

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO – METALURŠKI FAKULTET

Anja Terzić

UTICAJ MIKROSTRUKTURE NA SVOJSTVA
VATROSTALNIH BETONA

- Doktorska disertacija-

Beograd, 2009

Uticaj mikrostrukture na svojstva vatrostalnih betona

- Doktorska disertacija-

kandidat: Anja Terzić

Mentor:

dr Rada Petrović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta

Članovi komisije:

dr Đorđe Janačković, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta

dr Tatjana Volkov - Husović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta

dr Snežana Marinković, vanredni profesor Građevinskog fakulteta

dr Dragica Jevtić, redovni profesor Građevinskog fakulteta

datum odbrane: 27.10.2009

Ova doktorska disertacija je urađena u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, kao deo projekta 19012: "Razvoj nove generacije konstrukcionih materijala za visokotemperaturnu primenu" finansiranog od strane Ministarstva nauke Republike Srbije. Jedan deo ispitivanja urađen je kao deo projekta 16004: "Istraživanje savremenih betonskih kompozitana bazi domaćih sirovina sa posebnim osvrtom na mogućnost primene betona sa recikliranim agregatom u betonskim konstrukcijama", pod rukovodstvom Građevinskog fakulteta, Beograd, a finansiranog od strane Ministarstva nauke Republike Srbije.

Zahvaljujem se na pomoći mentoru dr. Radi Petrović, vanrednom profesoru, pod čijim je rukovodstvom ova teza urađena. Zahvalnost dugujem i članovima komisije dr. Tatjani Volkov-Husović, vanrednom profesoru na svesrdnoj pomoći tokom izrade teze, dr. Đorđu Janačkoviću, redovnom profesoru, kao i dr. Dragici Jevtić, redovnom profesoru i dr. Snežani Marinković, vanrednom profesoru na korisnim sugestijama, ali i na obimnom i sveobuhvatnom znanju pruženom tokom osnovnih studija.

Takođe se zahvaljujem institucijama i kolegama bez čije pomoći ispitivanja ne bi bila sprovedena do kraja: Fabrika "Šamot" Arandjelovac, SANU, Institut IMS, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd i Građevinski fakultet, Beograd.

Anja Terzić

IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja mikrostrukture na svojstva vatrostralnih betona projektovanih na bazi sintetičkih agregata (elektro-topljenog korunda i kalcinisanog boksita), visoko-aluminatnog cementa i aditiva. Osnovni cilj istraživanja je utvrđivanje zavisnost između mikrostrukture i najvažnijih fizičkih, termo-mehaničkih i termičkih svojstava i parametara procesa sinterovanja vatrostralnih betona, jer u literaturi postoji mali broj podataka o uticaju mikrostrukture na svojstva vatrostralnih betona koji kao agregate sadrže boksit i korund.

Proučavane su dve serije vatrostralnih betona, jedne sa korundom kao agregatom, a druge sa boksitom kao agregatom i šamotom kao puniocem, pri čemu je sastav u oba slučaja modifikovan dodatkom silika praha i hemijskog aditiva. U cilju ispitivanja promena koje se odigravaju pri visoko-temperaturnoj primeni betona, očvrslili uzorci su termički tretirani na: 110, 300, 800, 1000, 1300 i 1500 °C i određena su fizička svojstva: zapreminska masa, upijanje vode, prividna poroznost, čvrstoća pri pritisku i savijanju. Za određivanje oblika, veličine i raspodele veličine pora u strukturi betona korišćena je analiza slike pomoću programa Image Pro Plus. Takođe je primenjena nedestruktivna metoda ispitivanja, metoda brzine ultrazvuka, radi utvrđivanja zavisnosti pritiskne čvrstoće i poroznosti betona od temperature termičkog tretmana. Termička i termo-mehanička svojstva, vatrostalnost i temperature omekšavanja određene su na obe serije betona. Mehanizam i brzina sinterovanja proučavane su u toku određivanja tečenja (*creep-a*) vatrostralnih betona. Metodom rendgenske difrakcione analize određen je fazni sastav betona termički tretiranih na različitim temperaturama, a metodom skenirajuće elektronske mikroskopije analizirani su detalji mikrostrukture uzoraka betona sušenih na 110 °C i sinterovanih na 1000 i 1500 °C. Energetskom disperzionom analizom u odabranim tačkama pripremljenih uzoraka analiziran je i određen hemijski sastav na zrnu agregata i u cementnoj matrici.

Rezultati ispitivanja su pokazali da boksitni i korundni betoni svojim svojstvima i performansama zadovoljavaju zahteve industrijske primene i ugradnje u konstruktivne elemente metalurških agregata programiranih za rad na izuzetno visokim temperaturama. Korundni betoni imaju bolja svojstva od boksitnih betona. Svojstva obe serije betona su poboljšana primenom aditiva *Litopix* i silika praha. Dodatak silika praha je uticao na smanjenje vodo-cementnog faktora, omogućio je efikasnije pakovanje čestica polaznih komponenata na sobnoj temperaturi i formiranje mulita na temperaturama primene, doprineo smanjenju poroznosti, povećanju pritiskne i savojne čvrstoće za obe serije betona. Kod boksitnih betona silika prah je doprineo povećanju vatrostalnosti i vatrostalnosti pod pritiskom (*T_a* i *T_e*). Formiranjem "lančastih" tvorevina hemijski dodatak *Litopix* je omogućio stabilizaciju strukture betona, čime je sprečeno pogoršanje mehaničkih svojstava betona i značajno povećanje poroznosti. Korundni beton sa dodatkom silika praha je pokazao najbolja termo-mehanička, mehanička i termička svojstva od svih ispitivanih betona.

Ova doktorska disertacija predstavlja doprinos proučavanju fenomena vezanih za proces obrazovanja mikrostrukture i faznog sastava i njihovog uticaja na svojstva vatrostralnih betona u zavisnosti od temperature. Potvrđeno je da su svojstva vatrostralnih betona direktno određena karakteristikama mikrostrukture. Pritisna i savojna čvrstoća su zavisne od poroznosti, veličine pora, vodo-cementnog faktora, zapreminske mase, čvrstoće agregata, poroznosti u tranzitnoj zoni cementna matrica - agregat, prisustva zatvorenih pora, oblika zrna agregata, hemijskog sastava komponenata i faza koje se javljaju u toku termičkog tretmana. Vatrostalnost i vatrostalnost pod pritiskom su takođe funkcija poroznosti, mineraloškog sastava komponenata i količine i vrste upotrebljenog veziva. Tečenje je funkcija poroznosti i

vatrostalnosti komponenata. Na temperaturama iznad 1300 °C poroznost se u maloju meri smanjuje, a mehaničke karakteristike se poboljšavaju, što ukazuje na početak procesa sinterovanja. Sekundarna faza *creep*-a se pokazala kao uspešna aproksimacija izoternskog procesa sinterovanja pod pritiskom. Rezultatima dobijenim metodom ispitivanja *creep*-a određeni su parametri sinterovanja: brzina sinterovanja, energija aktivacije i mehanizam procesa sinterovanja na različitim temperaturama.

Metoda brzine ultrazvuka se nije pokazala uspešnom u opisivanju promene poroznosti i pritisne čvrstoće sa temperaturom termičkog tretmana, ali je zaključeno da se ova metoda može koristiti pri proveru rezultata dobijenih destruktivnim metodama i pri lociranju oštećenja u betonu *in-situ*. Analiza mikrostrukture skenirajućom elektronskom mikroskopijom, energetsom dispezionom analizom i rendgenskom difrakcijom je potvrdila rezultate o uticaju mikrostrukture, odnosno oblika zrna, veličine pora, prisustva pora u tranzitnoj zoni zrnmatrica, prisustva mulita na visokim temperaturama i dr. na svojstva vatrostalnih betona. *Image Pro Plus* metoda za analizu slike je potvrdila rezultate dobijene standardom laboratorijskom metodom ispitivanja poroznosti.

Ispitivanja u ovoj disertaciji su pokazala da se pravilnim odabirom agregata i aditiva i odgovarajućim dizajnom betonske mešavine mogu postići dobre performanse betona i sa tradicionalnim agregatima (boksit, korund), za razliku od skupih sintetičkih agregata (mulit, spinel, silicijum-karbid, itd.), koji su uglavnom zastupljeni u vatrostalnim betonima ispitivanim u dostupnoj literaturi

ABSTRACT

This dissertation is concerned with investigation of influence of microstructure on refractory concrete properties. Refractory concretes were designed on basis of following components: synthetic aggregates - corundum and bauxite, high-aluminate cement and admixtures. Main goal of the investigation is to find correlation between microstructure and the most important concrete properties such are: physical, mechanical, thermo-mechanical properties and parameters of sintering process. There is insignificant number of papers in accessible literature that are concerned with theme of effect which microstructure has on corundum and bauxite based refractory concretes.

Two groups of refractory concretes were investigated: first group contained corundum as aggregate and second group contained bauxite as aggregate and chamotte as filler. Concrete design was modified with admixtures: Litopix and silica fume. Hardened concrete specimens were thermally treated at following temperatures: 110, 300, 800, 1000, 1300 and 1500 °C. Afterwards, following properties were determined: bulk density, water absorption, apparent porosity, mechanical compressive and flexural strengths. Image Pro Plus program for image analysis was applied for determination of size and number of pores within concrete structure. Non-destructive investigation method (Ultrasonic Pulse Velocity technique) was used for determination of correlation between compressive strength and temperature, and also porosity and temperature. Refractoriness and refractoriness under load were investigated for both groups of concrete. Mechanism of sintering and rate of sintering process were investigated during secondary state creep. Phase composition of refractory concretes was investigated using XRD. Micro-structural changes on following temperatures: 110, 1000 and 1500 °C were followed on SEM micro-photographs. Chemical composition of grains and cement matrix was determined with EDS.

Investigation results showed that both corundum and bauxite based concrete can be used as lining of metallurgical plants, as well as other plants operating at high temperature. Corundum based concretes showed better properties than bauxite concretes. Properties of both groups of concrete were improved with application of admixtures. Silica fume decreased water-cement factor, improved "packing" of componential grains and enabled mullite formation at 1500 °C. Silica fume, also, decreased porosity and increased mechanical flexural and compressive strength of both bauxite and corundum concretes. In case of bauxite concretes, silica fume increased refractoriness and refractoriness under load. Litopix stabilized concrete structure by which degradation of mechanical properties was prevented. Corundum concrete with silica fume as admixture showed highest thermo-mechanical, mechanical and thermal properties.

This dissertation represents contribution in global investigation of phenomena of micro-structural formation and its influence on properties and performances of concrete subjected to high temperature. It is confirmed that properties of refractory concretes are directly correlated to micro-structural characteristics: mechanical compressive and flexural strength are correlated with apparent porosity, size of pores, water-cement factor, bulk density, aggregate hardness, porosity of transition zone cement-aggregate, grain shape, chemical and phase composition, etc. Refractoriness and refractoriness under load are correlated with porosity, chemical composition of components and quantity and type of bonding agent. At temperatures above 1300 °C porosity started decreasing and mechanical properties started increasing, which indicated that sintering process occurred within structure of investigated concretes. Secondary state creep was successfully used as approximation of isostatic sintering under load. Results obtained during secondary state creep investigation

were used in determination of rate of sintering, activation energy and mechanism of sintering process.

Ultrasonic pulse velocity technique was not the right choice for description of correlation of mechanical properties/porosity and temperature. However this method is useful for *in-situ* determination of defects occurring within concrete elements in plants. SEM, EDS and XRD confirmed assumption about influence of microstructure on concrete properties: grain shape, pore size, presence of pores in transition zone, presence of mullite at high temperatures, etc. Image Pro Plus method successfully confirmed results obtained by standard laboratory method for investigation of porosity. Thus, conclusion is that Image Pro Plus method can be used in investigation of concrete microstructure.

Investigations in this dissertation confirmed assumption that the right choice of aggregates, admixtures and appropriate concrete mix-design can "shape" supreme performances of refractory concrete, even with classic components such are corundum and bauxite.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. SASTAV, STRUKTURA I PRIMENA VATROSTALNIH BETONA.....	3
2.1. Vatrostalni betoni kao vrsta vatrostalnih materijala	3
2.1.1. Vatrostalni materijali.....	3
2.1.2. Podela vatrostalnih materijala.....	3
2.1.3. Sastav i struktura vatrostalnih materijala.....	6
2.1.4. Definicija vatrostalnih betona.....	6
2.2. Sastav vatrostalnih betona.....	7
2.2.1. Vatrostalni agregati i punici.....	7
2.2.1.1. Šamot.....	8
2.2.1.2. Korund.....	8
2.2.1.3. Boksit.....	9
2.2.2. Veziva.....	9
2.2.2.1. Fosfatna veziva.....	10
2.2.2.2. Sulfatno-hloridna veziva.....	10
2.2.2.3. Organska veziva.....	11
2.2.2.4. Hidraulična veziva.....	11
2.2.2.5. Silikatna veziva.....	14
2.2.3. Aditivi.....	15
2.2.3.1. Mineralni aditiv silika prah.....	15
2.2.3.2. Hemijski aditiv <i>Litopix P-56</i>	16
2.3. Teorijski principi projektovanja sastava betonske mešavine i tehnologija proizvodnje vatrostalnih betona.....	16
2.3.1. Priprema betonske mešavine	17
2.3.2. Ugradnja i nega betonske mešavine.....	18
2.3.3. Termički tretman vatrostalnih betona.....	20
2.3.4. Sinterovanje vatrostalnih betona.....	20
2.3.4.1. Stadijumi sinterovanja.....	20
2.3.4.2. Mehanizmi sinterovanja.....	21
2.3.4.3. Promena dimenzija pora i zrna u toku sinterovanja.....	22
2.3.4.4. Kinetika sinterovanja.....	23
2.4. Sličnosti i razlike vatrostalnih i građevinskih betona.....	25
2.5. Primena vatrostalnih betona.....	26
3. SVOJSTVA VATROSTALNIH BETONA I METODE ODREĐIVANJA.....	29
3.1. Makrostruktura i mikrostruktura vatrostalnih betona kao kompozitnih materijala.....	29
3.1.1. Poroznost.....	29
3.1.2. Propustljivost gasova.....	31
3.1.3. Specifična površina.....	31
3.1.4. Instrumentalne metode za ispitivanje mikrostrukture vatrostalnih betona.....	32
3.1.5. Metoda analize slike za određivanje veličine i učešća pora i primesa u vatrostalnom betonu.....	33

3.2. Mehanička i termo-mehanička svojstva vatrostralnih betona.....	34
3.2.1. Čvrstoća pri pritisku vatrostralnih betona.....	34
3.2.2. Čvrstoća pri savijanju i pri istezanju vatrostralnih betona.....	38
3.2.3. Krtost vatrostralnih betona.....	38
3.2.4. Temperatura deformacije vatrostralnih betona pod pritiskom.....	39
3.2.5. Trajna statička deformacija vatrostralnog betona – tečenje (<i>creep</i>).....	40
3.2.6. Određivanje modula elastičnosti i Poasonovog koeficijenta nedestruktivnom metodom ultrazvuka.....	43
3.3. Termo-fizička svojstva vatrostralnih betona.....	44
3.3.1. Linearni koeficijent termičkog širenja.....	44
3.3.2. Provodljivost toplote.....	45
3.3.3. Vatrostalnost.....	47
3.3.4. Postojanost zapremine na visokim temperaturama.....	47
3.3.5. Termostabilnost.....	48
3.3.6. Zamor materijala.....	49
3.3.7. Termičko starenje.....	49
3.4. Hemijska otpornost vatrostralnih betona.....	50
4. DOSTIGNUĆA I TENDENCIJE U OBLASTI ISPITIVANJA I PROJEKTOVANJA VATROSTALNIH BETONA.....	51
5. EKSPERIMENTALNI DIZAJN.....	57
6. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA.....	59
6.1. Sastav ispitivanih vatrostralnih betona.....	59
6.2. Vrste i karakteristike polaznih komponenata za spravljanje betonskih mešavina.....	60
6.2.1. Vrste polaznih komponenata.....	60
6.2.2. Karakterizacija polaznih komponenata.....	60
6.3. Postupak pripreme vatrostralnih betona.....	61
6.4. Ispitivanje svojstava vatrostralnih betona.....	62
6.4.1. Svojstva sveže betonske mešavine.....	62
6.4.2. Hemijska i diferencijalno-termijska analiza očvrsljih betona.....	63
6.4.3. Zapreminska masa i poroznost očvrsljih i termički tretiranih vatrostralnih betona.....	63
6.4.4. Mehanička svojstva vatrostralnih betona.....	64
6.4.5. Termička i termo-mehanička svojstva vatrostralnih betona.....	66
6.4.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija i rendgenska analiza vatrostralnih betona.....	69
7. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA I DISKUSIJA.....	70
7.1. Karakterizacija polaznih komponenata.....	70
7.1.1. Karakterizacija kalcijum-aluminatnog cementa.....	70
7.1.2. Karakterizacija boksita.....	73
7.1.3. Karakterizacija šamotnog brašna.....	74
7.1.4. Karakterizacija korunda.....	75

7.1.5. Karakterizacija silika praha.....	76
7.1.6. Karakterizacija hemijskog aditiva – <i>Litopix P-56</i>	76
7.2. Svojstva sveže betonske mešavine	77
7.3. Hemijska i diferencijalno-termijska analiza vatrostralnih betona.....	78
7.4. Zapreminska masa vatrostralnih betona.....	80
7.5. Upijanje vode vatrostralnih betona.....	82
7.6. Poroznost vatrostralnih betona.....	84
7.7. Čvrstoća pri pritisku vatrostralnih betona.....	94
7.8. Čvrstoća pri savijanju vatrostralnih betona.....	99
7.9. Nedestruktivne metode ispitivanja vatrostralnog betona: metoda brzine ultrazvuka.....	101
7.10. Vatrostalnost ispitivanih betona.....	107
7.11. Temperatura deformacije vatrostralnih betona pod pritiskom, <i>T_a</i> i <i>T_e</i>	108
7.12. Termomikroskopska analiza.....	108
7.13. <i>Creep</i> (tečenje) vatrostralnih betona.....	110
7.13.1 Kvantitativno formulisanje mehanizma procesa sinterovanja u toku sekundarne faze <i>creep</i> -a.....	112
7.14. Analiza uzoraka vatrostralnih betona skeniranih elektronskim mikroskopom i EDS analiza.....	115
7.15. Ispitivanje faznog sastava vatrostralnih betona	123
8. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA.....	129
9. ZAKLJUČAK.....	133
10. PRILOG.....	134
10.1. SEM snimci i EDS analiza betona K2, K3, B2 i B3 termički tretiranih na 110, 1000 i 1500 °C.....	134
10.2 EDS analiza betona K i B termički tretiranih na 110, 1000 i 1500 °C.....	146
11. OZNAKE VELIČINA UPOTREBLJENIH U DISERTACIJI	149
12. LITERATURA.....	151

1. UVOD

Vatrostalni materijali su keramički konstrukcioni materijali koji se danas primenjuju u brojnim industrijskim oblastima: industriji keramike, stakla, cementa, obojenih metala, gvožđa, itd. U razvijenim zemljama se 45 – 60 % proizvedenog vatrostalnog materijala troši u crnoj metalurgiji, 15 – 20 % u termocentralama, koksarama i plinskim postrojenjima, a ostatak u obojenoj metalurgiji, industriji stakla i cementa.

Prvi podatci o upotrebi vatrostalnih materijala datiraju iz davnina, od trenutka kada je čovek počeo da proizvodi i koristi metal. Proizvodnja metala je tada bila ograničena i određena poznavanjem materijala koji imaju svojstvo postojanosti na visokim temperaturama. Prva poznata primena vatrostalnih materijala bila je za ozide „okna“ koja su služila za topljenje metala ili onoga što se danas smatra pretečom šahtnih peći.

Vatrostalne obloge za termičke agregate dugo su izrađivane od prethodno oblikovanih i prethodno pečenih opeka relativno malih dimenzija. Od početka prošlog veka počinju da se primenjuju *in-situ* neoblikovani proizvodi: malteri, samougrađujući betoni, torkret betoni, smeše za reparacije i slične površinske tretmane. Razvoj i primena vatrostalnih betona sledila je sličan pravac koji su imali i betoni u građevinarstvu: tradicionalne opeke u konstrukcijama se zamenjuju betonskim blokovima velikih dimenzija. Vatrostalni beton se primenjuje u vidu prefabrikovanih jedinica ili *in situ* betoniranjem kompletnih zidova, podnožja ili ognjišta industrijskih peći. Ovakav razvoj je bio logičan jer je nudio napredak u odnosu na konvencionalne konstrukcije obloga sa aspekta ekonomske racionalizacije i uvećane produktivnosti proizvodnje u metalurškim agregatima.

Vatrostalni betoni, kao podvrsta vatrostalnih materijala, u svetu se proučavaju i primenjuju već dugi niz godina. U našoj zemlji se, međutim, malo radilo na razvoju i unapređenju neoblikovanih vatrostalnih materijala, u prvom redu vatrostalnog betona. Vatrostalni beton nudi brojne prednosti u poređenju sa oblikovanim materijalima: bolja termo-mehanička svojstva, veća otpornost na uticaj agresivne sredine, manja toplotna provodljivost, kao i brža ugradnja. Upravo iz tih razloga, predmet ove doktorske disertacije jeste proučavanje novih vrsta vatrostalnih betona u cilju poboljšanja njihovih svojstava i performansi.

U radu su analizirani fenomeni vezani za proces dobijanja vatrostalnih betona: promena svojstava betona sa promenom temperature, proces sinterovanja kao primarni proces koji doprinosi formiranju konačne mikrostrukture materijala, itd. Akcenat u ispitivanju je bio na utvrđivanju zavisnosti termo-mehaničkih i termičkih svojstava vatrostalnih betona od faznog sastava i mikrostrukture, odnosno veličine zrna i poroznosti. Razlog tome je činjenica da se u praksi ispitivanja građevinskih, konstrukcionih materijala uglavnom svode na ispitivanje mehaničkih svojstava, a eksperimentalnih istraživanja, koja imaju za cilj utvrđivanje zavisnosti tih svojstava od sastava i strukture je relativno malo.

