću ispitivani na Metalurškom institutu „Kemal Kapetanović“ – Univerziteta u Zenici na hidrauličnoj presi do 200 kN, proizvođača „Tonindustrie“ Berlin tipa 9230.

Na osnovu dijagrama za pritisnu čvrstoću uzoraka PK10 i PK20 se vidi da je pritisna čvrstoća uzoraka PK10 veća od pritisne čvrstoće uzoraka PK20, što je posljedica manjeg sadržaja kvarcnog pijeska u uzorcima PK20.



Slika 3. Pritisna čvrstoća ispitivanih uzoraka

Uzorak PK10 najveću pritisnu čvrstoću pokazuje na najnižoj temperaturi, od 120°C, dok uzorak PK20 najveću pritisnu čvrstoću pokazuje na temperaturi 400°C. Iz dijagrama se vidi da na temperaturi od 800°C uzorak PK20 pokazuje najmanju pritisnu čvrstoću dok je kod uzorka PK10 na istoj temperaturi pritisna čvrstoća iznad 8 MPa. Ni jedna vrsta uzoraka ne pokazuje značajnu pritisnu čvrstoću na temperaturi od 1200°C, a uzorak PK10 na toj temperaturi ima najmanju pritisnu čvrstoću, manju od 7MPa.

4.3. Zapreminska masa

Zapreminska masa je masa jedinice volumena potpuno zbijenog materijala, bez pora. Najčešća metoda određivanja zapreminske mase jeste metoda piknometra. Zapreminska masa ρ_u se računa prema sljedećoj formuli:

$$\gamma_u = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3)$$

gdje je:

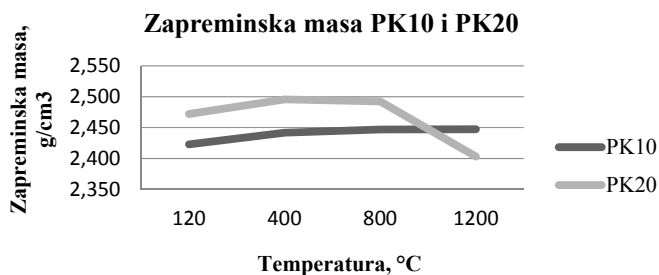
m_1 – masa uzorka, g

m_2 – masa piknometra s vodom i uzorkom, g

m_3 – masa piknometra s destilovanom vodom, g

ρ_{H_2O} – gustoća vode na temperaturi ispitivanja, g·cm⁻³

Na slici 4 je prikazana promjena zapremine mase ispitivanih uzoraka s obzirom na temperaturu termičkog tretiranja. Kod uzoraka PK10 zapreminska masa se s povišenjem temperature povećava dok za uzorke PK20 zapreminska masa naglo opada tretiranjem na 1200°C. Zapreminska masa uzoraka PK10 je manja od zapremine mase uzoraka PK20 na temperaturama do 800°C, ali na temperaturi 1200°C manju zapreminsku masu ima uzorak PK20 i iznosi 2,4 g·cm⁻³.



Slika 4. Promjena zapremine mase ispitivanih uzoraka na određenim temperaturama

5. ZAKLJUČCI

Usljed transformacija kvarca na određenim temperaturama dolazi do širenja materijala. Širenje materijala je izraženije na višim temperaturama, dakle zapremina uzoraka se najviše promijenila na temperaturi od 1200°C.

Fosfatno vezani vatrostalni materijali na bazi kvarcnog pijeska najveću čvrstoću imaju nakon termičkog tretiranja na 120°C. Veću pritisnu čvrstoću imaju uzorci s većim sadržajem kvarcnog pijeska, pri čemu se za pripremu ovih uzoraka koristio CEN Standardni pijesak tačno određene granulacije i sa sadržajem silicijum dioksida većim od 98%.

S obzirom na razlike u vrijednostima teoretske i stvarne zapremine mase ispitivanih uzoraka PK10 i PK20, a koja iznosi približno 0,5 može se zaključiti da su uzorci porozni. Zapreminska masa uzoraka PK20 naglo opada na temperaturi 1200°C, dok se kod uzoraka PK10 zapreminska masa postepeno povećava s povišenjem temperature termičkog tretmana.

Na osnovu provedenih ispitivanja, u konačnici, se može zaključiti da se fosfatno vezani vatrostalni materijali na bazi kvarcnog pijeska mogu koristiti kao vatrostalni betoni, međutim predlaže se i ispitivanje mehaničkih osobina uzoraka nakon ciklusa termičkih tretmana. Nakon niza temperaturnih promjena očekuje se povećanje pritisne čvrstoće usljed polimorfne transformacije SiO₂.

6. LITERATURA

- [1] Drljević, S.: Teoretske i tehnološke osnove proizvodnje vatrostalnog materijala, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 1999.
- [2] Fundamental investigation of phosphate bonding, Georgia institute of technology, School of ceramic engineering Atlanta, Georgia, 1983.
- [3] Kostić-Gvozdenović, L.J., Ninković, R.: Neorganska hemijska tehnologija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1997.
- [4] Volkov-Husović, T.: Ispitivanje vatrostalnih materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2004.