Novija istraživanja u oblasti vatrostalnih materijala dovela su do razvoja novih, visokosofisticiranih materijala, poboljšanih svojstava u odnosu na tradicionalne vatrostalne materijale. Međutim, proizvodnja takvih materijala je relativno složena i neekonomična,

najpre zbog primene sintetetskih sirovina, a zatim zbog komplikovanog procesa oblikovanja. Iz tog razloga su istraživanja u ovom radu usmerena na dobijanje neoblikovanih materijala, vatrostralnih betona korišćenjem komponenata koje nisu skupe, iako neke jesu sintetetske, ali su lako dostupne na tržištu. Ova doktorska disertacija ima za cilj uspostavljanje korelacije između svojstava i mikrostrukture vatrostralnih betona na primeru komercijalnih i novih ekonomičnih vrsta vatrostralnih betona, čiji sastav je optimizovan na osnovu izvedenih istraživanja

Tehnologija proizvodnje vatrostralnih betona je danas na visokom nivou u svetu. Dalji razvoj ove grane nauke podstaknut je nuklearnim i raketnim istraživanjima, kao i sve zahtevnijim procesima u inženjerstvu koji iziskuju posebno visoke temperature.

Svetske tendencije u oblasti istraživanja vatrostralnih betona su usmerene kako na unapređenje postojećih, tako i na procesiranje novih materijala sa sve naprednijim performansama. Aktuelna je primena najrazličitijih sintetičkih materijala kao polaznih komponenata, pri čemu se dobijaju betoni visokih performansi, tj. betoni postojani i u ekstremnim uslovima.

U tom smislu predmet istraživanja ove doktorske disertacije je u potpunosti saglasan sa svetskim trendovima u istraživanju i razvoju novih, monolitnih vatrostralnih betona nove generacije. Razlika je u izboru polaznih komponentata za dobijanje vatrostralnih betona. Naime, u svetu se primenjuju skupi i komplikovani procesi sintetisanja materijala u cilju dobijanja što boljih performansi betona. Cilj ovog rada je dobijanje novih vrsta vatrostralnih betona ekvivalentno visokih performansi polazeći od ekonomičnih i na tržištu lako dostupnih sirovina kao što su: boksit, šamot i elektro-topljeni korund.

Naučni ciljevi istraživanja su:

- Projektovanje sastava vatrostralnog betona na bazi elektro-topljenog korunda, kao sintetske sirovine, na osnovu proučavanja procesa koji se odigravaju pri toplotnoj obradi i uspostavljanje zavisnosti termo-mehaničkih i termičkih svojstava vatrostralnih betona od mikrostrukture;

- Proučavanje uticaja hemijskog aditiva i silika praha na procese koji se odigravaju pri toplotnoj obradi, a time i na svojstva betona na temperaturi primene;

- Ispitivanje uticaja hemijskog aditiva i silika praha na svojstva komercijalnih vatrostralnih betona na bazi boksita i šamota i optimizacija sastava u cilju postizanja boljih performansi finalnog proizvoda;

- Utvrđivanje uticaja vrste agregata i vrste aditiva na mikrostrukturu i svojstva vatrostralnih betona;

- Integrisanje svih eksperimentalnih rezultata i kritička analiza u cilju izbora vatrostralnog betona sa najboljim svojstvima i definisanja zavisnosti mehaničkih, termo-mehaničkih i termičkih svojstava vatrostralnih betona od mikrostrukture.

2. SASTAV, STRUKTURA I PRIMENA VATROSTALNIH BETONA

2.1. Vatrostalni betoni kao vrsta vatrostalnih materijala

2.1.1. Vatrostalni materijali

Definicije vatrostalnih materijala su mnogobroje, a najčešće korišćena i najopštija definicija je sledeća: vatrostalni materijali su svi keramički konstrukcioni materijali čija temperatura omekšavanja nije niža od 1853 K, odnosno 1580 °C.

Vatrostalni materijali se koriste za oblaganje zidova, podova, svodova i drugih delova peći, ali i pomoćnih uređaja kao što su: dimovodi, kotlovi, rekuperatori. Kao takvi, vatrostalni materijali su izloženi neprestanom agresivnom dejstvu. Postoje tri vrste agresivnih dejstava:

1. hemijska dejstva: uticaj čvrstih, tečnih i gasovitih supstanci na promenu hemijskog sastava vatrostalnog materijala (penetracija i razaranje čvrstim i tečnim materijama, oksidacija ili redukcija tečnim ili gasovitim supstancama);
2. mehanička dejstva: dejstvo sile (obično sile pritiska) u smislu promene oblika i dimenzija vatrostalnog materijala (pritisk na elemente od vatrostalnog materijala, abrazija prašinom iz gasova, itd.);
3. termička dejstva: promene unutar vatrostalnog materijala koje su posledica povišene temperature (termičko širenje, mineraloške promene, fazne transformacije, itd.).

Zbog toga, vatrostalni materijali moraju da budu dovoljno postojani pri radnim temperaturama u peći, ne smeju da menjaju oblik ni zapreminu, pod opterećenjem i pod visokim temperaturama moraju da zadrže propisanu mehaničku čvrstoću i moraju da budu otporni na agresivno hemijsko dejstvo prašine, troske i gasova.

Pred vatrostalne materijale se svakim danom postavljaju sve noviji i sve viši zahtevi, pa se dešava da prirodne sirovine koje su osnova za proizvodnju vatrostalnih materijala nisu dovoljno kvalitetne da bi ispunile sve zahteve i tražena specifična svojstva. U tom slučaju primenjuju se nove naučne metode i tehnologije i kao rezultat dobijaju se sintetičke sirovine za proizvodnju vatrostalnih materijala, kao što su: sintetički mulit, spineli, magnezijum-oksidi dobijeni iz morske vode, karbidi i nitridi silicijuma, korund, itd.

2.1.2. Podela vatrostalnih materijala

Vatrostalni materijali se mogu klasifikovati na različite načine.

U zavisnosti od vatrostalnosti, kao najznačajnijeg svojstva vatrostalnih materijala, mogu se izdvojiti tri grupe:

- vatrostalni materijali sa vatrostalnošću od 1580 do 1770 °C;
- vatrostalni materijali sa vatrostalnošću od 1770 do 2000 °C (visokovredni vatrostalni materijali);

- vatrostalni materijali sa vatrostalnošću većom od 2000 °C (specijalni vatrostalni materijali).

U zavisnosti od hemijskog sastava i od činjenice da kiseli i bazni materijali međusobno reaguju ako su dovedeni u kontakt na visokim temperaturama (kiseli vatrostalni materijali se ne mogu koristiti za ozid peći na mestima koja su u direktnom kontaktu sa baznom prašinom ili troskom) razlikuju se tri grupe:

- kiseli vatrostalni materijali;
- bazni vatrostalni materijali;
- neutralni vatrostalni materijali.

Zavisno od izgleda finalnog proizvoda, vatrostalni materijali se dele na sledeće grupe:

- oblikovani vatrostalni materijali (imaju stalan oblik): vatrostalne opeke i vatrostalne termoizolacione opeke;
- neoblikovani vatrostalni materijali (oblik dobijaju tek nakon ugradnje): vatrostalne plastične mase na bazi vatrostalnih plastičnih glina, vatrostalne nabojne mase i torkret ili pokrivne vatrostalne mase, vatrostalni betoni;
- vatrostalni rastvori (mase za popunjavanje fuga u ozidu): rastvori koji očvršćavaju pri zagrevanju i rastvori koji očvršćavaju pri sušenju na vazduhu.

Prema načinu oblikovanja vatrostalni materijali se mogu podeliti na:

- vatrostalne materijale dobijene sečenjem iz prirodnih vatrostalnih sirovina ili prethodno pripremljenih blokova;
- livene vatrostalne materijale;
- vatrostalne materijale dobijene plastičnim postupkom – izvlačenjem na specijalnim mašinama;
- vatrostalne materijale sa ili bez armature, dobijene polusuvim postupkom uz pomoć mehaničkih, hidrauličkih, hidrostatičkih, vibracionih presa i drugih mašina za nabijanje, a uz upotrebu vezivnih sredstava (glina, kaolin, bentonit, kreč);
- vatrostalne materijale dobijene livenjem iz sirovina rastopljenih u elektrolučnim pećima - elektrotopljeni vatrostalni materijali;
- vatrostalne materijale dobijene metodom termopresovanja.

U zavisnosti od poroznosti vatrostalni materijali se dele na:

- veoma guste sa prividnom poroznošću manjom od 3 %;
- jako guste sa prividnom poroznošću 3 – 10 %;
- guste sa prividnom poroznošću 10 – 16 %;
- normalno guste sa prividnom poroznošću 16 – 20 %;
- srednje porozne sa prividnom poroznošću 20 – 30 %;
- porozne sa prividnom poroznošću većom od 30 %;
- lake termoizolacione materijale sa ukupnom poroznošću 45 – 85 %;
- ultra lake termoizolacione materijale sa ukupnom poroznošću većom od 85 %.

Podela vatrostalnih materijala prema hemijskom i mineraloškom sastavu data je u Tabeli 1.^[2]:

Tabela 1. Podela vatrostalnih materijala prema hemijskom i mineraloškom sastavu [2]

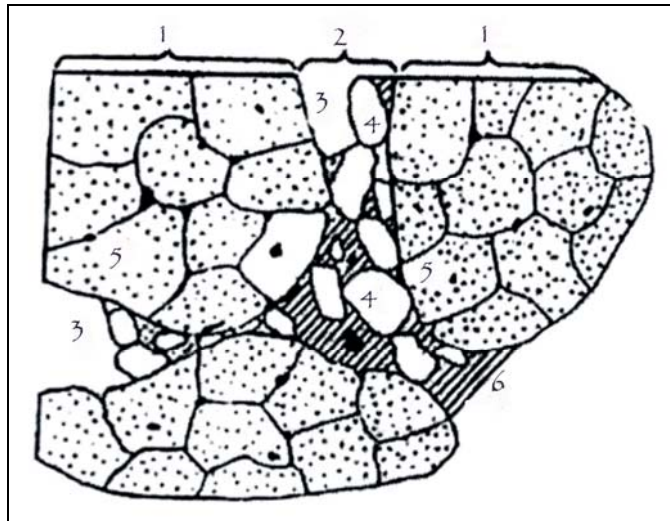
Vrsta materijala	Grupa kojoj materijal pripada	Sadržaj osnovne hemijske komponente nakon žarenja (%)
silikatni (silicijum-dioksidni)	- kvarcno staklo - silika opeka sa CaO kao vezivnim sredstvom (tridimit-kristobalitna) - silika opeka sa različitim vezivnim sredstvima i dodatcima (tridimit-kristobalitna)	> 99 SiO ₂ > 93 SiO ₂ > 80 SiO ₂
alumosilikatni	- polukisela opeka – niskomulitna - šamotna – srednjemulitna - mulitno-silikatna - mulitna - mulitno-korundna - korundna	> 28 Al ₂ O ₃ , 65 – 85 SiO ₂ 28 – 45 Al ₂ O ₃ 45 – 62 Al ₂ O ₃ 62 – 72 Al ₂ O ₃ 72 – 90 Al ₂ O ₃ > 90 Al ₂ O ₃
magnezitni	- magnezitna - magnezitna sa različitim vezivnim sredstvima	> 90 MgO > 80 MgO
dolomitni	- magnezit-dolomitna - dolomitna - dolomitna stabilizirana - kalcijumoksidna	> 50 – 85 MgO, 10 – 45 CaO > 35 – 50 MgO, 45 – 85 CaO 35 – 75 MgO, 15 – 40 CaO, CaO : SiO ₂ > 2 > 85 CaO
magnezitno-spinelni	- magnezit-hromitna - hrom-magnezitna - hromitna - periklas-spinelna - spinelna - hromoksidna	> 60 MgO, 5 – 20 Cr ₂ O ₃ 40 - 60 MgO, 15 - 35 Cr ₂ O ₃ < 40 MgO, > 30 Cr ₂ O ₃ 50–85 MgO, <25 Al ₂ O ₃ , 5-20 Cr ₂ O ₃ 25 – 40 MgO, 55 - 70 Cr ₂ O ₃ > 90 Cr ₂ O ₃
magnezitno-silikatni	- periklas-forsteritna - forsteritna - forsterit-hromitna	65 – 80 MgO, < 10 SiO ₂ 50 – 65 MgO, 25 – 35 SiO ₂ 45–60 MgO, 20–30 SiO ₂ , 5-15 Cr ₂ O ₃
ugljenični	- visoko-ugljenična sa grafitom - srednje-ugljenična - ugljenična	> 98 C > 85 C 8 – 82 C
silicijum-karbidni	- silicijum-karbidna rekristalizovana - silicijum-karbidna sa različitim vezivnim sredstvima - silicijum-karbidna	> 90 SiC > 70 SiC 20 – 70 SiC
cirkonski	- cirkonsko-badelejitna - badelejit-korundna - cirkonska sa različitim vezivnim sredstvima	> 90 ZrO ₂ 20 – 90 ZrO ₂ , < 65 Al ₂ O ₃ > 50 ZrO ₂ , > 25 SiO ₂
oksidni	opeka proizvedena iz oksida: BeO, MgO, CaO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , UO ₂ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , HfO ₂ , ThO ₂ ...	maksimalni sadržaj osnovnog oksida i čvrstih rastvora na osnovu tih oksida (min 98 %)
neoksidni	opeka proizvedena iz neoksidnih sirovina: nitridna, boridna, karbidna (osim SiC), silicidna i drugih sirovina koje ne sadrže kiseonik	maksimalno visok sadržaj neoksidne komponente

Osnovna komponenta kiselih vatrostalnih materijala je SiO₂ ili neki drugi kiseli oksid, a baznih MgO i CaO (magnezitni, dolomitni, magnezit-spinelni, magnezit-silikatni, oksidni).

2.1.3. Sastav i struktura vatrostralnih materijala

Hemijsko-mineraloški sastav vatrostralnih materijala može da bude raznorodan. Pored osnovnih komponenti oksida, karbida i nitrida i dr. od značaja su i mikrokomponente, jer od čistoće sirovina za dobijanje vatrostralnih materijala direktno zavise svojstva finalnog proizvoda. Na primer, kod vatrostralnih materijala koji se koriste za ozid visokih peći treba umanjiti sadržaj oksida gvožđa; materijali sa visokim sadržajem aluminijum-oksida treba da imaju što manje alkalnih primesa, itd.

Vatrostalni materijali su porozni i heterogeni (Slika 1. ^[1]), konglomeratni: više vrsta kristalnih zrna objedinjeno je amorfnom matricom sačinjenom od vezivne faze i sitnih zrna.



Slika 1. Struktura vatrostralnog materijala: ^[1]

- 1) krupna zrna, 2) matrica, 3) otvorena pora, 4) sitno zrno, 5) zatvorena pora, 6) vezivna faza

Dimenzija zrna je od velikog značaja jer: isuviše sitna zrna povećavaju sklonost ka hemijskim reakcijama; krupna zrna povećavaju hemijsku stabilnost, ali na granicama krupnih zrna može doći do obrazovanja i izdvajanja produkata reakcija ili do konsolidovanja sitnih čestica. Sastav i količina mikrokomponentata koje ulaze u sastav matrice se biraju tako da se sadržaj tečne faze, koju one kasnije formiraju, može ograničiti. Kontrolom sadržaja tečne faze se direktno utiče na poroznost.

S obzirom da su u pitanju heterogeni materijali, poroznost se nikako ne može izbeći. U slučaju termoizolacionih materijala poroznost iznosi čak 60 – 80 % zapremine, a ostatak čine čvrsta zrna. Pore direktno utiču na gustinu finalnog proizvoda i na efektivnost procesa pečenja i krajnja mehanička svojstva. ^[1]

Za dobijanje teorijskog, apsolutno gustog materijala trebalo bi da je sav međuprostor između zrna popunjen vezivom. Ako bi se i dobio materijal čija je zapremina međuprostora zrna identična zapremini veziva – takav hipotetički materijal ne bi upošte imao svojstvo obradljivosti i ne bi se mogao ugraditi vibriranjem. Zapremina veziva uvek treba da bude nešto veća nego zapremina prostora između zrna.

2.1.4. Definicija vatrostralnih betona

Vatrostalni betoni su termički oblikovani kompozitni materijali, čija je vatrostalnost 1850 °C i više, i koji se sastoje iz vatrostralnog agregata (punioc), vezivnog sredstva, pora i

eventualno aditiva. Vatrostalni betoni vezuju i očvršćavaju na sobnoj i/ili povišenoj temperaturi i imaju ograničeno skupljanje na temperaturi primene. ^[13]

Sve vrste vatrostalnih betona obavezno prolaze kroz proces pečenja, bilo kao prefabrikovani proizvodi bilo kroz proces tempovanja (proces postizanja konačne strukture i svojstava vatrostalnih materijala u toku termičke obrade vatrostalnog ozida u termičkom agregatu). Finalni, pečeni proizvod ima monolitnu nehomognu strukturu sačinjenu od smeše ne manje od dve faze.

2.2. Sastav vatrostalnih betona

Vatrostalni betoni su kompozitni materijali u čiji sastav ulaze dva ili više različitih materijala homogenizovanih fizičkim postupkom mešanja. Polazni materijali imaju različita svojstva i homogenizacijom daju sasvim nov proizvod. Vatrostalni beton ima potpuno nova i drugačija svojstva u odnosu na sirovine koje su ušle u njegov sastav. Smisao kompozitnih materijala je upravo u dobijanju bolje strukture finalnog proizvoda i poboljšanih termičkih, hemijskih i drugih svojstava polaznih materijala. Polazne komponente hemijski ne reaguju i ne rastvaraju se tako da se u kompozitnom materijalu jasno razlikuju dve ili više faza.

Jedna od faza se uvek smatra „ojačivačem“ (agregat i punioc), jer ona daje jačinu i tvrdoću, a druga je „matrica“ ili „vezivo“. Matrica okružuje i drži zajedno grupe zrna ojačivača ili u specijalnim slučajevima grupe vlakana koje se mogu upotrebiti kao mikroarmatura. ^[1]

2.2.1. Vatrostalni agregati i punioci

Vatrostalni zrnasti materijali - agregati i punioci su polazne sirovine koja vatrostalim betonima obezbeđuje čvrstoću. Pod agregatom se podrazumevaju krupnije frakcije, dok punioc predstavlja najsitnije frakcije vatrostalnog zrnastog materijala. Kod građevinskog betona, običaj je da se koristi naziv agregat za sve frakcije. Vatrostalni agregat treba da bude otporan u uslovima delovanja visokih temperatura i da pri tim temperaturama ne stvara sa vezivom lakotopivi eutektikum. Vatrostalni agregati koji se primenjuju za dobijanje vatrostalnog betona imaju različiti sastav. Kao agregat kod vatrostalnog betona se može upotrebiti svaki ili gotovo svaki vatrostalni prirodni ili sintetski materijal koji se ne skuplja sa povišenjem temperature.

Prirodni agregati koji se primenjuju kod vatrostalnih betona su: diabaz, bazalt, plovuac, andezit, neke vrste tufova, porfirit, boksit, itd. U slučaju olakšanih vatrostalnih betona mogu se primeniti pojedini tipovi dijatomejske zemlje ili kalcinisane dijatomejske zemlje. Pojedine sekundarne sirovine se mogu primeniti kao agregat ili kao punioc kod vatrostalnih betona: lomljena opeka, fino mlevena opeka, industrijski otpad – zgura i silika prah (*silica fume*), itd. Veštački agregati koji se primenjuju kod vatrostalnih betona su brojni: keramzit (ekspandirana glina), globulit (ekspandirani škrljac), vermikulit, perlit, elektrotopljeni korund, sinterovani magnezit, sinterovani dolomit, itd.

Postoje opšti kriterijumi koji se primenjuju pri izboru vatrostalnog agregata:

- vatrostalni agregat mora biti inertan i sa vezivnim agensom ne sme stvarati lakotopivo jedinjenje na temperaturi eksploatacije. Ako se takva lakotopiva faza i formira, onda njena svojstva moraju biti poznata;
- vatrostalni agregat mora da obezbedi vatrostalnom betonu minimalno skupljanje na temperaturi eksploatacije. Da bi se skupljanje u potpunosti izbeglo ili bar svelo na minimum, granulometrijski sastav vatrostalnog agregata treba da bude takav da može da

izgradi jak skelet sačinjen od zrna izabrane veličine. Na osnovu rezultata iz prakse preporuka je da se granulacija vatrostalnog agregata kreće između 2 i 25 mm;

- izbor frakcija (veličine zrna) vatrostalnog agregata treba da bude takav da se obezbedi najbolje moguće pakovanje zrna betonske mešavine. Tražena gustina, minimalna poroznost i minimalno skupljanje obezbeđuju se primenom veziva koje popunjava praznine između zrna agregata i međusobno ih vezuju u kompaktnu masu koja kasnije očvršćava.

Osnovni princip kod izbora vatrostalnog agregata je da se maksimalno pakovanje smeše postiže pri sadržaju od 60 – 70 % krupnih frakcija i 30 – 40 % sitnih. Gornja granica veličine zrna ne bi trebalo da pređe 20 – 30 mm, a srednji prečnik sitnije frakcije treba da bude 6 – 7 puta manji od istog kod krupne frakcije.

Kako bi se smanjio utrošak cementa, jedan njegov deo se često zamenjuje sitnom frakcijom agregata - puniocem ($< 0,15$ mm). Ovakva sitna frakcija se još naziva i stabilizator, jer pomešana sa cementom daje vezivo. Aktivnost ovakvog veziva je proporcionalna sadržaju cementa u njemu. Zamena dela cementa puniocem pozitivno utiče na vatrostalna svojstva betona, gustinu i naknadno skupljanje, ali zbog smanjenja aktivnosti cementa dolazi do smanjenja početne čvrstoće betona. Treba napomenuti, da je smanjenje čvrstoće takvog betona, nakon zagrevanja, znatno manje nego isto kod betona bez učešća sitne frakcije punioca.

2.2.1.1. Šamot

Vatrostalni šamot je sinterovana vatrostalna glina i predstavlja najčešće korišćeni agregat za vatrostalne betone. Osim toga, šamot se koristi i kao punioc, tj. stabilizator kod vatrostalnih betona na bazi portland cementa, visoko-aluminatnog cementa ili vodenog stakla.

Šamot se dobija pečenjem prirodnog agregata, visoko-vatrostalnog kaolina, na visokim temperaturama ili pečenjem kvalitetnih glina sa visokim sadržajem Al_2O_3 . Glavne komponente šamota su: SiO_2 i Al_2O_3 , mala količina Fe_2O_3 i alkalnih oksida. Udeo konstituenata može varirati što zavisi od hemijskog sastava polaznog, sirovog materijala.

Razlikuju se kvarcni (kiseli) šamot, sa sadržajem Al_2O_3 manjim od 30 % i sadržajem SiO_2 od 65 do 80 %, i „pravi“ šamot sa prosečnim sadržajem Al_2O_3 od 30 do 45 %.

Vatrostalnost kvarcnog šamota je od 1630 do 1670 °C, a "pravog" šamota od 1710 do 1770 °C. Omekšavanje pod pritiskom počinje relativno rano i odvija se u širokom temperaturnom intervalu: tačka početka topljenja (T_a) je između 1250 i 1300 °C za kvarcni šamot, a za "pravi" šamot je između 1400 i 1450 °C; tačka kraja topljenja (T_e) za kvarcni šamot je aproksimativno 1450 °C, a za normalni šamot od 1500 do 1600 °C. Radne temperature su od 1200 do 1400 °C, a zavise od sadržaja Al_2O_3 u šamotu. Linearno termičko širenje za šamotne materijale je relativno malo: srednji linearni koeficijent termičkog širenja do temperature 1000 °C iznosi od 60 do $70 \cdot 10^{-7} 1/^\circ C$.

2.2.1.2. Korund

Korund ili kalcinisana glinica je sintetski materijal sa visokim sadržajem aluminijum-oksida koji se koristi kao agregat u proizvodnji vatrostalnih betona upravo zbog svoje visoke tačke topljenja, hemijske otpornosti i visoke mehaničke čvrstoće. Ako se primene sitne frakcije korunda, utiče se na smanjenje skupljanja vatrostalnih betona.

Komercijalni korund sadrži između 96 i 99,5 % Al_2O_3 . Teorijska tačka topljenja potpuno čistog korunda iznosi 2050 °C, a vatrostalnost komercijalnog korunda je

aprosimativno 1960 °C. Omekšavanje pod pritiskom ne počinje pre dostizanja temperature 1700 °C i ne može se precizno odrediti. Za vrste korunda koje nalaze primenu u vatrostralnoj industriji, koeficijent termičkog širenja se linearno menja sa temperaturom u intervalu 20 - 1000 °C i iznosi od 60 do $80 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$

2.2.1.3. Boksit

Boksit je prirodni agregat iz grupe materijala sa visokim sadržajem aluminijum-oksida koji se primenjuje u proizvodnji vatrostralnih betona. Hemijski sastav boksita je takav da ukupni sadržaj Al_2O_3 i TiO_2 treba da bude veći od 45 %. Pored osnovnih minerala aluminijuma (gibsita, dijaspora i bemita), boksit sadrži hidrokside i okside gvožđa, zatim kaolinit, anatas, kvarc, i dr.

Vatrostalnost boksita, u zavisnosti od hemijskog sastava i primesa, je u intervalu od 1600 - 1700 °C. Omekšavanje pod pritiskom započinje na 1500 °C. Tačka kraja omekšavanja boksita se nalazi na 1590 °C.

Za primenu u proizvodnji vatrostralnih betona, boksit se ne koristi u sirovom stanju, već se vrši kalcinisanje u rotacionim pećima.

2.2.2. Veziva

Veziva su materijali koji su najčešće u praškastom stanju i koji pomešani sa vodom daju plastična testa sposobna da nakon određenih fizičko-hemijskih procesa očvrstnu. Prelazeći iz stanja plastičnog testa u čvrsto agregatno stanje, veziva su sposobna da međusobno spoje zrna agregata i punioca zbog čega su svoju primenu našla u proizvodnji betona, maltera i srodnih materijala.

Veziva se mogu podeliti prema načinu i karakteru očvršćavanja:

- hidraulična veziva: disperzni sistemi u kojima se kao disperzna faza upotrebljava visokoaluminatni, aluminatni, barijum-aluminatni, periklasni cement, portland cement, cement sa oksidom gvožđa, cement na bazi zgure visoke peći, a kao disperzna sredina koristi se voda;
- polimerizaciona (polikondenzaciona) i prekrystalizaciona veziva: ortofosforna kiselina i njene soli (najčešće aluminijum-fosfat), rastvori vodenog stakla, pepeo i dr;
- koagulaciona veziva: vatrostralne gline, bentonit, silicijum-organske materije do temperature razlaganja (iznad te temperature ove materije se ponašaju kao polimerizaciona veziva);
- ostala veziva: organske smole, katranske smole, dekstrin i dr.

Vrsta veziva određuje se na osnovu postojanosti betona i zahtevane čvrstoće za sva temperaturna područja od sobne do temperature eksploatacije.

Postojanost zapremine je jedan od osnovnih zahteva koji obavezno mora biti ispunjen u slučaju vatrostralnih betona. U suprotnom može doći do skupljanja i do razaranja strukture betona, a zatim i do značajnih oštećenja u vatrostralnom ozidu, jer se u tom slučaju javljaju naprezanja pri istezanju, a čvrstoća pri istezanju je značajno manja od čvrstoće pri pritisku. Prema RS standardima, skupljanje vatrostralnog betona u toku 5 časova zagrevanja, za guste betone, maksimalno sme da iznosi 1 %, a za termo-izolacione 2 %. U toku eksploatacije promena zapremine vatrostralnog betona ne sme da iznosi više od 3 %.

Količina veziva u sastavu vatrostralnih betona određena je kompromisnim principom: veća količina veziva uzrokuje veću čvrstoću na sobnoj temperaturi, ali u tom slučaju se na

visokim temperaturama stvara veća količina tečne faze. Količinu veziva treba izabrati tako da na temperaturi eksploatacije ne bude više od 10 – 15 % tečne faze u vatrostralnom betonu.

2.2.2.1. Fosfatna veziva

Pod fosfatnim vezivima podrazumevaju se fosforna kiselina i njene soli. Najznačajnije su tehnička ortofosforna kiselina (min. 73 % H_3PO_4) i ekstrakciona kiselina (45 – 75 % H_3PO_4). Budući da je ekstrakciona kiselina dosta jeftinija, češće se koristi kao vezivo u vatrostralnim betonima od tehničke H_3PO_4 .

Za proizvodnju vatrostralnih betona koriste se sledeći fosfati:

- aluminijum-dihidrogenfosfat, $Al(H_2PO_4)_3$;
- aluminijum-hidrogenfosfat, $Al_2(H_2PO_4)_3$;
- hrom (III) aluminijum-dihidrogenfosfat, $[Cr_nAl_{(4-n)}(H_2PO_4)_{12}]_n$;
- hrom (III) dihidrogenfosfat, $Cr(H_2PO_4)_2$;
- magnezijum-hidrogenfosfat trihidrat, $[MgHPO_4 \cdot 3H_2O]$;
- natrijum-polifosfat, $(NaPO_3)_n$;
- natrijum-fosfatna veziva: natrijum-ortofosfat ($Na_3 \cdot PO_4$), natrijum-tripolifosfat ($Na_5PO_3O_{10}$) i natrijum polifosfat $((NaPO_3)_6)$;
- fosfatno glineno vezivo dobijeno mešanjem vatrostralne gline i ortofosforne kiseline kuvanjem.

Fosfatna veziva sporo očvršćavaju na sobnoj temperaturi, ali pri povišenim temperaturama usled hemijskog međudejstva punioca i tečne faze očvršćavanje se ubrzava. Pri zagrevanju dolazi do procesa polikondenzacije, a kao rezultat nastaju polimerni fosfati različitih tipova.

U kombinaciji sa fosfatnim vezivima se koriste silikatni i alumosilikatni vatrostralni agregati u čiji sastav ulaze kiseli i neutralni oksidi, koji sa fosfatnim vezivima reaguju već na sobnoj temperaturi. Očvršćavanje se zasniva na adhezionom slepljivanju čestica i obrazovanju vodonične veze između površine vatrostralnih čestica i fosfatnih anjona.

Primena vatrostralnih betona proizvedenih na bazi fosfatnih veziva mora biti pod strogom kontrolom jer je kontakt sa rastopljenim čelikom nepoželjan usled mogućnosti prelaza fosfora u čelik. [2]

2.2.2.2. Sulfatno-hloridna veziva

Sulfatno-hloridna veziva su sistemi koji se sastoje od periklasnog cementa (sitno mlevenog sitermagnezita) i hemijskog veziva upotrebljenog u funkciji aditiva za koje se koriste soli sumporne i hlorovodonične kiseline i to prvenstveno $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ i dr. Korišćenjem navedenih soli dolazi do naglog povećanja brzine očvršćavanja periklasnog cementa. Soli utiču na brzinu procesa hidratacije periklasa, koja je, opet, posledica stvaranja igličastog magnezijum-oksisulfata i magnezijum-oksihlorida na zrnima periklasa. Upravo ovi igličasti kristali utiču na povećavanje čvrstoće uzoraka.

Osnovni problem kod ovih veziva je to što u oblasti umereno visokih temperatura (600 – 900 °C) dolazi do „labavljenja“ sulfatno-hloridnih veza. U toku eksploatacije u oblasti navedenih temperatura može doći do neželjene pojave odvajanja vatrostralnog betona sa zida peći. [2]

2.2.2.3. Organska veziva

Kao organska veziva kod vatrostalnih betona se koriste: smole katrana kamenog uglja, ostaci naftnih derivata, prerađeni katran kamenog uglja i slično. Poznato je i da se za proizvodnju betona kao veziva koriste i termoreaktivne smole (fenolformaldehidne, furanove, polietri, epoksidne smole). Organska veziva nakon dodatka aditiva očvršćivača prelaze u čvrsto stanje. U slučaju monolitnih panela, blokova ili vatrostalnih ozida organska veziva imaju ulogu „vremenskog“ veziva, tj. predstavljaju vezivnu materiju koja masi daje kompaktnost u toku transporta i do ugradnje.^[2]

2.2.2.4. Hidraulična veziva

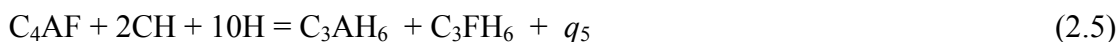
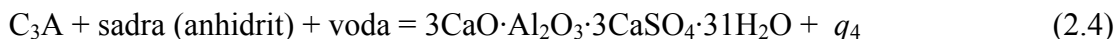
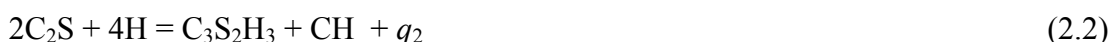
Najrasprostranjenija i najčešće korišćena veziva u kojima se odvija proces hidratacionog očvršćavanja su: portland cement, kalcijum-aluminatni i visoko-aluminatni cement.

- Portland cement

Portland cement je hidraulično vezivo koje se dobija mlevenjem portland cementnog klinkera prethodno dobijenog termičkom obradom mešavine krečnjaka i gline. U portland cementu su prisutne i manje količine gipsa ili anhidrita, koji se dodaju radi regulisanja vremena vezivanja cementa.

Hemijski sastav portland cementa je obično u sledećim granicama: CaO (64 – 67 %), SiO₂ (19 – 24 %), Al₂O₃ (4 – 7 %), Fe₂O₃ (2 - 6 %), MgO (0,5 - 5 %). Glavni minerali koji su zastupljeni u portland cementu su: alit (3CaO·SiO₂), koji čini čvrst rastvor sa oksidima magnezijuma i silicijuma, zatim belit (β-2CaO·SiO₂), trikalcijum-aluminat (3CaO·Al₂O₃) i braunmillerit (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃).

U kontaktu portland cementa sa vodom dolazi do reakcije hidratacije:



Proces hidratacije podrazumeva prelazak cementne paste u cementni kamen, tj. promenu agregatnog stanja. U prvoj etapi hidratacije dolazi do procesa vezivanja koje traje obično 5 do 10 časova, a u drugoj do očvršćavanja koje je dugotrajan proces od nekoliko meseci do nekoliko godina. Vreme vezivanja je vremenski period od trenutka mešanja do trenutka kada cementna pasta izgubi svoju plastičnost.

Hidratacija se može posmatrati kao prostorni i kao hemijski proces. Hidratacija kao prostorni proces podrazumeva da u suspenziji cementa u vodi dolazi najpre do procesa vezivanja, pri čemu usled reakcije vode sa C₃A dolazi do formiranja igličastih kristala najpre na površini cementnog zrna, a zatim i u prostoru između zrna. Ovakav kristalni skelet se naziva aluminatnom strukturom. Paralelno sa aluminatnom strukturom u cementnoj pasti se

razvijaju i produkti hidratacije minerala C_2S i C_3S . Silikatna struktura se formira u vidu sitnih igličastih tvorevina i najpre ispunjava prazan prostor aluminatne strukture, da bi se vremenom uvećala i postala glavni nosilac čvrstoće cementnog kamena. Nakom 28 dana od početka vezivanja silikatna struktura dominira.

Hidratacija kao hemijski proces (jednačine 2.1 – 2.5) podrazumeva da se iz klinker minerala C_2S i C_3S formira $C_3S_2H_3$ (tobermorit gel – trikalcijumsilikat-hidrat), a iz C_3A i C_4AF nastaju C_3AH_6 i C_3FH_6 (trikalcijumaluminat-hidrat i trikalcijumferit-hidrat). Osim toga kao produkt reakcije javlja se i CH (kalcijum hidroksid). S obzirom da je u cementu uvek prisutna izvesna količina gipsa, kao reakcija između gipsa, C_3A i vode nastaje jedinjenje kalcijum-hidrosulfoaluminat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$), tj. etringit. Etringit ima veliku zapreminsku ekspanziju i oko zrna cementa formira ljuspaste tvorevine. Na taj način etringit sprečava pristup vode do cementnih zrna i usporava hidrataciju. Da nema etringita brzina hidratacije bi bila mnogo veća, tj. do vezivanja bi došlo gotovo momentalno.

Ako je portland cementa izložen zagrevanju, nakon završenog procesa vezivanja, on počinje da gubi svoju adsorbovanu i mehanički vezanu vodu u određenim temperaturnim intervalima. Posle prolaska kroz intermedijarno bezvodno stanje, struktura dostiže stanje u kome se obrazuju nove faze. Mineraloški sastav ovih novih faza određen je temperaturom, tako da je najpre potrebno znati temperature na kojima dolazi do obezvodnjavanja i dehidratacije i znati koji su to tačno procesi u kojima se voda gubi. Svojstva kao što su širenje-skupljanje i mehaničke čvrstoće zavise od pomenutih faktora. Najjednostavnije metode za praćenje hemijskih promena koje su posledica procesa zagrevanja su termogravimetrijska analiza i diferencijalno termijska analiza (TGA i DTA).

Diferencijalno-termijskom analizom portland cementa registruju se endotermni pikovi u temperaturnim intervalima: 100 – 200 i 500 – 600 °C. Endotermni efekti registrovani u ovim intervalima pripisuju se gubitku vode iz gelova koji su obrazovani tokom hidratacije i dehidrataciji $Ca(OH)_2$ i karaktersitični su za C_3S . Treći endotermni pik na oko 800 °C može se pripisati obezvodnjavanju kalcijumsilikata-hidrata, dok četvrti pik ukazuje na razlaganje $CaCO_3$ koji se prethodno formirao. Značajan egzotermni efekat između 800 i 900 °C je rezultat formiranja volastonita koji se pojavljuje u ovom intervalu temperature. Endotermni efekat za hidratisan C_3A , između 300 i 400 °C, odgovara dehidrataciji C_3AH_6 , dok pik na oko 500 °C može biti pripisan razlaganju $Ca(OH)_2$. U prisustvi gipsa uticaj C_3AH_6 je drastično redukovan, ali umesto toga je jasno uočljiv endotermni pik između 150 i 200 °C, koji je uslovljen dehidratacijom etringita. Hidratirani C_4AF se pri zagrevanju slično ponaša kao C_3A .

Rezultati ispitivanja vatrostalnosti ukazuju na činjenicu da standardni portland cementi retko dostižu vatrostalnost veću od 1500 °C. Portland cement mora da bude oslobođen svih primesa, naročito Fe_2O_3 i MgO , da bi dostigao maksimalnu vatrostalnost. Ukupna poroznost uzorka očvrslog cementa iznosi oko 15 %. Linearni koeficijent termičkog širenja (α) za portland cement iznosi oko $100 \cdot 10^{-7} 1/^\circ C$.

Portland cement se može koristiti za dobijanje vatrostalnih betona, koji imaju vatrostalnost ~ 1320 °C, temperaturu početka omekšavanja 1190 °C i koriste se za formiranje vatrostalnog futera (podnožja) različitih metalurških peći sa temperaturom primene od 1100 - 1200 °C.

- Aluminatni cement

Postoje tri tipa aluminatnog cementa: normalni industrijski aluminatni cement (kalcijum-aluminatni cement), aluminatni cement sa visokim sadržajem aluminijum-oksida (visoko-aluminatni cement) i barijum-aluminatni cement. Najčešće se upotrebljava normalni industrijski aluminatni cement.

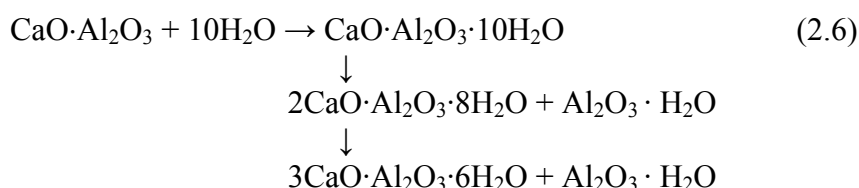
Kalcijum-aluminatni cement je hidraulično vezivo koje se dobija žarenjem krečnjaka ili kalcijum-oksida zajedno sa boksitom ili drugim materijalima koji imaju visok sadržaj aluminijum-oksida u električnoj peći, a zatim finim mlevenjem ohlađenog klinkera bez dodataka aditiva. Prosečni hemijski sastav aluminatnog cementa je dat u Tabeli 2.:

Tabela 2. Prosečni hemijski sastav aluminatnog cementa

Oksid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Sadržaj (%)	4 - 14	35 - 50	1 - 2	1 - 18	32 - 44	0,2 - 1

Osnovni minerali aluminatnog cementa su CA (CaO·Al₂O₃) i C₅A₃. U merljivim količinama se mogu naći i C₂S, C₄AF, MA, C₆AMS, C₆A₄F·S, CaO·TiO₂ i Fe₃O₄.

Hidratacija kalcijum-aluminata se može predstaviti reakcijom:



Za razliku od C₃A sadržanog u portland cementu, aluminati sa niskim sadržajem kalcijum oksida, naročito CA, pokazuju veoma povoljne karakteristike kada očvršćavaju. Najočiglednija od tih karakteristika je visoka početna čvrstoća koju pokazuju aluminatni cementi. Hidratacijom se ne izdvaja kalcijum-oksidi (kreč), već Al(OH)₃ i hidroaluminati sa visokim procentom kalcijum-oksida. Izdvojeni Al(OH)₃ je u početku amorfan, a zatim atezijom prijanja na druge čestice i prelazi u kristalni hidrargirit.

Drugi minerali klinkera, kao što su C₂S i C₄AF, hidratišu na isti način kao i kod portland cementa. Očvršćavanje je u slučaju aluminatnog cementa praćeno oslobađanjem velike količine toplote kao rezultat brze hidratacije.

Međuprodukt hidratacije kalcijum-aluminata je metastabilni heksagonalni kalcijum-hidroaluminat, a konačni produkt prekrystalizacije je stabilni kubni kalcijum-hidroaluminat u formi gibsita ili bemita.

Veruje se da pri hidrataciji C₅A₃ nastaje C₂AH₆. Tada C₂S prelazi u CSH₈ jer kreč oslobođen hidrolizom reaguje sa viškom aluminata, pa stoga nema Ca(OH)₂.

U odnosu na portland cement, aluminatni cement ima visoku početnu i krajnju čvrstoću, visoku početnu toplotu hidratacije, visoku otpornost na dejstvo sulfata, a dolazi i do rekristalizacije, koja je nepoznata kod portland cementa. Rekristalizacija je praćena smanjenjem čvrstoće, a u ekstremnim slučajevima i razaranjem samog betona.

Diferencijalno-termijskom analizom aluminatnog cementa registuje se složeni endotermni pik koji se javlja u intervalu između sobne temperature i temperature od oko 300 °C. Ovaj endotermni pik označava gubitak adsorbovane vode i dehidrataciju kalcijum-aluminata hidrata ili hidrata aluminijum-oksida. Potpuna dehidratacija hidroaluminata trebalo bi da se završi do temperature od najviše 400 - 500 °C. γ-Al₂O₃ (glinica) može se privremeno pojaviti iznad 500 °C, a CA₂ se registruje na oko 1000 °C. U aluminatnim cementima koji imaju nizak sadržaj gvožđa, na oko 900 °C javljaju se faze: CA, C₂AS, CaTiO₃, C₁₂A₇ i Fe₂O₃. Ove faze, sa izuzetkom C₁₂A₇, se zadržavaju sve do 1400 °C. Kod aluminatnog cementa koji ima visok udeo gvožđa, na 900 °C se formiraju mineralne faze: CA, C₁₂A₇, C₂AS, C₂F i CaTiO₃. U ovom slučaju, C₁₂A₇ potpuno nestaje na oko 1300 °C.

Aluminatni i visokoaluminatni cementi se kao veziva obično kombinuju sa aluminosilikatnim vatroostalnim agregatima.

Tačka topljenja aluminatnog cementa sa niskim sadržajem gvožđa se nalazi u intervalu od 1320 do 1430 °C, a u slučaju cementa sa visokim sadržajem oksida gvožđa je između 1230 i 1270 °C.

Betone koji su proizvedeni na bazi aluminatnog i visoko-aluminatnog cementa karakteriše visoka mehanička čvrstoća dostignuta u vrlo kratkom periodu očvršćavanja. Ovi betoni su izuzetno otporni na nagle temperaturne promene (temperaturne šokove), imaju veoma malo termičko skupljanje i nisku toplotnu provodljivost.

Smanjenje čvrstoće kod aluminatnih cementa dešava se na oko 100 °C i nastavlja se kroz široki interval temperature, obično do 1000 °C. Minimalna vrednost čvrstoće obično je postignuta na oko 900 °C.

Veoma važno svojstvo aluminatnog cementa je u tome što ne samo da igra ulogu veziva u vatrostalnom betonu, već i bitno utiče na mikrostrukturu betona na temperaturi eksploatacije. Tečna faza koja pri tome nastaje smanjuje naprezanja, a to dalje ima uticaja na smanjenje modula elastičnosti i na povećanje termostabilnosti. Osim toga tečna faza nastala u toku eksploatacije ispunjava krupne pore u betonu i sprečava prodiranje troske u njegovu strukturu.

Prosečna vrednost koeficijenta termičkog širenja za aluminatni cement iznad 900 °C iznosi od 60 do $80 \cdot 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$.

Betoni na bazi aluminatnog cementa se mogu upotrebljavati do temperature 1400 °C.^[2]

- Visoko-aluminatni cement

Visoko-aluminatni cementi su specijalni cementi sa visokim sadržajem Al_2O_3 , koji imaju mnogo bolje vatrostalne karakteristike od standardnih aluminatnih cementa i uglavnom se koriste za specijalne vatrostalne betone.

Zbog čistoće ovi cementi mogu se opisati dvokomponentnim sistemom $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Prosečni sastav visokoaluminatnog cementa je dat u Tabeli 3.^[2]

Tabela 3. Prosečni hemijski sastav visoko-aluminatnog cementa^[2]

Oksid	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Sadržaj (%)	0,5 - 1	60 - 80	0,5 - 1	20 - 30	0,3 - 0,6

Teorijska vatrostalnost visoko-aluminatnog cementa se nalazi u intervalu 1520 do 1580 °C. Stvarna tačka topljenja za visoko-aluminatni cement zavisi od sadržaja Al_2O_3 . Temperatura topljenja Segerove piramide od visoko-aluminatnog cementa sa sadržajem Al_2O_3 81 % iznosi 1750 °C.

Proces hidratacije i očvršćavanja u visoko-aluminatnim cementima sličan je procesu koji se odvija kod aluminatnog cementa. U visokoaluminatnom cementu su zastupljeni cementni minerali CA_2 i CA ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).^[2]

Betoni na bazi visoko-aluminatnog cementa se mogu upotrebljavati do temperature 1700 °C.^[2]

2.2.2.5. Silikatna veziva

U grupu silikatnih veziva spadaju: vodeno staklo, etil-silikati, neutralni silikagel, koloidni silicijum-dioksid, itd. Najčešće se upotrebljava vodeno staklo.

Vezivna svojstva vodenog stakla su posledica dehidratacije vodenog stakla, jer uklanjanjem vode dolazi do agregacije natrijum-silikata i stvaranja čvrste i kompaktne strukture.

Da bi se obezbedilo očvršćavanje materijala na bazi vodenog stakla bez isušivanja uvodi se specijalni dodatak – očvršćivač. Svojstva betona na bazi vodenog stakla najviše zavise od upotrebljenog očvršćivača. Kao očvršćivači se obično koriste kalcijum-silikati: β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Vodeno staklo ima veliki uticaj na vatrostalnost betona zbog stvaranja lako topivih faza. Koristi se za proizvodnju magnezitnih (periklasnih) betona namenjenih za primenu na temperaturama do 1600 °C. Inače, najrasprostranjeniji proizvodi na bazi vodenog stakla su silika-kvarcni blokovi, koji su izuzetno teški i ugrađuju se kao vatrostalni ozid dubinskih peći u pogonima valjaonica. ^[2]

2.2.3. Aditivi

Aditivi (dodatci) za beton su supstance koje svojim fizičkim, hemijskim ili kombinovanim delovanjem utiču na određena svojstva svežeg ili očvrstlog betona. Aditivi su obično u praškastom ili tečnom stanju, a doziraju se u malim količinama: od 0,2 – 5 % u odnosu na masu cementa. Aditivi se mogu podeliti na:

- plastifikatore: aditivi koji poboljšavaju ugradljivost i obradljivost betonskih smeša. Kao plastifikatori se upotrebljavaju fino dispergovani materijali – bentonit, elektrofilterski pepeo, pucolani i dr. Okvašene čestice ovih materijala, koje su sfernog ili približno sfernog oblika smanjuju trenje unutar mase svežeg betona, a to doprinosi boljoj obradljivosti i ugradljivosti;
- superplastifikatore: aditivi koji smanjuju količinu upotrebljene vode u mešavini i do 30 %, pri čemu se ne ugrožava ugradljivost i obradljivost, a omogućava se dobijanje visokih čvrstoća betona;
- aerante: aditivi koji u strukturi betona formiraju mehuriće vazduha reda veličine 0,01 do 0,3 mm. Funkcija mehurića je u prekidanju mreže kapilarnih pora i smanjenju kapilarnog upijanja vode;
- akceleratora: aditivi koji deluju kao ubrzivači procesa vezivanja ili kao ubrzivači procesa očvršćavanja cementa. Akceleratori se upotrebljavaju u svim slučajevima kada je potrebno postizanje visoke čvrstoće u srazmerno kratkom periodu vremena, u slučaju hitnih intervencija, itd.;
- retardere: aditivi koji oko zrna cementa stvaraju opne koje sprečavaju brzo odvijanje hemijskih reakcija između cementa i vode. Retarderi nalaze primenu pri betoniranju na visokim temperaturama, neprekidnom betoniranju, itd.;
- zaptivače: aditivi čiji je sastav takav da nakon reakcije sa mineralima cementa nastaju produkti koji „zaptivaju“ kapilarne pore u cementnom kamenu. Na taj način se povećava stepen vodonepropusnosti očvrstlog betona.

2.2.3.1. Mineralni aditiv silika prah

Kao mineralni dodatak za modifikovanje sastava kod vatrostalnih betona može se primeniti silika prah, poznat još i pod nazivom *silica fume* ili *micro silica*. Silika prah se dobija kao nus-proizvod pri proizvodnji fero-legura (ferosilicijuma). U pitanju su ultra sitne čestice amorfnog SiO_2 . Zbog njihovog sfernog oblika i veličine koja je 10 - 100 puta manja od veličine čestica cementa, kao i zbog njihove velike specifične površine dolazi do gustog

pakovanja u betonskoj mešavini. Čestice silika praha vrlo efikasno popunjavaju prostor između već gusto upakovanih čestica cementa, pune sitnije pore i pri tome pasta stiče veoma visoku kohezivnost.

Osim navedenog, ultra fine čestice SiO_2 u hidratisanom cementnom kamenu hemijski reaguju sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, što dovodi do reakcije pucolanizacije, tj. njihovog vezivanja u produkte slične cementnom gelu. Na taj način povećava se količina produkata na kojima se zasniva čvrstoća cementnog kamena.

U procesu termičkog tretmana – procesu sinterovanja vatrostralnog betona, silika prah deluje kao mineralizator, tj. snižava temperaturu sinterovanja i pospešuje formiranje tečne faze.

2.2.3.2. Hemijski aditiv *Litopix P-56*

Litopix P-56 je hemijski dodatak (hemijsko vezivo) proizvođača *Zimmer Schwarz*, koje se upotrebljava kod vatrostralnih materijala. U slučaju vatrostralnog betona – torkret betona, uloga ovog aditiva je u smanjenju odskoka zrna pri ugrađivanju odnosno torkretiranju. Samim tim se smanjuje i količina utrošenog materijala, tj. gubitci usled odskoka zrna su redukovani.

Litopix P-56 se uglavnom koristi kod baznih i Al_2O_3 masa za torkretiranje. Mase koje su vezane Litopix-om se mogu koristiti i za presovanje opeka i prefabrikovanih betonskih elemenata na toplo.

Litopix P-56 se dodaje suvoj smeši i najpre se homogenizuje, a voda se dodaje naknadno. Propisana količina ovog aditiva je 2 – 4 %, ali je obično dovoljna količina ~ 1%.

2.3. Teorijski principi projektovanja sastava betonske mešavine i tehnologija proizvodnje vatrostralnih betona

Projektovanje sastava betonske mešavine predstavlja dizajn betonske mešavine u smislu upotrebljenih vrsta i količina različitih konstituenata (veziva, agregata, vode, aditiva) i granulometrije agregata. U procesu projektovanja sastava vatrostralnog betona postoje opšti principi, a detalji se menjaju od slučaja do slučaja, tako da se za konkretne uslove primenjuju manje ili veće korekcije standardnog postupka projektovanja.

Sastav jednog vatrostralnog betona projektuje na osnovu sledećih postavki:

- polazna čvrstoća betona se propisuje tehničkim zahtevima, a zavisi od količine cementa, njegove aktivnosti i vodo-cementnog faktora;
- sadržaj veziva određen je zahtevanom viskoznošću sveže betonske mešavine;
- u cilju smanjenja sadržaja topivih faza i smanjenja naknadnog skupljanja u toku zagrevanja u betonsku mešavinu se dodaje minimalna neophodna količina cementa;
- za dobijanje najveće moguće gustine betona, prostor između zrna treba da bude u najvećoj mogućoj meri ispunjen cementom i fino-mlevenim agregatom (puniocem), pri čemu, zbog obradljivosti i ugradljivosti, zapremina veziva mora bar neznatno da bude veća od ukupne zapremine prostora među zrnima;
- odnos između najsitnijih i najkrupnijih frakcija agregata treba da bude određen shodno najpovoljnijoj nasipnoj masi njihove mešavine za dati postupak ugrađivanja.

Priprema vatrostralnih betona obuhvata dve etape: prvu etapu koja podrazumeva pripremu mešavine, ugradnju, negu i očvršćavanje kao fizičko-hemijski proces i drugu etapu koja podrazumeva termički tretman tokom kog dolazi do procesa sinterovanja.

2.3.1. Priprema betonske mešavine

Sastavljanje betonske mešavine podrazumeva definisanje svih komponenata svežeg betona koje su potrebne za dobijanje očvrsllog betona zahtevanih karakteristika. Prema tehničkim normativima za beton i armirani beton (BAB), pri spravljanju betonske mešavine obavezno se sprovode i prethodna laboratorijska ispitivanja čiji je cilj utvrđivanje saglasnosti ostvarenih i zahtevanih uslova. Laboratorijska ispitivanja su poželjna za svaku betonsku mešavinu, a obavezna u slučaju da se fabrika betona ne nalazi na samom gradilištu, tj. kada se vrši isporuka (transportovani betoni).

Postupak spravljanja mešavine se u opštem slučaju može podeliti na tri etape: projektovanje mešavine, eksperimentalna provera karakteristika uz eventualne korekture sastava i konačno utvrđivanje sastava.

Pošto se laboratorijski uslovi razlikuju od realnih uslova proizvodnje betona, karakteristične vrednosti pojedinih svojstava betona dobijene prethodnim ispitivanjima se uvek moraju svesti na realne uslove. Pravilnik BAB zahteva da se eksperimentalne vrednosti rezultata pojedinih ispitivanja betona nalaze u određenim granicama. Na primer, srednja vrednost čvrstoće pri pritisku betonskih kocki sa ivicama dužine 20 cm starosti 28 dana treba da bude:

$$f_{k, 28} > MB_{proj} + 8 \text{ MPa} \quad (2.7)$$

gde je:

$f_{k, 28}$ – laboratorijska vrednost čvrstoće pri pritisku (MPa),

MB_{proj} – projekovana marka betona (MPa).

Pretpostavka je da će se u realnim uslovima proizvodnje uvek dobijati nepovoljniji rezultati, pa se stoga pri laboratorijskim uslovima zahteva dobijanje boljih karakteristika nego što su predviđene projektom.

Pored zadovoljenja uslova koji se odnose na očvrslu beton, neophodno je i ostvarivanje određenih tehnoloških svojstava svežeg betona. To se najpre odnosi na konzistenciju betona koju treba odabrati tako da se raspoloživim sredstvima za ugrađivanje betona omogući dobro zbijanje (kompaktiranje) betona, što lakše ugrađivanje bez pojave segregacije i dobra završna obrada površine.

Ako komponente betona zadovoljavaju propisane uslove kvaliteta, onda se njihova količina određuje pomoću veličine zapreminske mase svežeg betona. Teži se da zapreminska masa bude što je moguće veća. Ovaj uslov se obično zadovoljava kada se za spravljanje betonske mešavine upotrebi najmanja moguća količina vode.

Određivanje količine vode predstavlja primarni korak u projektovanju betonske mešavine. Količina vode može se orijentaciono odrediti pomoću Fereovog empirijskog obrazca:^[4]

$$m_v = \frac{k_{km}}{\sqrt[5]{D}} \quad (2.8)$$

gde je:

m_v – masa vode (kg/m^3),

D – prečnik nominalno najkrupnijeg zrna agregata (mm),

k_{km} – parametar koji zavisi od projektovane konzistencije mešavine.

Količina cementa u jedinici zapremine svežeg ugrađenog betona se dobija na osnovu određene vrednosti vodocementnog faktora m_v/m_c , (m_v - masa vode i m_c - masa cementa, (kg/m^3)) koji je u funkcionalnoj vezi sa projektovanim čvrstoćom betona (jednačina 2.7).

Količina aditiva se sračunava u odnosu na upotrebljenu količinu cementa. Potrebna količina agregata u jedinici zapremine sveže ugrađenog betona se određuje na osnovu jednačine:

$$\frac{m_c}{\gamma_{sc}} + \frac{m_a}{\gamma_{sa}} + \frac{m_v}{\gamma_{sv}} + V_p = 1 \quad (2.9)$$

gde je:

m_a – masa agregata (kg/m^3),
 γ_{sc} – gustina cementa (kg/m^3),
 γ_{sa} – gustina agregata (kg/m^3),
 γ_{sv} – gustina vode kg/m^3 ,
 V_p – zapremina pora (%).

Projektovana zapreminska masa sveže ugrađenog betona je data jednačinom:

$$\gamma_{b,sv} = m_a + m_c + m_v \quad (2.10)$$

Projektovana zapremina svežeg betona se proverava eksperimentalnim laboratorijskim metodama (aparatura sa padajućim konusom ili metoda razastiranja na potresnom stočiću) i ako se dobije konzistencija koja je kruća ili tečnija nego što je planirano, sastav mešavine se koriguje.

Nakon preciziranja sastava sveže betonske mešavine prave se uzorci za ispitivanje zahtevanih mehaničkih, termo-mehaničkih, termičkih i ostalih karakteristika. Ako ispitivanja daju povoljne rezultate, započinje se postupak proizvodnje vatrostalnog betona.

Spravljanje betonske mešavine se vrši isključivo mašinskim putem, a sam postupak se svodi na doziranje i mešanje komponenata u cilju dobijanja homogene mase. Ručno mešanje može biti primenjeno samo u slučaju reparaturnih radova. U okviru fabrike betona, agregat i cement su smešteni u odgovarajućim bunkerima ili silosima iz kojih se transportuju do dozatora (uređaja za automatsko odmeravanje količina). Nakon doziranja komponente odlaze u sabirni bunker ili direktno u mehanički uređaj – mešalicu. Aditivi i voda se doziraju direktno u mešalicu. Mešalice mogu biti sa kontinualnim ili periodičnim radom.

2.3.2. Ugradnja i nega betonske mešavine

Transport betonske mešavine do mesta ugradnje je vrlo delikatan posao jer veoma lako može doći do pojave segregacije u svežoj mešavini. Transport betona se obično vrši dizalicama, pomoću pokretnih traka ili pumpi za beton ako se ugrađivanje vrši na licu mesta. Ako je fabrika betona udaljena od mesta ugrađivanja nepohodna su specijalna vozila snabdevena uređajima za mešanje betona u toku transporta.

Ugrađivanje betona podrazumeva: razastiranje betonske mešavine ili punjenje oplate, zbijanje (kompaktiranje) i završnu obradu gornjih površina. Ugrađivanje betona obavezno mora da se završi pre početka vezivanja cementa.

Betonski elementi krajnji oblik dobijaju očvršćavanjem betonskih mešavina u odgovarajućim oplatom (kalupima). Kvalitet betonskog elementa delimično zavisi i od

kvaliteta oplata, jer oplata osim što određuje teksturu betonskog elementa utiče i na njegovu trajnost. Oplate se izrađuju od: ploča na bazi drveta (panel ploče, šper ploče, lesanit ploče), metala, plastičnih masa, i dr. Osim što oplate moraju elementu da obezbede odgovarajući oblik i dimenzije, moraju da imaju odgovarajuću mehaničku otpornost da bi se suprostavile svim mehaničkim uticajima koji se javljaju tokom ugradnje betona (pritisak sveže betonske mase, vibracije, itd.).

Oplata se puni sipanjem betonske mase, pri čemu masa ne sme da pada sa visine veće od 1,5 m. Zbijanje betona se vrši isključivo mehaničkim (mašinskim) putem postupkom vibriranja. Tokom procesa vibriranja značajno se smanjuju sile unutrašnjeg trenja, tako da dolazi do slobodnog „pakovanja“ čestica i istiskivanja mehurića vazduha iz mase. Efikasnost ugrađivanja sveže betonske mase zavisi od trajanja i intenziteta vibriranja. Postoji nekoliko osnovnih tipova vibratora: površinski vibratori, unutrašnji vibratori (pervibratori), vibrostolovi i spoljašnji vibratori (oplatni vibratori).

Kompaktiranje, tj. ugrađivanje betona u oplatu zavisi od konzistencije sveže betonske mešavine, odnosno od obradljivosti:

- beton krute konzistencije se ugrađuje pomoću raznih vibratora (unutrašnji, površinski, vibro sto ili ploča, itd.), mašina za nabijanje, mašina za nabijanje na principu komprimovanog vazduh;
- beton plastične konzistencije koji služi za izradu specifičnih, nedostupnih ili izrazito tankih elemenata peći ili u slučaju reparacije ugrađuju se uz pomoć vibratora, pri čemu su najpreporučljiviji unutrašnji vibratori kako ne bi došlo do segregacije svežeg betona;
- beton tečne konzistencije se primenjuju na nedostupnim mestima, velikim površinama na kojima je potreban tanak sloj betona ili za reparaciju, i ugrađuju se isključivo mašinskim putem pod pritiskom, jer imaju veliku tendenciju ka segregaciji. Poznati su još pod nazivom torkret betoni.

Postoje propisani rokovi skidanja oplata. Oplata se uklanja tek kada je beton dovoljno očvrstnuo i skidanje se najčešće vrši po fazama. U vreme skidanja oplata čvrstoća betona ne sme biti manja od 30 % propisane marke betona u slučaju zidova i 70 % propisane marke kod ploča. Ako je element u vreme skidanja oplata već opterećen onda se oplata ne sme skidati sve do trenutka postizanja propisane marke betona.

Zbog promenljivog napona i osobine skupljanja betona posebno treba obratiti pažnju na spojna mesta u konstrukciji. Njihova veličina zavisi od dimenzija konstrukcije i vrste betona koji se koristi. U slučaju prefabrikovanih elemenata rešenje spojnih mesta je nađeno u primeni vatrostalog maltera i povezivanja prefabrikovanih blokova istim. Vatrostalni malter ima sposobnost da izdrži i najveća opterećenja kojima je izložen u toku rada peći. Kod *in-situ* izlivenog betona ne sme da postoji veza između susednih ploča (postoji zazor od par mm). U suprotnom spojevi će biti izloženi silama, koje su posledica dimenzionalnih promena betona nastalih usled procesa zagrevanja i hlađenja i u nekom trenutku to će dovesti do nastanka pukotina i prslina u oblozi.

Nega ugrađenog betona predstavlja veoma značajnu fazu u sklopu tehnološkog procesa izrade elemenata od betona. Nega betona se sastoji u sprečavanju isparavanja vode iz betona i polivanju ugrađenog betona vodom. Cilj je da se spreči da beton izgubi vodu koja je neophodna za odvijanje procesa hidratacije, kao i da se eliminišu štetne posledice skupljanja betona u vremenu kada beton još nije u stanju da podnese veća unutrašnja naprezanja. Nega betona je jako bitna jer u toku očvršćavanja dolazi do vezivanja slobodne vode od strane cementne komponente i formiranja hidraulične veza koja betonu omogućava da postigne čvrstoću.

Nega betona počinje 4 - 5 sati nakon ugrađivanja. Dužina nege zavisi od više faktora (sastav betona, zahtevani kvalitet, itd.), pri čemu ona mora trajati najmanje 7 dana i ne manje od vremena potrebnog betonu da postigne 60 % predviđene marke. Beton se u vlažnom stanju

može održavati polivanjem vodom, pokrivanjem mokrim tkaninama, papirom ili folijama, odnosno korišćenjem svih sredstava koje su u stanju da spreče naglo isparavanje vode iz betona. Ako se koristi visoko-aluminatni cement, poželjno je da oplata bude uklonjena u toku nege (izuzev kod visoko opterećene konstrukcije).

Proces hemijskog očvršćavanja vatrostralnog betona počinje u izvesnoj meri već nakon mešanja i kompaktiranja, ali je očvršćavanje betona proces koji traje jako dugo. Čvrstoća betona se tokom vremena menja po zakonima koji imaju približno eksponencijalni ili logaritamski oblik. Nominalne čvrstoće betona se dobijaju pri starosti od 28 dana, tj. ova čvrstoća se smatra referentnom. Nakon dvadesetosmog dana čvrstoća se relativno malo menja. U cilju ubrzanog očvršćavanja i skidanja oplata u rekordnom vremenu primenjuju se termički tretmani. Ovaj postupak se koristi u industriji prefabrikovanih elemenata.

2.3.3. Termički tretman vatrostralnih betona

Vatrostalni beton u uslovim eksploatacije konačnu strukturu i svojstva postiže tek nakon ugradnje u metalurški agregat i puštanja agregata u rad. Na visokim temperaturama odvija se proces "tempovanja".

Sušenjem se uklanja višak vode iz uzoraka vatrostralnog betona. Na temperaturama od aproksimativno 300 do 900 °C, dolazi do procesa dehidracije i pogoršanja mehaničkih karakteristika vatrostralnog betona zbog povećanja poroznosti. Na temperaturama većim od 900 °C do tada prisutnu hidrauličnu vezu između veziva (cementa) i agregata zamenjuje keramička veza, odnosno dolazi do procesa sinterovanja u vatrostralnom betonu.

Osušeni uzorak betona od aluminatnog cementa, zagrejan i do visoke temperature ima zadovoljavajuću čvrstoću, a otpornost aluminatnog cementa prema toploti je tolika da se on smatra jednim od najboljih vatrostralnih veziva. Razlog za povoljna mehanička i termička svojstva vatrostralnih cementa, a samim tim i vatrostralnih betona je jaka keramička veza koja zamenjuje hidrauličku vezu.

2.3.4. Sinterovanje vatrostralnih betona

Sinterovanje je proces povećanja gustine i mehaničke čvrstoće keramičkog materijala koje se odvija u toku toplotne obrade procesom pečenja. U toku procesa sinterovanja dolazi do smanjenja poroznosti, povećanja gustine i mehaničke čvrstoće. Sinterovanje je spontani proces denzifikacije poroznog tela pri visokim temperaturama. ^[11]

U toku procesa sinterovanja dolazi do formiranja keramičke veze između agregata i veziva (cementa). Pod dejstvom visokih temperatura usled odvijanja izvesnih procesa postiže se željena mikrostruktura koja određuje svojstva vatrostralnog betona. Procesi koji se odvijaju u toku faze sinterovanja su raznovrsni i zavise od tipa materijala koji se sinteruje, a za vatrostalni beton su najznačajniji: dekomponovanje, kristalizacija, fazne transformacije i sam postupak preuređenja zrna i promene njihove veličine i oblika, pri čemu dolazi do popunjavanja pora i njihove eliminacije iz betona.

2.3.4.1. Stadijumi sinterovanja

U toku toplotne obrade – procesa sinterovanja, najveće promene trpe pore: menja se oblik, pore prelaze u kanale i na posletku dolazi do promene veličine. Razlikuju se tri bitna stadijuma sinterovanja: ^[11]

- prvi stadijum obuhvata stanje sistema povezanih čestica sa otvorenim porama i bez znatne promene gustine;
- drugi stadijum u kome sistem čestica počinje da se sabija, dolazi do skupljanja, pore se zaokružuju i zatvaraju;
- treći stadijum odgovara sistemu koji sadrži zatvorene i izolovane pore, udaljene jedne od drugih i između njih nema međudejstva.

Nabrojani stepeni ne moraju teći sukcesivno, dešava se i da su paralelni.

2.3.4.2. Mehanizmi sinterovanja

Pogonska sila denzifikacije pri sinterovanju je težnja ka smanjenju velike površinske energije sistema koja proizilazi iz velike specifične površine materijala. Povezivanjem čestica smanjuje se ukupna razvijenost površine, tj. smanjuje se granična površina između čvrste i gasovite faze i nastaje međupovršina čvrsto-čvrsto koja ima manju površinsku energiju.

Iako je pogonska sila za sve sisteme ista, razlikuju se mehanizmi sinterovanja kojima se dolazi do krajnjeg stanja. Najčešći mehanizmi prenosa materije su:

- isparavanje – kondenzacija;
- viskozni i plastični tok;
- površinska difuzija;
- difuzija duž granice zrna;
- zapreminska difuzija.

U slučaju mehanizma isparavanje – kondenzacija prenos mase se ostvaruje usled razlike napona pare čvrste faze u različitim delovima sistema (tzv. pojave na krivim graničnim površinama). Između dve čestice koje se sinteruju obrazuje se kontakt u vidu „vrata“. Vrat ima konkavnu površinu, a čestice koje se sinteruju konveksnu. Napon pare je na konveksnoj površini veći, a na konkavnoj manji i usled te razlike materija isparava sa površine čestice, prenosi se kroz gasnu fazu i kondenzuje na vratu. Na taj način se povećava kontakt između čestica, ali se ne smanjuje njihovo međusobno rastojanje. Menja se oblik pora, ali ne i njihova veličina. Ovaj mehanizam ne doprinosi skupljanju.

U slučaju difuzije materije u čvrstom stanju dolazi do transporta materije zahvaljujući razlici koncentracija vakansija (defekata, atomskih praznina) na konveksnoj i konkavnoj površini. Koncentracija vakansija je veća na konkavnoj površini, a konkavni oblik ima vrat koji se formira između čestica koje sinteruju. Vakansije se kreću iz oblasti vrata prema površini čestica, a to odgovara difuziji materije u suprotnom smeru, tj. od površine čestica u oblast vrata.

Zavisno od načina difundovanja materije postoji nekoliko podmehanizama. Ako se materija kreće sa površine zrna ka vratu – reč je o površinskoj difuziji, a ako se difunduje kroz zapreminu zrna prema vratu onda je u pitanju zapreminska difuzija. Postoji i slučaj kad se materija transportuje iz granice zrna u vrat i tada je u pitanju difuzija duž granice zrna. U slučaju zapreminske difuzije i difuzije duž granice zrna dolazi do realnog približavanja zrna što obezbeđuje makroskopski efekat skupljanja proizvoda koji se sinteruje, dok površinska difuzija ne doprinosi skupljanju proizvoda već samo povećanju stepena ostvarenog kontakta čestica. Ako u materijalu koji sinteruje postoje dislokacije, tada dolazi do difuzije materije iz dislokacije u površinu vrata, odnosno šupljina koje se nalaze u vratu u dislokaciju. Princip je isti kao kod zapreminske difuzije.

Postoji i slučaj sinterovanja u prisustvu tečne faze koja se zahvaljujući kapilarnim silama prenosi u sistem i ubrzava denzifikaciju i popunjavanje pora. Moguće su različite vrste sinterovanja u prisustvu tečne faze u zavisnosti od količine tečne faze. Kada se sinterovanje izvodi u prisustvu velikih količina tečne faze nastajanje neporoznog proizvoda se ostvaruje

tako što veoma viskozna tečna faza (rastop) povezuje kristalna zrna koja su praktično dispergovana u rastvoru. Hlađenjem rastop očvršćava, pa se dobija mikrostruktura izgrađena od velikog udela staklaste faze koja je smeštena između kristalnih zrna. Poroznost ovakvih materijala je praktično jednaka nuli.

U slučaju sinterovanja u prisustvu malih količina tečne faze, tečna faza je prisutna duž granice zrna i kvasi zrna. Kao i kod sinterovanja u čvrstoj fazi, proces sinterovanja u tečnoj fazi se može podeliti u dva glavna stadijuma koji se međusobno preklapaju: period preraspoređivanja zrna i period eliminacije pora. Jedina razlika je u tome što se na granicama zrna, u predelu gde se formira vrat, pojavljuju tanki slojevi tečne faze umesto čvrste faze. Difuzija duž granice zrna, kao i površinska difuzija, predstavlja difuziju kroz sloj tečne faze. Mali zapreminski udeo tečne faze se javlja kod svih materijala, naročito ako polazni materijali sadrže primese. Često se i ne pravi razlika između sinterovanja u čvrstoj fazi i sinterovanja u prisustvu malih količina tečne faze, jer skoro uvek u čvrstoj fazi koja sinteruje dolazi do tzv. kontaktnog topljenja, odnosno pojave tečne faze na kontaktu dve čestice. Prilikom sinterovanja u prisustvu malih količina tečne faze osnovni mehanizmi koji dovode do denzifikacije su isti kao i pri sinterovanju u čvrstoj fazi, a to su difuzioni mehanizmi.

Kao treći vid sinterivanja, pored sinterovanja u čvrstoj fazi i sinterovanja u prisustvu tečne faze, javlja se i sinterovanje pod pritiskom, tzv. toplo presovanje. U ovom slučaju se javlja viskozni i plastični tok tj. makroskopski tok materije: grupe atoma bivaju prenošene puzanjem – plastičnim deformacijama nastalim pod dejstvom opterećenja. ^[11, 12]

Kod vatrostalnih betona su zastupljeni mehanizmi: difuzija duž granice zrna, viskozni i plastični tok i površinska difuzija.

2.3.4.3. Promena dimenzija pora i zrna u toku sinterovanja

U toku sinterovanja menjaju se dimenzije pora i zrna. Pore su na početku povezane u sistem otvorenih „kanala“. Cilindrične pore, zatim, počinju da se „lome“ formiranjem zatvorenih pora. Otvorena poroznost jako dugo opstaje u materijalu, čak i pri gustini od oko 85 % od teorijske gustine. Tek kod gustine materijala od oko 95 % od teorijske gustine, otvorena poroznost biva zamenjena zatvorenom.

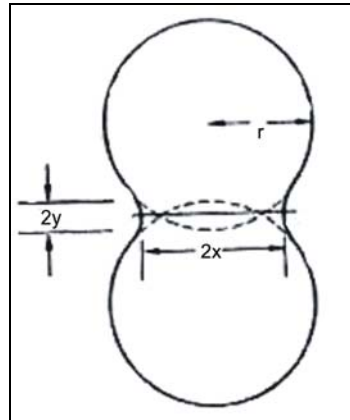
U toku krajnjeg stadijuma sinterovanja dolazi do rasta zrna i to vodi ukрупnjavanju mikrostrukture. Prosečna veličina zrna se povećava jer veća zrna rastu na račun manjih. Broj zrna se pri tome, naravno, smanjuje. Ukрупnjavanje zrna se vrši tako što se granica zrna praktično „kreće“. Pri tome, zapravo, dolazi do procesa difuzije atoma kroz pomenutu granicu, iz jednog zrna u drugo zrno. Taj proces je funkcija temperature i koeficijenta difuzije atoma. U procesu „rasta zrna“ treba naročitu pažnju obratiti na inkluzije, koje su u ovom slučaju gotovo uvek pore. Pore nekada ne mogu da prate brzinu kretanja granice zrna i one usled premeštanja atoma i same menjaju mesto. O tome se mora voditi računa ako se želi postići gustina materijala blisku teorijskoj. Najgori slučaj je da pora ostane zarobljena unutar zrna. Takva pora se kasnije teško može ukloniti.

Sekundarna rekristalizacija ili diskontinualni rast je još jedna negativna pojava. Sekundarna rekristalizacija je "abnormalan" rast malog broja velikih zrna na račun manjih. Dešava se obično kad je kontinualni rast zrna sprečen prisustvom nečistoća, neke neželjene faze ili pora. Sekundarna rekristalizacija nepovoljno utiče na mehanička svojstva proizvoda, jer se duž granica velikih zrna mogu javiti velika naprezanja koja su, opet, uzrok nastanka pukotina i smanjenja mehaničke čvrstoće. ^[11,12]

2.3.4.4. Kinetika sinterovanja

Kinetika sinterovanja proučava zavisnost skupljanja materijala od vremena u izotermnim uslovima. Pod pretpostavkom da se kod vatrostalnih betona mehanizam transporta mase vrši difuzijom, najvažniji proces pri sinterovanju je migracija praznina (vakansija) u među-površinu granice zrna, i obrnuto migracija atoma sa granice zrna u površinu vrata. Do skupljanja dolazi u toku proces difuzije duž granice zrna.^[12]

Kingeri i Berg^[12] su predložili prvi model procesa sinterovanja u čvrstoj fazi mehanizmom difuzije duž granice zrna. Granice zrna deluju kao "ponor" za praznine, a površina vrata kao "izvor" praznina. Dve sferne čestice formiraju vrat putem prenosa mase iz oblasti granice zrna u oblast vrata, preko transporta atomskih praznina, u oblast granice zrna (Slika 2.^[11]). Jednačina (2.11) povezuje skupljanje sistema sa veličinom vrata:



Slika 2. Sferne čestice koje formiraju „vrat“ u toku procesa sinterovanja^[11]

$$y = \frac{x^2}{4r} \quad (2.11)$$

gde je:

x - širina vrata,

y - visina vrata,

r - poluprečnik zrna.

Relativno skupljanje y/r je jednako relativnom skupljanju uzorka kao celine: $\Delta L/L_0$. Opšti oblik jednačine za rast vrata mehanizmom difuzije je:^[12]

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = C_1 \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^p = C_2 \frac{K_d \cdot E_p \cdot V_{pr} \cdot t}{r^m} \cdot \frac{1}{k \cdot T} \quad (2.12)$$

gde je:

n, m, p, C_1, C_2 - konstante,

K_d - koeficijent difuzije,

E_p - površinska energija,

V_{pr} - zapremina atomske praznine,

t - vreme,

k - Bolcmanova konstanta,

T - apsolutna temperatura.

Ako se usvoji da je površina (A) i zapremina vrata (V):^[12]

$$A = \frac{\pi^2 \cdot x^3}{2r} \quad (2.13)$$

$$V = \frac{\pi \cdot x^4}{4r} \quad (2.14)$$

$$\Delta C = \frac{E_p \cdot V \cdot C_0}{k \cdot T \cdot y} \quad (2.15)$$

gde je:

C_0 - koncentracija praznina na ravnoj površini,
 C - koncentracija praznina na datoj površini.

Koeficijent difuzije praznina (K_d) je:^[12]

$$K_d = \frac{K^*}{V \cdot C_0} \quad (2.16)$$

gde je:

K^* - koeficijent samodifuzije.

Fluks praznina J je:

$$J = 4K_d \cdot \Delta C \quad (2.17)$$

Iz jednačina (2.11) i (2.17) sledi:^[12]

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma \cdot V_{pr} \cdot K^*}{k \cdot T} \right)^{1/5} \cdot r^{-3/5} \cdot t^{1/5} \quad (2.18)$$

Pri sinterovanju, mehanizmom difuzije duž granice zrna i kroz kristal, istovremeno sa porastom kontakta čestica dolazi i do približavanja centara čestica. Brzina približavanja centara data je sa:

$$\frac{d\left(\frac{x^2}{2r}\right)}{dt} \quad (2.19)$$

Zamenom u izraz (2.18) i sređivanjem sledi:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = K_s \cdot t^{2/5} \quad (2.20)$$

gde je:

K_s - konstanta,

V - zapremina,

L - linearna dimenzija uzorka.

Za kvantitativnu formulaciju linearnog skupljanja pri procesu sinterovanja u praksi se koristi jednačina: ^[12]

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K_s \cdot t^n \quad (2.21)$$

gde je:

n - konstanta koja zavisi od mehanizma sinterovanja (0,4 - 0,5).

Konstanta brzine sinterovanja (K_s) zavisi od temperature eksponencijalno:

$$K_s = K_s' \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.22)$$

gde je:

E_a - eksperimentalna energija aktivacije procesa izotermnog skupljanja sistema,

K_s' - predeksponencijalni faktor.

Postoji više sličnih jednačina za opisivanje kinetike sinterovanja:

$$\frac{(V_0 - V_{\text{sin } t})}{(V_{\text{sin } t} - V_{\text{bezpora}})} = K_s \cdot t^n \quad (2.23)$$

$$\frac{\rho_{\text{sin } t}}{\rho} = K_s \cdot t^n \quad (2.24)$$

$$\frac{(V_0 - V_{\text{sin } t})}{(V_{\text{sin } t} - V_{\text{bezpora}})} = \exp(K_s \cdot t^n) \quad (2.25)$$

$$\frac{(\rho_0 - \rho_{\text{sin } t})}{(\rho_{\text{sin } t} - \rho_{\text{bezpora}})} = K_s \cdot t^n \quad (2.26)$$

gde je:

ρ - gustina;

n - indeks koji se odnosi na početak sinterovanja.

2.4. Sličnosti i razlike vatrostalnih i građevinskih betona

Vatrostalni betoni su u suštini po sastavu jednaki građevinskim betonima: sastoje se od agregata i veziva i eventualno aditiva. Vatrostalni betoni se razlikuju od građevinskih betona po vatrostalnosti koja je iznad 1850 °C. Za razliku od građevinskih betona, vatrostalni betoni

moraju da zadovolje zahtev da na povišenim temperaturama ne sme da im se bitno menja oblik, dimenzije i čvrstoća.

Jedna od bitnih razlika između građevinskih i vatrostralnih betona je i to što se kod vatrostralnih betona koriste vatrostralni agregati. Vatrostralni agregati koji se primenjuju imaju strogo definisane karakteristike u pogledu vatrostralnosti i postojanosti na visokim temperaturama. U slučaju vatrostralnog betona se pored standardnog portland cementa, koriste i specijalna veziva koja omogućavaju nastanak čvrste, tzv. keramičke veze unutar strukture betona koja se ne razara u uslovima povišene temperature u toku eksploatacije. Aluminatni cement, koji je najčešće primenjivano vezivo kod vatrostralnih betona, retko se koristi za druge svrhe. Pored aluminatnog cementa kao vezivo kod vatrostralnih betona se primenjuje još niz drugih vezivnih agensa kao što su vodeno staklo ili fosfati.

U odnosu na samu tehnologiju proizvodnje, razlike između građevinskog i vatrostralnog betona su od zanemarljivog značaja. Osnovna razlika je u tome što vatrostralni beton nakon ugradnje u metalurški agregat prolazi kroz termički tretman pri čemu dolazi do sinterovanja i formiranja keramičke veze između zrna cementa i zran agregata.

Mehaničke čvrstoće vatrostralnih betona su niže od čvrstoća građevinskih betona. Mehanička čvrstoća nije jedan od najvažnijih parametara koji određuju kvalitet vatrostralnog betona, kao što je to slučaj kod građevinskih betona. Kvalitet i primenjivost vatrostralnog betona određuju svojstva kao što su vatrostalnost, tačka početka omekšavanja, tačka kraja omekšavanja, itd. Vatrostralni betoni su termostabilniji i bolji toplotni izolatori nego građevinski betoni.

2.5. Primena vatrostralnih betona

Vatrostralni betoni se primenjuju u termičkim uređajima kao obloga peći, za oblaganje zidova, podova, tj. podnožja, svodova i drugih delova peći, pomoćnih uređaja, dimovoda, kotlova, rekuperatora, itd. pri čemu se ili mogu ugrađivati gotovi delovi ili liti *in-situ*.

Vatrostralni betoni se mogu klasifikovati na različite načine, a jedna od najčešće primenjivanih klasifikacija je prema tipu proizvoda koji treba dobiti:^[7]

- betonski blokovi (prefabrikovani betonski elementi različitih dimenzija koji se gotovi donose na mesto ugradnje);
- betonske smese (neoblikovani proizvodi - betonske mešavine koje se pripremaju na mestu ugradnje i specijalne betonske mešavine za torkretiranje ili injektiranje);
- betonske mase (vatrostralni malteri i nabojne mase).

Primer betonskih blokova su krupni silika betonski blokovi, koji se pripremaju od loma i škarta slika opeke, kvarcita ili kvarca uz primenu vodenog stakla ili aluminijum-fosfata kao veziva. Betonska masa se priprema u standardnoj betonskoj mešalici, sa tim da se najpre dodaje krupnozrni agregat sa vodenim staklom ili rastvorom aluminijum-fosfata, a tek nakon što se oni izmešaju dodaje se sitnozrni agregat (punioc) sa aditivom za ubrzanje procesa očvršćavanja. Mešavina se priprema pred samo oblikovanje i potom se uz pomoć vibratora ugrađuje u kalup ili oplatu. Sušenje proizvedenih blokova ili monolitnog ozida se vrši do sadržaja vlage (0,5 - 2 %). Ovakvi betonski blokovi se uglavnom primenjuju za ozid dubinskih peći u valjaonicama.

Silika vatrostralni betoni su sličnog sastava mešavine kao silika betonski blokovi, ali predstavljaju neoblikovani vatrostralni materijal - betonsku smesu. U sastav silika vatrostralnog betona ulazi: kristalni kvarc granulacije od 0 - 3 mm, 20 - 25 % rastvora vodenog stakla i troska koja ima ulogu očvršćivača vodenog stakla u količini 2 - 4 % od ukupne mase betona. Silika vatrostralni beton se primenjuje u slučaju monolitnih vatrostralnih ozida kazana za livenje. U ovom slučaju beton nije oblikovan, već se ugrađuje metodom livenja. Betonska

masa je nešto tečnije konzistencije (sadržaj vode 15 – 18 %), tako da može lagano da se ulije u zatore između armaturnog sloja vatrostralnog ozida kazana i oplatae.

U slučaju zahtevane visoke otpornosti ozida prema baznim troskama upotrebljavaju se silika nabojne mase sa određenim sadržajem vatrostralne gline, a koje su pripremljene na bazi fosfatnog veziva. Vatrostalna glina smanjuje poroznost proizvoda i time utiče na njegovu otpornost prema troskama. Izdržljivost nabijenog vatrostralnog ozida kazana je veća za 1,5 do 2 puta u odnosu na izdržljivost šamotnog oblikovanog materijala.

Za formiranje novog vatrostralnog ozida ili eventualnu popravku postojećeg ozida u toku eksploatacije koriste se specijalne torkret mase. Postupak ugradnje naziva se torkretiranje, a podrazumeva ugrađivanje betona specijalnim torkret mašinama (rasprskivačima) iz kojih se mešavina tečne konzistencije izbacuje pod pritiskom na predviđenu površinu. Za postupak torkretiranja se koriste različite šeme:

- torkret masa se meša sa vodom, a zatim se tako pripremljena unosi u torkret aparat sa diznom, odakle se pomoću komprimovanog vazduha pod pritiskom nanosi na oštećene delove vatrostralnog ozida;
- torkret masa se u suvom obliku dovodi u diznu, tu se vlaži, a potom se putem komprimovanog vazduha nanosi na površinu metalurškog agregata;
- najveći efekat se postiže pomoću plamenog torkretiranja, što je postupak u kome se torkret masa dovodi u plamen nastao sagorevanjem kerozina u oksidnoj atmosferi (temperatura plamena može da bude i iznad 2000 °C).

U torkret masu dodaje se veća količina vode nego u običnu betonsku mešavinu, zatim vatrostalni punioc, veziva i specijalni dodatci koji obezbeđuju bolje prijanjanje vatrostralnog ozida na površinu i sprečavaju otpadanje zrna od iste. Kao vezivo primenjuje se cement, vatrostalna glina, fosfatno vezivo i sl. Komponente se zajedno mešaju i melju do jako velikog stepena usitnjenosti (90 % mešavine mora da prođe kroz sito otvora 0,088 mm).

Vatrostalni rastvori su vodene suspenzije specijalnih smeša različite konzistencije koje se koriste za povezivanje zidarskih elemenata. Svaki rastvor se obično sastoji iz sledećih komponenata: osnovne inertne mase u vidu finomlevenog praha, plastične komponente (plastifikatora), aditiva ili drugih dodataka za poboljšanje vezivnih svojstava rastvora i vode. Dešava se i da se ozid formira bez maltera (tzv. zidanje na suvo), a uski šavovi (fuge) se zasipaju finom frakcijom istog sastava kao i opeke od kojih se gradi ozid, dok se u drugim slučajevima upotrebljava metalni lim koji se ugrađuje između opeka. Rastvori se dele na šamotne rastvore, rastvore na bazi SiO₂ i na rastvore za grafitne blokove. Rastvor mora da zadovolji neke opšte zahteve koji proizilaze iz njihove namene: moraju da obezbede gusti šav (fugu) i čvrsto vezivanje sa opekama, hemijski sastav rastvora mora biti vrlo blizak hemijskom sastavu opeke koju povezuje, rastvor ne sme da ima veće skupljanje – tj. termičko širenje fuge i njena povezanost sa opekama moraju biti usaglašeni jer u suprotnom dolazi do razaranja i odvajanja mase od opeke. Granulometrijski sastav treba da bude takav da najkrupnija zrna punioca budu 2 - 3 puta manja od debljine fuge. Pretpostavka je da će u budućnosti malter biti zamenjen plastičnim folijama koje će se postavljati između opeka, što ima niz prednosti kao savršeno popunjavanje fuga, veća kompaktnost, ali problem folija je što sagorevaju iznad 800 °C, tako da malteri i dalje predstavljaju nezamenjivu vezivnu masu.

U današnje vreme se intenzivno radi na razvoju novih i unapređenju postojećih tehnologija proizvodnje vatrostralnih betona. Vatrostalni betoni sve više zamenjuju oblikovane vatrostralne proizvode. Udeo proizvodnje betona u ukupnoj proizvodnji vatrostralnih materijala, u razvijenim zemljama, danas iznosi do 40 %.

Vatrostalni oblikovani materijali standardnih dimenzija sa jedne strane pokazuju dobra mehanička svojstva, ali sa druge imaju specifične tehno-ekonomske nedostatke. Za proizvodnju oblikovanih vatrostralnih materijala neophodni su teška mehanizacija i automatizovani procesi. Učešće mehanizacije u ukupnoj ceni proizvoda iznosi više od 50 %.

Cena zidanja industrijske peći standardne veličine ne učestvuje u ukupnoj ceni sa više od 5 %. Zaključak je da cena proizvodnje oblikovanog materijala predstavlja veliku stavku u odnosu na cenu samog postupka izgradnje industrijske peći. Iz tog razloga se sve više nameće potreba da se oblikovani vatrostralni materijali zamene vatrostralnim betonima.

Prednosti vatrostralnog betona u odnosu na oblikovane vatrostralne materijale su: ^[2]

- betonski vatrostralni ozidi su monolitni, pa zbog toga ne postoji mogućnost razaranja po šavovima (fugama) kao što je to slučaj kod vatrostralnih opeka;
- oblikovani vatrostralni materijali se obično termički obrađuju u oksidacionoj atmosferi pa njihov fazni sastav uglavnom odlikuju oksidne forme. Problem se javlja kada se u eksploataciji koristi redukciona atmosfera – može doći do promene u faznom sastavu, a kao posledica toga do promene zapremine i do razaranja strukture gotovog proizvoda. To se kod betona ne dešava;
- u procesu sinterovanja opeka neki minerali kristališu iz tečne faze, a u toku eksploatacije dolazi do obrnutog procesa - formira se tečna faza i dolazi do rastvaranja minerala. Ako je količina tečne i čvrste faze različita dolazi do „labavljenja“ strukture i povećanja slobodne energije vatrostralnog proizvoda i dešava se da fazni sastav termički obrađene opeke više ne odgovara uslovima eksploatacije. Kod vatrostralnih betona se to ne dešava jer se njihova struktura i sastav u znatnoj meri oblikuju tek nakon ugradnje u metalurški (termički) agregat, odnosno u toku eksploatacije;
- prednost betona je i njegova visoka termostabilnost. Beton je nehomogen i kod njega je promena temperature po debljini vatrostralnog ozida nelinearan, formiraju se različiti temperaturni gradijenti, a time nastaju i različita termička naprezanja. Klasični vatrostralni materijali imaju uniformniju strukturu, a time i veću termičku provodljivost. Mala toplotna provodljivost je veoma važno svojstvo vatrostralnog betona.

Postoje i određeni nedostaci u primeni vatrostralnih betona: mala otpornost na trenje i smanjenje čvrstoće u određenim temperaturnim intervalima.

3. SVOJSTVA VATROSTALNIH BETONA I METODE ODREĐIVANJA

Vatrostalni betoni su u toku eksploatacije izloženi različitim nepovoljnim uticajima. Da bi se razorno dejstvo pojedinih nepovoljnih uticaja ocenilo, bilo je neophodno razviti specifične metode za praćenje promena svojstava vatrostalnih betona. Iz tog razloga razvijene su mnogobrojne standardne i specijalizovane laboratorijske metode za ispitivanje svojstava vatrostalnih betona, koje mogu biti destruktivnog ili nedestruktivnog tipa.

3.1. Makrostruktura i mikrostruktura vatrostalnih betona kao kompozitnih materijala

Vatrostalni betoni su tipični predstavnici grupe heterogenih, poroznih kompozitnih materijala.

Mikrostruktura vatrostalnih betona predstavlja prostornu raspodelu čestica i pora u materijalu. Postoje dva tipa mikrostrukture:

- primarna (granulometrijski sastav čvrste komponente i raspodela pora);
- sekundarna (posledice transformacija pri termičkoj obradi - npr. sinterovanju).

Dok je mikrostruktura definisana poroznošću, propustljivosti gasova i specifičnom površinom, makrostruktura se generalno odnosi na teksturu vatrostalnog materijala. Struktura materijala i njeno definisanje (veličina čestica, pore, faze) su od velikog značaja za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava vatrostalnog betona kao finalnog proizvoda i za specifikovanje njegove primene.

3.1.1. Poroznost

Poroznost predstavlja zapreminski udeo praznog prostora u materijalu, odnosno onog prostora koji je mogao biti ispunjen čvrstom supstancom, a nije. Pore u vatrostalnom betonu su skoro uvek nepravilnog oblika i prostiru se u svim pravcima kroz masu materijala.

Pore mogu biti: ^[4]

- zatvorene sa obe strane – međusobno nepovezane (nepropusne);
- otvorene - međusobno povezane ili otvorene prema površini (propusne).

Poroznost materijala se deli na ukupnu, otvorenu i zatvorenu poroznost.

Otvorena, prividna poroznost je najznačajnija i direktno utiče na fizičko-mehanička svojstva vatrostalnog betona. Fizičko-mehanička svojstva su direktna funkcija zastupljenosti, rasporeda, veličine i geometrije pora.

Otvorena poroznost je zapreminski udeo svih pora u materijalu koje su međusobno povezane i povezane sa spoljašnjom sredinom. Otvorena ili prividna poroznost uzorka vatrostalnog betona se može odrediti na osnovu zapremine upijene vode. ^[4]

$$P_p = \frac{(m_v - m_s)}{V\rho_v} \cdot 100 \quad (\%) \quad (3.1)$$

gde je:

P_p – otvorena, prividna poroznost (%),

V – zapremina uzorka (m^3),

m_s – masa suvog uzorka (g),

m_v – masa uzorka nakon upijanja vode (g),

ρ_v – gustina vode, (1000 kg/m^3).

Odnos mase upijene vode i mase uzorka je upijanje vode (U_v):

$$U_v = \frac{(m_v - m_s)}{m_s} \cdot 100 \quad (\%) \quad (3.2)$$

Odnos prividne poroznosti i procenta upijanja vode je prividna gustina (ρ_p):

$$\rho_p = \frac{P_p}{U_v} = \left(\frac{\frac{m_v - m_s}{V}}{\frac{m_v - m_s}{m_s}} \right) = \frac{m_s}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3.3)$$

Ukupna poroznost (P) predstavlja zapreminski udeo svih pora sadržanih u materijalu. Ukupna poroznost se može izraziti preko prividne gustine (ρ_p) i stvarne gustine (ρ_s):

$$P = \frac{V_p}{V} \cdot 100 = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s} \cdot 100 = \left(\frac{1 - \rho_p}{\rho_s} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad (3.4)$$

Zatvorena poroznost (P_z) se izračunava iz razlike ukupne i prividne poroznosti:

$$P_z = P - P_p \quad (\%) \quad (3.5)$$

Vatrostalni betoni spadaju u grupu poroznih materijala sa izrazito heterogenom strukturom. Poroznost vatrostalnih betona varira u širokom opsegu od 10 – 80 %.

Na osnovu propisane poroznosti vatrostalnog betona vrši se i odabir sirovina za projektovanje mešavine, zatim izbor specifičnosti tehnološkog postupka obrade, itd.

3.1.2. Propustljivost gasova

Kada na površinama koje ograničavaju uzorak materijala postoji razlika pritiska ili napona pare, dolazi do kretanja gasa/pare kroz pore i pukotine u materijalu.

Propustljivosti gasova je značajno svojstvo vatrostalnih betona jer se na osnovu ovog parametra može proceniti tekstura vatrostalnog materijala. Prodiranje troske u vatrostalni ozid zavisi od dimenzija pora i poroznosti. Određivanje dimenzija pora je vrlo složeno, pa se često uzima da je mera otpornosti vatrostalnog materijala na trosku zapravo njegova mera propustljivosti gasova. Treba napomenuti da zavisnost nije linearna i da su dobijene vrednost orijentacione.

Ono na šta propustljivost gasova definitivno ukazuje jeste ravnomernost strukture vatrostalnog betona. Prilikom izvođenja jednačine za propustljivost gasova usvojeno je da su pore cilindrični kanali i da gas ima određenu viskoznost:^[9]

$$Q_g = \frac{\pi \cdot r^4 N \cdot A(p_1 - p_2)}{8\eta \cdot L} \quad (3.6)$$

gde je:

Q_g – količina gasa koja prođe kroz probno telo (m^3/s),

p_1 – ulazni pritisak gasa (Pa),

p_2 – izlazni pritisak gasa (Pa),

r – radijus pore (m),

A – površina preseka probnog tela (m^2),

L – dužina cilindričnih pora (m),

N – broj cilindričnih pora na jedan (m^2),

η - dinamička viskoznost gasa (Pa·s).

3.1.3. Specifična površina

Za vatrostalni beton se mogu definisati dve vrste specifične površine: spoljašnja i unutrašnja. Spoljašnja specifična površina, S_p (m^2/g), podrazumeva ukupnu površinu čestica, a unutrašnja specifična površina S_v (m^2/cm^3), predstavlja zbir spoljašnje specifične površine i površine otvorenih pora, pri čemu važi:^[4]

$$S_v = S_p \cdot \rho_p \quad (m^2/cm^3) \quad (3.7)$$

gde je:

ρ_p - prividna gustina (g/cm^3).

Ako zrnasti materijal sadrži samo jednu frakciju, pod pretpostavkom da su čestice sferne, spoljašnja specifična površina se može izračunati na osnovu izraza:

$$S_p = \frac{6}{\rho \cdot d} \quad (cm^2/g) \quad (3.8)$$

gde je:

ρ - gustina (g/cm^3),

d – dimenzija zrna (cm).

3.1.4. Instrumentalne metode za ispitivanje mikrostrukture vatrostalnih betona

Metode za ispitivanje mikrostrukture vatrostalnih betona se mogu podeliti na:

- metode termijske analize;
- metode rendgenske difrakcione analize;
- metode mikroskopske analize.

- Metode termijske analize se zasnivaju na ispitivanju promene fizičkog parametara sistema u funkciji temperature.

Diferencijalno termijska analiza (DTA) se zasniva na principu poređenja termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog etalona, tj. registruje se promena temperature usled odigravanja endotermnih ili egzotermnih procesa u ispitivanom uzorku: kristalizacija, topljenje, isparavanje, adsorpcija, desorpcija, prelaz u staklastu fazu, dehidratacija, razlaganje, oksidacija, redukcija, reakcije u čvrstom stanju, sagorevanje, itd. DTA se koristi za karakterizaciju polaznih komponenata, za analizu promena koje se odigravaju pri toplotnoj obradi, za izučavanje kinetike procesa i dr.

Termogravimetrijska analiza (TGA) se bazira na principu registrovanja promene mase uzorka u toku zagrevanja. Temperature na kojima se odigravaju procesi praćeni promenom mase su karakteristične za pojedine minerale i služe za njihovu identifikaciju i utvrđivanje njihovog prisustva u uzorku. TGA se može koristiti i za kvantitativna ispitivanja, s obzirom da je promena mase direktno proporcionalna količini minerala prisutnog u ispitivanoj komponenti.

TGA i DTA su komplementarne metode i podatci dobijeni jednom tehnikom potvrđuju rezultate druge. TGA nalazi primenu u proučavanju procesa koji se odigravaju pri vezivanju i očvršćavanju cementa, a zato je značajna i za materijale na bazi cementa kao što je vatrostalni beton. Brzina procesa vezivanja i očvršćavanja cementa, i promena koje se dešavaju u toku termičkog tretmana se može pratiti preko količine hemijski vezane vode u mineralima cementa (alit, belit, celit, braunmillerit).

Diferencijalna skening kalorimetrija (DSC) je kvantitativna metoda za određivanje entalpije promena u uzorku koji je podvrgnut kontrolisanom zagrevanju. Glavna primena kalorimetrije je merenje količine toplote (promene entalpije) koja nastaje kao posledica fazne transformacije ili hemijske reakcije odigrane u ispitivanom uzorku na datoj temperaturi, kao i određivanje kinetike reakcije, temperature, toplote kristalizacije, temperature i entalpije topljenja, toplotnog kapaciteta u širokom opsegu temperatura, itd.

Dilatometrijskom analizom se registruje promene dužine ili zapremine ispitivanog uzorka materijala u funkciji promene temperature. Te promene mogu biti pozitivne ili negativne, što zavisi od strukturnih karakteristika materijala koji se ispituje. Dilatometrijskom analizom se može odrediti srednji linearni koeficijent termičkog širenja (α) ili zapreminski koeficijent termičkog širenja (β). Primena dilatometrijske metode u vatrostalnim materijalima je izuzetno značajna. Pri tome nisu važna samo ispitivanja toplotnog širenja kao čisto fizičkog svojstva, već i ispitivanja strukturnih promena u čvrstim materijalima u funkciji temperature. Dilatometrijska ispitivanja pružaju važne podatke o vrsti i karakteristikama ispitivanog materijala, kao i podatke o vođenju tehnološkog procesa. Analizom dilatometrijskih krivih može se odrediti: koeficijent termičkog širenja, karakteristične veličine vezane za proces sinterovanja, bubrenje pečenih uzoraka pod uticajem vlage, postojanost na temperaturne promene, naknadno širenje vatrostalnih materijala na temperaturi primene, itd. ^[3, 14]

- Metode rendgenske difrakcione analize služe za identifikaciju minerala i mineraloškog sastava materijala. Pomoću ovih metoda se može izvršiti kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza, zatim se mogu odrediti vrste kristalne rešetke, prisustvo

pojedinih faza u sistemu, deformacija kristalne rešetke, veličine kristala, itd. Poznavanje mineraloškog sastava materijala je značajno jer vrsta minerala direktno određuje svojstva konačnog proizvoda i mogućnost njegove primene. Značaj rendgenske analize je u njenoj brzini, tako da se u industrijskim uslovima može pravovremeno reagovati i izvršiti određena korekcija mase u cilju dobijanja definisanog mineraloškog sastava i svojstava mase. To je posebno važno u proizvodnji vatrostralnog konstrukcionog i građevinskog materijala. Osetljivost pri detekciji minerala kvalitativnom rendgenskom analizom zavisi od vrste minerala u smeši i njihove kristalne strukture. Zbog toga se za egzaktna ispitivanja paralelno vrše analize i drugim metodama, kao što je IR spektroskopija, DTA, mikroskopija, hemijska analiza i sl. [3, 15, 16]

- Metode mikroskopske analize omogućavaju određivanje parametara strukture, teksture, morfologije, i sl. Ovi parametri omogućavaju procenu ponašanja komponenata u toku tehnoloških procesa dobijanja konačnog proizvoda, s mogućnošću procene ponašanja materijala u uslovima primene. Uz to mikroskopska ispitivanja mogu dati i kvantitativne odnose u mikrostrukтури materijala. U slučaju vatrostralnih betona se mogu primeniti različite metode mikroskopske analize zavisno od toga koji se nivo strukture ispituje i koja je korelacija između svojstava tražena: optička mikroskopija, termo-mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). [3, 15, 16]

3.1.5 Metoda analize slike za određivanje veličine i udela pora i primesa u vatrostralnom betonu

Image Pro Plus predstavlja specijalizovani program za analizu i obradu slike. Program prepoznaje i omogućava rad svim poznatim formatima slika (*TIFF, JPEG, BMP, TGA*). Uz pomoć kolor i kontrast filtera je moguće poboljšanje kvaliteta snimka. Program omogućava brojanje i praćenje uočenih objekata, ručno i automatski, merenje veličine posmatranih objekata, učestanosti njihovog pojavljivanja itd.

Za razliku od manuelnih metoda ili već postojećih sistema koji su ili skupi ili komplikovani za korišćenje, program *Image Pro Plus* se veoma lako koristi i daje pouzdane rezultate. U industriji vodeći program za analizu slika, *Image Pro Plus* pruža čitav niz korisnih informacija za skupljanje i obradu podataka, komunikaciju, merenje, analizu, stavljanje u arhivu, pravljenje izveštaja i prikazivanje slika.

Baza podataka *Image Pro Plus* programa *Gallery Viewer* je specijalizovana za čuvanje, upravljanje i menjanje digitalnih slika. Ovaj program omogućava lako čuvanje slika i podataka smeštanjem posebne foldere. Polja koja korisnik definiše za posebne podatke omogućavaju korisniku da poveže mere i analize podataka za svaku posebnu snimljenu sliku ili folder. Ova polja podataka omogućavaju brzo i efikasno traženje zadate slike.

U *Image Pro Plus* bazi podataka *Gallery Viewer* slike su raspoređene po kategorijama i na taj način je omogućeno lako nalaženje slika ili podatka. Slike mogu da budu sačuvane u folderima koji elektronski mogu da se dodele drugim korisnicima *Image Pro Plus* programa, što omogućava brojnim korisnicima istovremeno učešće u radu. Program je direktno povezan sa *Excel*-om, što omogućava statističku obradu dobijenih podataka.

U ovom radu *Image Pro Plus* program se koristi za analizu uzoraka vatrostralnog betona različitog sastava, praćenja promene poroznosti, promene količine i udela pora, površine pod porama, prečnike pora i oštećenja nastalih sa porastom temperature. Dobijeni podatci su, dalje, povezani sa karakteristikama materijala kao što je čvrstoća pri pritisku, vatrostalnost i slično. [17-20]

3.2. Mehanička i termo-mehanička svojstva vatrostralnih betona

Mehanička svojstva vatrostralnih betona daju informacije o njihovoj sposobnosti da izdrže unutrašnja naprezanja izazvana dejstvom spoljašnjih mehaničkih sila pri normalnim spoljašnjim uslovima (sobnoj temperaturi) ili u uslovima povišene temperature i mehaničkog opterećenja.

Kada su vatrostralni materijali izloženi mehaničkom dejstvu sile javlja se određena deformacija. Vatrostralni materijali spadaju u krta tela i elastične deformacije su im na sobnoj temperaturi tako male da se teško mogu meriti. Zbog toga se otpornost na dejstvo mehaničkih sila kod vatrostralnih betona ne iskazuje veličinom deformacije (izduženjem, skraćanjem, savijanjem, uvijanjem), već naprežanjem koje ispitivani uzorak izdržava do momenta razaranja. Maksimalno naprežanje koje ispitivani uzorci izdrže do razaranja, u zavisnosti od pravca dejstva sile odnosno karaktera naprežanja, služi za određivanje čvrstoće pri pritisku, savijanju, smicanju, torziji, itd. Mehanička čvrstoća materijala je određena mikrostrukturom i teksturom, a to znači kvalitativnim i kvantitativnim faznim sastavom, dimenzijama, oblikom, orijentacijom i raspodelom zrna i pora.

Podatci o mehaničkoj čvrstoći vatrostralnog betona na sobnoj temperaturi služe kao informativne karakteristike kvaliteta ove vrste materijala, a ne kao merilo upotrebne vrednosti, jer se ovi materijali upotrebljavaju na visokim temperaturama. Za donošenje suda o ponašanju vatrostralnih betona pod dejstvom spoljnjih sila na povišenoj temperaturi koriste se podatci o mehaničkoj čvrstoći pri pritisku i pri savijanju eksperimentalno dobijeni na povišenoj temperaturi, a u skladu sa odgovarajućim aktuelnim standardima.

3.2.1. Čvrstoća pri pritisku vatrostralnih betona

Čvrstoća materijala je sposobnost tog materijala da se suprotstavi dejstvu unutrašnjih napona koji se javljaju pod uticajem spoljašnjih sila ili drugih faktora kao što su skupljanje, promena temperature i sl. Čvrstoća pri pritisku ili pritisna čvrstoća (σ_p) vatrostralnih betona je prosečno naprežanje u uzorku koje proizvodi maksimalna, tj. granična sila pritiska u trenutku loma na jedinicu površine poprečnog preseka.

Čvrstoća vatrostralnog betona prvenstveno je određena izborom komponenata, odnosno sastavom betonske mešavine. Pred takvu mešavinu postavljaju se uslovi čvrstoće koju beton treba da zadovolji u različitim temperaturnim uslovima u toku eksploatacije.

Čvrstoća betona se u zavisnosti od temperature menja na sledeći način:

- na početku, pri relativno niskim temperaturama čvrstoća betona raste;
- u intervalu od 100 do 1000 °C, dolazi do dehidracije veziva, tj. gubitka hemijski vezane vode i razaranja polimer-kondenzacione strukture betona, a posledica je smanjenje čvrstoće betona;
- na temperaturama iznad 1000 °C dolazi do procesa sinterovanja, a time se čvrstoća betona ponovo povećava.

Za vatrostralne betone nije toliko značajan kriterijum čvrstoće na sobnoj temperaturi, koliko je bitno da zadovolje traženu čvrstoću na eksploatacionoj temperaturi. Ako se želi proizvesti beton sa maksimalnom čvrstoćom na sobnoj temperaturi, onda ona mora biti zadovoljavajuća sa stanovišta transporta. Takvu čvrstoću obično obezbeđuje čvrstoća veziva. Čvrstoća vatrostralnih betonskih blokova koja može zadovoljiti kriterijume koje iziskuje transport i ugradnja iznosi od 10 do 30 MPa. „Razčvršćavanje“ betona je neželjena pojava i može dovesti kako do pojave pukotina tako i do ozbiljnijih oštećenja. Ovakav beton se ne sme ugraditi.

Čvrstoća vatrostalnog betona je složena funkcija više faktora: čvrstoće agregata, čvrstoće veziva, čvrstoće veze kontaktnih faza, kao i sistema prisutnih napreznja. Napreznja su značajna jer u vatrostalnom betonu kao heterogenom sistemu komponente poseduju različitu čvrstoću i različit stepen deformabilnosti – stoga je napreznje unutar strukture betona neravnomerno raspodeljeno.

Postupak ispitivanja i izračunavanja čvrstoće pri pritisku na sobnoj i na povišenoj temperaturi je isti, samo su uslovi različiti. U slučaju određivanja čvrstoće pri pritisku na povišenoj temperaturi potrebno je imati presu koja se nalazi unutar specijalne komore koja se zagreva do određene, zahtevane temperature.

Za određivanje čvrstoće pri pritisku koriste se uzorci oblika kocke, prizme ili valjka, čije su dimenzije, način pripreme i uslovi ispitivanja propisani standardom. Pomoću hidraulične prese za ispitivanje čvrstoće pri pritisku ili univerzalne mašine za ispitivanje čvrstoće materijala se određuje vrednost maksimalne sile koju uzorak izdržava do momenta razaranja. Na osnovu površine preseka uzorka pre početka razaranja (A_0) i maksimalne sile (F) u momentu razaranja izračunava se čvrstoća pri pritisku: ^[4]

$$\sigma_p = \frac{F}{A_0} \quad (\text{MPa}) \quad (3.9)$$

Kod uzoraka vatrostalnog betona dolazi do razaranja prvobitnog oblika u trenutku kad sila pritiska premaši graničnu vrednost, tj. elastične povratne deformacije budu zamenjene plastičnim nepovratnim deformacijama. U oblasti elastičnih deformacija kod vatrostalnih betona važi *Hook-ov* zakon: ^[4]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.10)$$

gde je:

E – modul elastičnosti (Pa),

ε – relativna deformacija,

σ – napon (Pa).

Teorijska vrednost čvrstoće (σ_t) se može iskazati preko modula elastičnosti (E) kao: ^[4]

$$\sigma_t \approx E / 10 \quad (3.11)$$

Modul elastičnosti za dvofazni materijal je u kome su X_1 i X_2 zapreminski udeli faza se izračunava prema:

$$E_{1,2} = E_1 \cdot X_1 + E_2 \cdot X_2 \quad (3.12)$$

Zavisnost modula elastičnosti od ukupne poroznosti može se prikazati izrazom: ^[2]

$$E = E_0 \cdot (1 - 1,9P - 0,9P^2) \quad (3.13)$$

gde je:

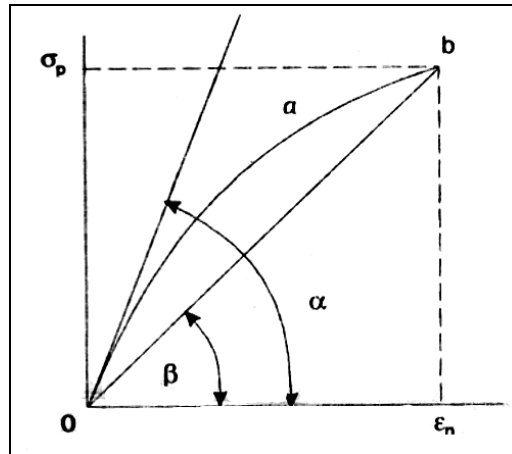
E – modul elastičnosti poroznog materijala (Pa),

E_0 – modul elastičnosti apsolutno gustog materijala (materijal bez pora) (Pa),

P – ukupna poroznost (zapreminski udeo).

Vrednost modula elastičnosti se sa povišenjem temperature neznatno smanjuje i tek pri vrlo visokim temperaturama dolazi do njegovog smanjenja.

Pošto vatrostalni beton nije idealno elastično telo i iako se u zoni elastičnih deformacija ponašanje vatrostalnog betona može aproksimirati *Hook*-ovim zakonom, na dijagramu $\sigma = f(\epsilon)$ su prisutna odstupanja od idealne linearne zavisnosti. Ova odstupanja su direktna posledica strukture materijala. Razlikuju se dva modula elastičnosti: $E_\alpha = \text{tg}(\alpha)$ na osnovu ugla početne deformacije α , i $E_\beta = \text{tg}(\beta)$ na osnovu ugla konačnog razaranja β (Slika 3., [2]). Odnos E_α / E_β može da posluži kao pokazatelj strukture materijala (npr. kad lim $(E_\alpha / E_\beta) \rightarrow 1$, struktura materijala teži ujednačenosti). [2]



Slika 3. Dijagram deformacije vatrostalnog materijala [2]

(a – kriva deformacije, b – tačka razaranja, σ_p – granica čvrstoće u momentu razaranja, ϵ_n – granična deformacija, α – ugao početka deformacije, β – ugao konačnog razaranja)

Pritisna čvrstoća vatrostalnog betona značajno zavisi od poroznosti betona. Postoji više jednačina za izražavanje zavisnosti čvrstoće pri pritisku od poroznosti. Jedna od njih je Baljšinova jednačina [2]:

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^n \quad (3.14)$$

gde je:

σ_p – čvrstoća pri pritisku uzorka prividne gustine, ρ_p

σ_0 – čvrstoća pri pritisku uzorka teorijske gustine, ρ_0

n – empirijski koeficijent.

U slučaju uzoraka koji su dobijeni od materijala malih veličina čestica primenjuje se Riškevićeva jednačina [2]:

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot \exp(-b \cdot P) \quad (3.15)$$

gde je:

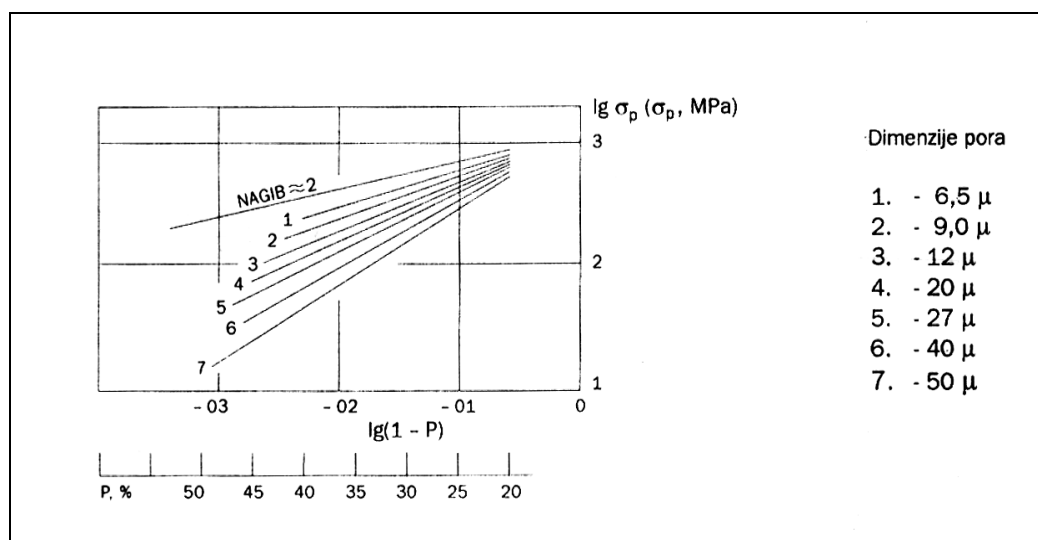
b – empirijski koeficijent,

P – ukupna poroznost.

Izjednačavanjem jednačina (3.14) i (3.15) i usvajanjem da je $b = 1$, $n = m$ i $\rho_p / \rho_0 = P$, dobija se:

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot (1 - P)^m \quad (3.16)$$

Zavisnost data izrazom (3.16) je prikazana na Slici 4. [2] za različite dimenzije pora.



Slika 4. Uticaj ukupne poroznosti P i dimenzija pora na pritisku čvrstoću σ_p [2]

Zavisnost prikazana na Slici 4. dobijena je na osnovu eksperimentalnih podataka i ukazuje na to da pritiska čvrstoća ne zavisi samo od ukupne poroznosti (P) već i od veličine pora koje čine tu poroznost.

Treba napomenuti da je utvrđeno da kod krajnjeg nagiba (slučaj nagib ≈ 2 , Slika 4.) kada poroznost teži nuli, vrednosti čvrstoće su manje od čvrstoće monolitnog materijala bez pora. Razlog tome je što se napon koncentriše u porama i širi na područje oko njih. Zaključak je da dimenzije pora utiču na čvrstoću i u slučaju povećanja poroznosti u materijalu krupne pore više smanjuju čvrstoću vatrostalnog materijala nego sitnije. Pri istoj poroznosti, čvrstoća na pritisak je manja što su pore veće.

Jednačine (3.14 – 3.16) daju orijentacionu zavisnost pritiskne čvrstoće od poroznosti, zato što na pritisku čvrstoću utiče i raspored pora. Dalje, zatvorene pore u manjem stepenu utiču na čvrstoću materijala nego otvorene pore. Takođe, pore koje se nalaze u zrnu manje utiču na čvrstoću nego pore između krupnih zrna i veziva. Na čvrstoću utiče i oblik pora i posebno su štetne one sa oštrim ivicama.

3.2.2. Čvrstoća pri savijanju i pri istezanju vatrostralnih betona

Čvrstoća pri savijanju ili savojna čvrstoća je napezanje koje proizvodi momenat savijanja maksimalnog opterećenja u trenutku loma uzorka izračunato u odnosu na prvobitni presek istog. Za određivanje savojne čvrstoće se koriste epruvete oblika prizme. Epruveta se postavi na valjkove prese za ispitivanje i podvrgava postepenom ravnomernom opterećenju. Na osnovu izmerenog maksimalnog opterećenja pri kojim se epruveta slomi (F_s) i otpornog momenta za dati presek (W) određuje se moment savijanja (M) i savojna čvrstoća (σ_s). Za uzorak pravougaonog preseka koristi se obrazac:

$$\sigma_s = \frac{M}{W} = \frac{3F_s \cdot L}{2b \cdot a^2} \quad (\text{MPa}) \quad (3.17)$$

gde je:

σ_s – savojna čvrstoća (MPa),

a – širina uzorka (m),

b – dužina uzorka (m),

L – rastojanje između osa oslonaca (m),

F_s – granično opterećenje koje dovodi do loma (N).

Čvrstoća vatrostralnog betona pri savijanju - σ_s i čvrstoća pri istezanju - σ_i su uvek manje od čvrstoće pri pritisku. Inače, od daleko su manjeg značaja od čvrstoće na pritisak, ali se ipak određuju zbog prevencije nastanka prslina i pukotina u ozidu usled specijalnih slučajeva naprezanja. Najčešće se čvrstoća pri savijanju i istezanju izražavaju preko čvrstoće pri pritisku^[4]:

$$\sigma_i = (0,3 - 0,2) \sigma_p \quad (3.18)$$

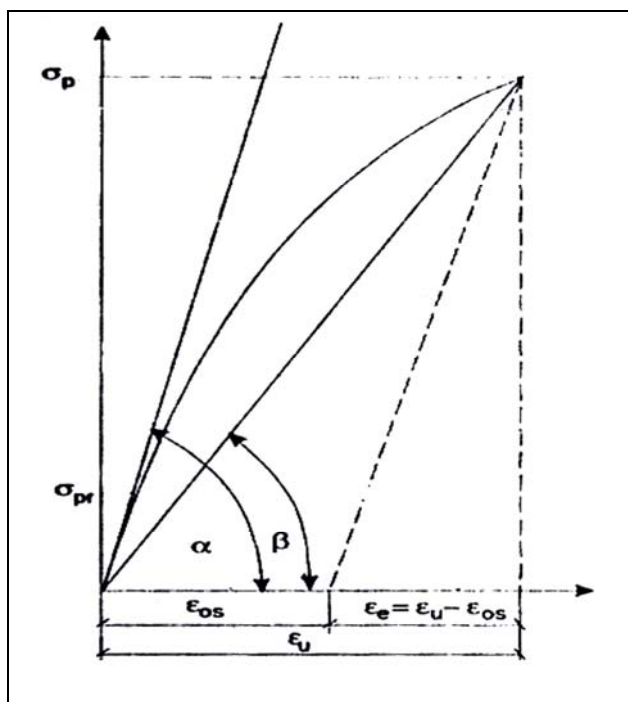
$$\sigma_s = (0,16 - 0,12) \sigma_p \quad (3.19)$$

Pukotine i pore pojačavaju koncentrisanje naprezanja u delu u kome su prisutne, što utiče na vrednosti čvrstoće pri savijanju i istezanju. Što su pore veće ili učestanije to je naprezanje izraženije i čvrstoće su manje.

3.2.3. Krtost vatrostralnih betona

Većina vatrostralnih materijala uključujući i beton ima karakterističan dijagram deformacije kakav je dat na Slici 5.^[2] Ukupna deformacija se sastoji iz elastičnog i neelastičnog dela. Odnos elastične deformacije (ε_e) prema ukupnoj deformaciji (ε_u) je krtost: $K = \varepsilon_e / \varepsilon_u$.

Kada je $K \ll 1$ materijal je krt. Sa porastom temperature krtost se smanjuje i takođe se menja mehanička čvrstoća materijala.



Slika 5. Dijagram karakteristične deformacije^[2]

(σ_p – pritisna čvrstoća, σ_{pr} – granica proporcionalnosti, ϵ_{os} – preostala deformacija, ϵ_e – elastična deformacija, ϵ_u – ukupna deformacija, β – ugao konačnog rušenja, α – ugao nagiba linearnog dela dijagrama prema osi deformacije)

3.2.4. Temperatura deformacije vatrostalnih betona pod pritiskom

Temperatura deformacije ili omekšavanja pod statičkim opterećenjem (pritiskom) na visokim temperaturama naziva se i vatrostalnost pod pritiskom. U industrijskoj praksi se određuje čvrstoća vatrostalnog betona pri visokim temperaturama i to na osnovu temperature koja odgovara propisanoj veličini deformacije pri opterećenju od 0,2 MPa. Pri tome se razlikuju dve vrednosti:

- temperatura početka deformacije pri statičkom opterećenju od 0,2 MPa (T_a);
- temperatura kraja deformacije (T_e).

Metoda za određivanje T_a i T_e daje sliku o ponašanju materijala pod opterećenjem u intervalu temperatura na kojima on prelazi u plastično stanje. Kao statičko opterećenje se uzima opterećenje koje izaziva naprezanje na pritisak od 0,2 MPa. Izabrana vrednost od 0,2 MPa smatra se dovoljnom merom sigurnosti, jer se vatrostalni materijali u termičkim agregatima najčešće nalaze pod opterećenjem koje ne prelazi 0,1 MPa.

Određivanje temperature deformacije vatrostalnog betona pod pritiskom (T_a) je standardizovano. Iz većeg uzorka se iseče probno telo cilindričnog oblika (\varnothing 50 mm i h = 50 mm), koje se u kriptomnoj peći optereti sa 0,2 MPa i zagreva određenom brzinom. Pod temperaturom početka deformacije (T_a) podrazumeva se temperatura pri kojoj deformacija iznosi 0,6 % skraćivanja epruvete za ispitivanje, odnosno temperatura na kojoj se uzorak visine 50 mm skrati za 0,3 mm. Pod temperaturom kraja deformacije (T_e) podrazumeva se temperatura pri kojoj stepen deformacije iznosi 40 %, odnosno sabijanje uzorka visine 50 mm za 20 mm.

Deformacija vatrostalnih betona pri visokim temperaturama je određena hemijskim i mineraloškim sastavom materijala, količinom tečne faze, itd. Nešto manji uticaj ima i

poroznost materijala: gušći materijali, tj. materijali sa manjom poroznošću, a pri tome sa istim sastavom imaju nešto višu temperaturu početka deformacije pod pritiskom.

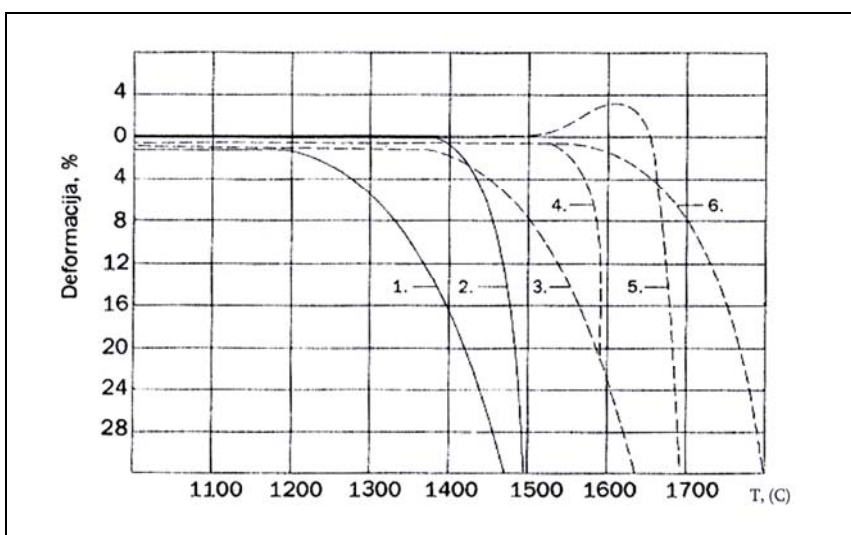
Deformacija pod pritiskom na visokim temperaturama je određena ne toliko količinom tečne faze koliko njenim rasporedom u uzorku. Temperatura deformacije se povećava kad su kristali osnovne faze u materijalu povezani direktnom vezom, a smanjuje kad se između kristala nađe tečna faza.

Mogu se izdiferencirati tri vrste krivih deformacije materijala pri visokim temperaturama (Slika 6. [2]):

- materijali čiji je sastav takav da se na visokim temperaturama obrazuje mala količina tečne faze i formira se uglavnom veza čvrsto-čvrsto, tj. dolazi do tzv. srastanja kristala (krive 3. i 4.). Tečne faze ima u količini 10 – 15 %. Uzorak se razara na temperaturama 1650 - 1670 °C. U pitanju su materijali na bazi silike.

- materijali čiji kristali ne srastaju, tj. imaju slabiju kristalnu vatrostalnu vezu i tope se na relativno niskim temperaturama (krive 1 i 2). Do topljenja dolazi na temperaturi 1450 - 1550 °C. Kod ovih materijala se opaža velika razlika između vrednosti vatrostalnosti i temperature deformacije pod pritiskom. U pitanju su materijali na bazi magnezita.

- materijali sastavljeni iz zrnaste komponente i velikog dela (gotovo 50 %) tečne faze (materijali na bazi šamota) - (krive 5 i 6). U ovom slučaju probno telo se i ne razara već poprima deformisani oblik.



Slika 6. Dijagram vatrostalnosti materijala pod pritiskom na povišenim temperaturama [2]

3.2.5. Trajna statička deformacija vatrostalnog betona – tečenje (*creep*)

Tečenje materijala ili *creep* je nepovratna, trajna, plastična deformacija materijala koja je vremenski zavisna funkcija na posmatranoj, konstantnoj temperaturi i pri konstantnom opterećenju od 0,2 MPa. Do tečenja u keramičkim materijalima obično dolazi na temperaturama iznad $0,5 \cdot T_m$ (gde je T_m temperatura topljenja ispitivanog materijala).

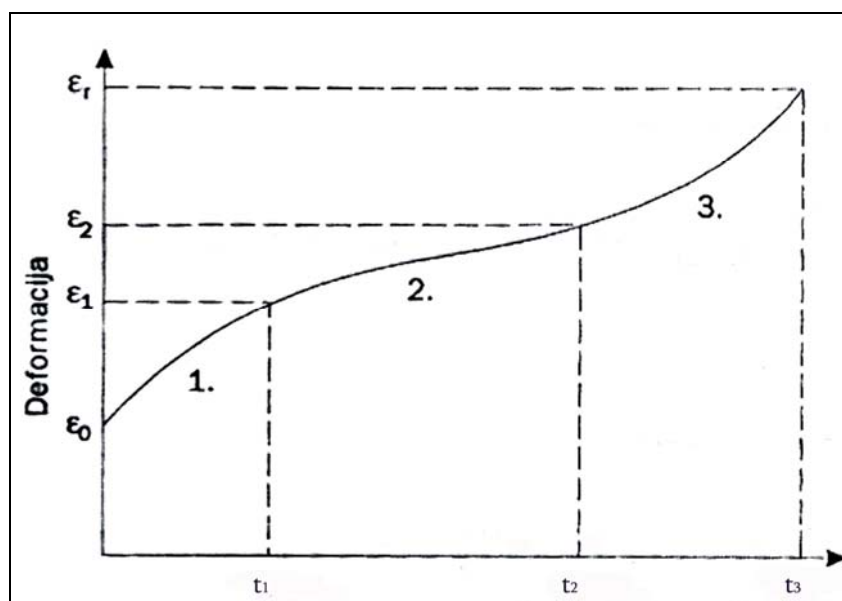
Creep u vatrostalnom betonu se javlja na relativno visokim temperaturama. Otpornost na tečenje je jedno od najznačajnijih termo-mehaničkih svojstava vatrostalnih betona.

Dugogodišnje iskustvo pri izučavanju deformacije vatrostalnih konstrukcionih materijala nastalih usled dejstva temperature i/ili opterećenja je pokazalo da je osnovni nedostatak što u obzir nije uzet faktor vremena. Zbog toga je prema preporuci Međunarodne organizacije za standardizaciju (ISO) izvršena izmena standarda koji se odnosi na definisanje

uslova određivanja temperature početka i kraja deformacije pri statičkom opterećenju od 0,2 MPa.

Za karakterizaciju vatrostalnih materijala, iz krive deformacije se očitavaju temperature koje odgovaraju skraćenju visine ispitivane epruvete od 0,5 %, 2 % i 5 % u odnosu na početnu dimenziju (visinu). Za ispitivanje se koristi električna peč koja omogućava ispitivanje deformacije pod statičkim opterećenjem od 0,2 MPa u kontrolisanoj atmosferi.

Na Slici 7.,^[2] prikazana je deformacija vatrostalnog betona u zavisnosti od vremena pri konstantnoj temperaturi i konstantnom opterećenju, tj. pri izobarnim i izotermnim uslovima.



Slika 7. Zavisnost deformacije vatrostalnog betona (ε) i vremena (t) pod konstantnim opterećenjem i konstantnom temperaturom (dijagram tečenja)^[2]

Ispitivanje *creep*-a se može obaviti na različite načine: materijal se može izložiti pritisku, istezanju ili savijanju. Najznačajniji je slučaj ispitivanja “na pritisak”, mada se tečenje pri istezanju materijala (u slučaju primene iste temperature i opterećenja) brže odigrava.

Na dijagramu tečenja se uočavaju tri faze:

- $\varepsilon_0 - \varepsilon_1$ – primarna zona *creep*-a: primarni *creep*;
- $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ – period konstantne brzine *creep*-a: sekundarni *creep*;
- $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ – tercijarni period *creep*-a: tercijarni *creep* i razaranje.

Sekundarni *creep* je najdominantniji, zauzima najveći deo dijagrama. Osim toga, sekundarni *creep* čini najveći deo “života” materijala u praksi. Materijal koji se deformiše tečenjem najduži vremenski period provodi u zoni sekundarnog *creep*-a. Faza tercijarnog *creep*-a se završava razaranjem uzorka vatrostalnog betona.

Vatrostalni betoni mogu da sadrže amorfne i kristalne faze, a njihovo tečenje je sasvim različito. Iz tog razloga je tečenje vatrostalnog proizvoda određeno odnosom amorfne i kristalne faze. Inače, tečenje amornih tela je proporcionalno naprezanju (σ) i sa povišenjem temperature brzina tečenja se povećava. Tečenje kristalnih tela zavisi od prisustva defekata u rešetci, jer kada ne bi bilo defekata telo se ne bi ni deformisalo.

Postoje dva različita mehanizma tečenja: dislokacioni *creep* i difuzioni *creep*. Dislokacioni *creep* zavisi od kretanja dislokacija, a difuzioni od toka vakansija. Ako je brzina tečenja kontrolisana dislokacionim mehanizmom, *creep* se dešava unutar zrna. U slučaju

difuzionog *creep*-a dolazi do difuzije atoma koja se odvija od granice jednog zrna ka granici drugog zrna. Brzina difuzionog *creep*-a je uslovljena brzinom kretanja najsporijih difundujućih čestica na najbržoj difuzionoj putanji.

Brzina *creep*-a može da se prikaže jednačinom: ^[2]

$$v_s = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot t} = f(S) \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{m/s}) \quad (3.20)$$

gde je:

v_s – brzina *creep*-a,

ΔL – promena visine uzorka (mm);

L_0 – početna visina uzorka (m);

t – vreme (h);

$f(S)$ – funkcija strukture, koeficijent koji ima konstantnu vrednost;

σ^n – funkcija opterećenja;

σ – opterećenje ($\sigma < 10^{-4} \rightarrow$ male vrednosti E , $\sigma = 10^{-3} - 10^{-2} \rightarrow E$ je srednje, $\sigma > 10^{-2} \rightarrow$ velike vrednosti E);

n – koeficijent koji zavisi od uslova ispitivanja (za mala naprezanja i visoke temperature $n = 1$, kod srednjih naprezanja i srednjih temperatura $n > 1$);

E_a – prividna energija aktivacije *creep*-a (J/kg);

T – temperatura (K);

R – gasna konstanta, (8,3 J/molK).

Brzina *creep*-a se može prikazati i opštim izrazom za slučaj $n > 1$:

$$v_s = A \cdot \sigma^n \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) v_s \quad (3.21)$$

gde je:

A – konstanta.

Na brzinu tečenja utiču brojni faktori:

- naprezanje: kada su opterećenja mala ($\sigma < 10$ MPa) brzina *creep*-a je direktno proporcionalna opterećenju. Kada je $n > 1$ (3 – 5) i naprezanje veće od čvrstoće na pritisak ($\sigma > \sigma_p$) - to odgovara dislokacionom *creep*-u. U takvom slučaju čak i neznatno povećanje opterećenja za sobom povlači oštar rast brzine tečenja.
- poroznosti: brzina deformacije se povećava sa povećanjem poroznosti, zbog povećanog opterećenja na delove materijala koji nemaju pore ili se nalaze između pora. Na tečenje utiče i veličina pora – sa povećanjem srednjeg prečnika do razaranja uzorka dolazi pri nižoj poroznosti (a svim drugim uslovima istim). Međutim, pri tome uzrok razaranja nije samo poroznost već i formiranje mikropukotina.
- primesa: najmanja brzina tečenja je kod materijala koji su najčistiji, tj. ne sadrže primese. ^[21-23]

3.2.6. Određivanje modula elastičnosti i Poasonovog koeficijenta nedestruktivnom metodom ultrazvuka

Nedestruktivne metode ispitivanja mehaničkih svojstava vatrostalnih materijala postaju sve značajnije zbog niske cene, jednostavnosti i kratkog trajanja procesa ispitivanja. Ultrazvučne metode su nedestruktivne metode koje imaju mogućnost detekcije defekta, nepravilnosti i oštećenja u strukturi uzorka, kao i kvalitativnog i kvantitativnog praćenja uticaja defekta na ponašanje uzorka vatrostalnog materijala. Još jedna od prednosti je što se ova metoda primenjuje i kao laboratorijska i kao *in-situ* metoda.

Prednosti ultrazvučne metoda u odnosu na klasične, destruktivne postupke ispitivanja su: očuvanje celine uzorka, ne smanjuje se nosivost uzorka i ne oštećuje se; merenja se mogu ponavljati beskonačno mnogo puta, na različitim mernim mestima i u različitim vremenskim intervalima – u toku ugrađivanja materijala ili u toku eksploatacije; s obzirom da nema razaranja isti uzorci mogu da posluže za druga ispitivanja i da se, potom, uspostavi zavisnost između izmerenih veličina, itd.

Ultrazvučna metoda se zasniva na merenju brzine prolaska ultrazvučnih talasa (transverzalnih ili longitudinalnih) pri prolasku kroz uzorak. Brzina zavisi od homogenosti materijala, smanjuje se sa povećanjem broja nepravilnosti i sa porastom broja i veličine pukotina.

Ovom metodom se može odrediti dinamički Jungov modul elastičnosti (E_{dyn}). Na osnovu određenih vrednosti brzine longitudinalnih (v_L) i transverzalnih (v_T) talasa, za poznatu zapreminsku masu (γ) određuje se dinamički modul elastičnosti koristeći jednačinu: ^[1]

$$E_{dyn} = v_L^2 \cdot \rho \left(\frac{(1 + \mu_{dyn}) \cdot (1 - 2\mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \right) \text{ (N/m}^3\text{)} \quad (3.22)$$

gde je:

v_L – brzina longitudinalnih talasa (m/s),

μ_{dyn} – Poasonov koeficijent,

γ – zapreminska masa (kg/m^3),

$\rho = \gamma/L$,

L – rastojanje između mernih sonde (m).

Ako je se odnos brzine longitudinalnih (v_L) i brzine transferzalnih talasa (v_T) označi sa (x), Poasonov koeficijent se može prikazati jednačinom (3.23):

$$\mu_{dyn} = \frac{2x^2 - 1}{2x^2 - 2} \quad (3.23)$$

Na osnovu vrednosti brzina ultrazvučnih talasa kroz uzorak koji je bio podvrgnut nekom termičkom tretmanu može se odrediti pritisna čvrstoća materijala nakon završetka termičkog tretmana pomoću jednačine: ^[1]

$$\sigma_p = \sigma_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^n \quad (3.24)$$

gde je:

T_0 – početna temperatura,

v_0 – početna brzina ultrazvučnih talasa (longitudinalnih ili transverzalnih) merena na sobnoj temperaturi (m/s),

v – brzina ultrazvučnih talasa (longitudinalnih ili transverzalnih) u uzorku na kraju termičkog tretmana (m/s),

σ_0 – pritisna čvrstoća na temperaturi T_0 (MPa),

σ_p – pritisna čvrstoća uzorka nakon termičkog tretmana (MPa),

n – konstanta materijala.

Ako se na uzorku registruju podužne i poprečne deformacije (ϵ_{pop} i ϵ_{pod}), tada se može odrediti i Poasonov koeficijent (μ_{dyn}). Poasonov koeficijent je zapravo odnos poprečnih i podužnih dilatacija uzorka iskazanih u vidu apsolutnih vrednosti. Srodni materijali imaju bliske vrednosti Poasonovog koeficijenta. Za kremičke materijale μ_{dyn} je u intervalu od 0,18 do 0,22, a za vatrostatne obično oko 0,2. [1, 24-33]

3.3. Termo-fizička i termička svojstva vatrostatnih betona

3.3.1. Linearni koeficijent termičkog širenja

Linearni koeficijent termičkog širenja (α) predstavlja povećanje linearnih dimenzija uzorka pri zagrevanju od jednog stepena: [2]

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (3.25)$$

gde je:

L_0 – početna dužina uzorka (m),

ΔL – promena dužine uzorka u intervalu temperature ΔT , (m),

ΔT – temperaturni interval u kome je merenje vršeno ($^\circ\text{C}$).

Linearno širenje zavisi od vrste kristalne rešetke i od međuatomskih, molekularnih ili jonskih veza. Vrednost linearnog koeficijenta termičkog širenja za dati materijal raste sa povećanjem temperature. Linearni koeficijent termičkog širenja se obično eksperimentalno određuje pomoću dilatometra.

Zapreminski koeficijent termičkog širenja (β) je oko tri puta veći od linearnog koeficijenta termičkog širenja, ali samo u slučaju amorfni materijala i materijala sa kubnom kristalnom rešetkom. Kod anizotropnih materijala vrednost α varira od pravca do pravca, tj. za anizotropne materijale važi:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (3.26)$$

gde su:

α_1 , α_2 i α_3 – koeficijenti linearnog širenja u različitim pravcima.

Srednji zapreminski koeficijent termičkog širenja je: [2]

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (3.27)$$

gde je:

V_0 – početna zapremina uzorka (m^3),

ΔV – promena zapremine uzorka u intervalu temperature ΔT , (m^3).

Kad je u materijalu prisutan veći broj faza, kao kod vatrostalnog betona, srednji linerani koeficijent termičkog širenja se izračunava po formuli: ^[2]

$$\alpha_{sr} = \frac{\sum \left(\frac{\alpha_i \cdot K_i \cdot F_i}{\rho_i} \right)}{\sum \left(\frac{K_i \cdot F_i}{\rho_i} \right)} \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (3.28)$$

gde je:

$i = 1, 2, \dots, n$ – broj prisutnih faza,

$K_i = E / (3(1 - 2\mu))$ – koeficijent,

F_i – maseni udeo faze „i“,

ρ_i – gustina faze „i“ (g/cm^3),

E – modul elastičnosti (Pa),

μ – Poasonov koeficijent,

α_i – linearni koeficijent termičkog širenja faze „i“ ($^\circ\text{C}^{-1}$).

Ukoliko je u pitanju kontinualna čvrsta faza u vatrostalnom betonu, pore ne utiču na α , ali ako se materijal sastoji iz slabo povezanih zrna i u kontinualnoj sredini se formiraju pore onda vrednost α zavisi od dimenzije čestica, njihove athezije i anizotropije. Veličine α za betone na bazi šamota je $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ako vatrostalni materijal nema mogućnost slobodnog širenja pri zagrevanju to vodi velikom naprežanju koje često može da premaši čvrstoću materijala (u tom slučaju se radi „fugovanje“ – pravi se dilatacija u ozidu). Maksimalno opterećenje, koje treba da je manje od čvrstoće pri pritisku, se izračunava po formuli: ^[2]

$$\sigma_{\max} = E \cdot \alpha \frac{T_1 - T_0}{1 - \mu} \quad (\text{MPa}) \quad (3.29)$$

gde je:

E – modul elastičnosti (Pa),

μ – Poasonov koeficijent,

T_0 – početna temperatura ($^\circ\text{C}$),

T_1 – krajnja temperatura ($^\circ\text{C}$),

α – linearni koeficijent termičkog širenja faze ($^\circ\text{C}^{-1}$).

3.3.2. Provodljivost toplote

Toplotna provodljivost materijala se ogleda u propuštanju stacionarnog toplotnog fluksa usled razlike temperatura $\Delta T = T_1 - T_2$ na dvema graničnim površinama. Ovo svojstvo materijala karakteriše koeficijent toplotne provodljivosti definisan izrazom: ^[4]

$$\lambda = \frac{q \cdot a}{A(T_1 - T_2)t} \quad (\text{W/m}^\circ\text{C}) \quad (3.30)$$

gde je:

q/t – stacionarni toplotni fluks (J/s),

q – količina toplote (J),

A – površina uzorka (m^2),

a – debljina uzorka (m).

Koeficijent λ označava količinu toplote koju u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala jedinične debljine i to upravno na njegovu površinu, ako razlika temperature u stacionarnom stanju između graničnih površina iznosi 1°C .

Ukupno propuštanje toplote Λ je količina toplote koja pod istim uslovima kao i u slučaju koeficijenta λ prođe kroz uzorak debljine a :^[4]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{a} \quad (\text{W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}) \quad (3.31)$$

Recipročna vrednost Λ , tj. $1/\Lambda$ se naziva otpor propuštanju toplote, ($\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C/W}$)

Toplota se u čvrstim kristalnim materijalima prenosi elastičnim deformacijama kristalne rešetke. Toplotna provodljivost zavisi od atomske mase čestica (jona). Kristali sa složenijom rešetkom imaju manju provodljivost toplote. Toplotna provodljivost vatrootalnih materijala je anizotropna i objašnjava se anizotropnom teksturom nastalom pri ugrađivanju. Za kristalna tela toplotna provodljivost se sa povećanjem temperature smanjuje, da bi se na $1500 - 1600^\circ\text{C}$ ponovo povećala kao posledica prenosa toplote zračenjem. Provodljivost toplote za materijal u kom se stvara tečna faza, sa povećanjem temperature se povećava, a iznad 1500°C se povećava i zbog zračenja. U slučaju vatrootalnih materijala toplotna provodljivost zavisi od sastava faza i od teksture materijala.

Toplotna provodljivost je funkcija poroznosti:^[2]

$$\lambda_p = \lambda_0(1 - \eta P) \quad (\text{W/m} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (3.32)$$

gde je:

λ_p – provodljivost toplote poroznog materijala ($\text{W/m} \cdot ^\circ\text{C}$),

λ_0 – provodljivost toplote materijala bez pora ($\text{W/m} \cdot ^\circ\text{C}$),

P – poroznost, (zapreminski udeo),

η – koeficijent koji je funkcija poroznosti.

Vrednosti koeficijenta η u zavisnosti od vrednosti poroznosti date su u Tabeli 4.^[2]

Tabela 4. Vrednosti η u funkciji poroznosti^[2]

P	< 0,1	0,1 – 0,15	0,15 – 0,20	0,20 – 0,25
η	1,5	2,0	2,4	2,6

3.3.3. Vatrostalnost

Vatrostalnost je najvažnije svojstvo vatrostalnih betona. Vatrostalnost pokazuje izdržljivost vatrostalnog betona na visokim temperaturama, tj. otpornost na omekšavanje. Sa porastom temperature u vatrostalnom betonu se povećava količina tečne faze što najpre dovodi do omekšavanja, a potom i do deformacije.

Vatrostalni betoni pored komponente koja poseduje visoku temperaturu topljenja i kao takva je nosilac vatrostalnosti, sadrže i izvesnu količinu nevatrostalnih primesa. Vatrostalni betoni sadrže okside (CaO, SiO₂, Al₂O₃, itd.), a ti oksidi međusobno grade eutektikume (nova jedinjenja). Novonastala smeša oksida i međuoksidnih jedinjenja nema tačno definisanu temperaturu topljenja, već je u pitanju temperaturni interval u kome dolazi do degradacije mehaničkih svojstava materijala. Zbog toga pri zagrevanju ovih materijala, u oblasti visokih temperatura, neće doći do ravnomernog topljenja i prelaska čvrstog u tečno stanje na nekoj određenoj temperaturi, temperaturi topljenja, već se taj prelaz odigrava u nekom određenom, intervalu temperatura, koji se naziva interval omekšavanja. U ovom temperaturnom intervalu vatrostalni materijal omekšava i deformiše se pod dejstvom sopstvene mase.

Može se reći i da je vatrostalnost prosečna temperatura na kojoj dolazi do standardom utvrđene degradacije mehaničkih svojstava, tj. temperatura na kojoj uzorci vatrostalnog materijala propisane veličine i oblika omekšavaju. Iz prethodno navedenih razloga vatrostalnost se ne meri već se rezultati dobijaju uporednim ispitivanjem sa telima čije su tačke omekšavanja poznate.

Vatrostalnost jednog materijala zavisi najpre od mineraloškog sastava, od količine tečne faze, kao i od njene viskoznosti jer to određuje mogućnost deformacije. Dalje, vatrostalnost zavisi i od: veličine čestica, režima zagrevanja, čistoće sirovina, itd.

Vatrostalnost nije fizička već tehnička konstanta materijala. Oznaka vatrostalnosti je SK (Segerova piramida – trostrana piramida visine 30 mm ili 62 mm, čiji je sastav poznat i takav da do deformacije dolazi na određenoj temperaturi) i broj koji predstavlja šifru za temperaturu (npr. SK17). Temperature koje odgovaraju konkretnim oznakama Segerovih piramida nalaze se u aktuelnim standardima. Za temperaturu omekšavanja ili početka deformacije jednog vatrostalnog betona usvaja se temperatura piramide koja se istovremeno savila (vrhom dodirnula nosač) kad i posmatrani uzorak betona. U slučaju da vatrostalnost uzorka vatrostalnog betona leži između dve vrednosti Segerovih piramida, vatrostalnost se određuje interpolacijom.

Važno je napomenuti da vatrostalnost nikako nije garancija za čvrstoću betona u uslovima eksploatacije.

3.3.4. Postojanost zapremine na visokim temperaturama

U slučaju dugotrajne eksploatacije vatrostalnog betonskog ožida u materijalu nastaju trajne promene usled izlaganja visokim temperaturama. Te promene su izazvane naknadnom termičkom obradom, rekristalizacijom, hemijskim reakcijama, itd. Nastala promena zapremine, koja ne obuhvata promene usled termičkog širenja, naziva se naknadna promena. Naknadna promena zapremine može biti pozitivna – naknadno širenje i negativna – naknadno skupljanje.

Pod naknadnim skupljanjem i širenjem podrazumeva se promena dužine ili zapremine ispitivanih uzoraka vatrostalnih materijala koje ostaju trajne posle zagrevanja na visokim temperaturama i nakon hlađenja. Za razliku od termičkog širenja pri zagrevanju, naknadno širenje ili skupljanje ostaje trajno. Dakle, osnovna razlika između termičkog i naknadnog širenja ili skupljanja, je u tome što je termičko širenje reverzibilan proces, a naknadno širenje

ili skupljanje ireverzibilno. U apsolutnim iznosima naknadno širenje (skupljanje) je manje nego termičko širenje. Iskazuje se u procentima trajnog porasta ili smanjenja prvobitne dužine uzorka.

Neznatno naknadno skupljanje obično ne izaziva nikakve probleme, a što se tiče naknadnog širenja, ono je nekada i poželjno: u slučaju prefabrikovanih betonskih blokova dolazi do ispunjavanja fuga i preostalih praznina. Značajna promena zapremine nije dozvoljena i ovaj parametar je normiran u standardima.

3.3.5. Termostabilnost

Termostabilnost je sposobnost vatrostalnog betona da se odupre razaranju koje nastaje u slučaju naglih temperaturnih promena prilikom zagrevanja i hlađenja, odnosno postojanost vatrostalnog betona na nagle temperaturne promene, tj. termošok. Do razaranja materijala dolazi usled termičkog naprezanja, a ono se manifestuje u dva oblika.

Naprezanje prvog reda izazvano je gradijentom temperature. Kao posledica zagrevanja spoljašnja površina materijala se brže širi nego unutrašnji deo i pri tome nastaju naprezanja. Naprezanje je proporcionalno linearnom koeficijentu termičkog širenja, modulu elastičnosti i razlici temperature. Maksimalno naprezanje na površini uzorka je:

$$\sigma^p_{\max} = E \cdot \alpha \frac{T_s - T_p}{1 - \mu} \text{ (MPa)} \quad (3.33)$$

a, maksimalno naprezanje u centru uzorka je:

$$\sigma^c_{\max} = E \cdot \alpha \frac{T_s - T_c}{1 - \mu} \text{ (MPa)} \quad (3.34)$$

gde je:

E – modul elastičnosti (MPa),

T_s – temperatura spoljašnje sredine (°C),

T_p – temperatura na površini uzorka (°C),

T_c – temperatura u centru uzorka (°C),

μ - Poasonov koeficijent,

α - linearni koeficijent termičkog širenja faze (°C⁻¹).

Kada maksimalno naprezanje prilikom zagrevanja i hlađenja nadmaši vrednost čvrstoće vatrostalnog betona dolazi do formiranja pukotina, a potom i do loma. Prilikom zagrevanja pukotine se formiraju u centralnoj zoni uzorka, a prilikom hlađenja pukotine se javljaju na površini uzorka.

Naprezanje drugog reda je izazvano anizotropnim koeficijentom linearnog širenja i hemijskim reakcijama. Naprezanje drugog reda takođe mora biti manje od čvrstoće materijala kako ne bi došlo do formiranja pukotina.

U slučaju višefaznih konstrukcionih materijala materijala mora biti ispoštovan uslov da su proizvodi modula elastičnosti i linearnih koeficijena termičkog širenja različitih faza približno jednaki.

Kod prvog i kod drugog reda, naprezanje nastaje onda kad materijal nema mogućnost da slobodno menja zapreminu.

Kao rezultat termičkih naprezanja u materijalu se javljaju mikropukotine koje smanjuju mehaničku čvrstoću ili dovode do razaranja i loma materijala. Naprezanja koja se javljaju pri zagrevanju nastaju zbog sprečenog širenja i imaju karakter smicanja. Naprezanja koja se javljaju pri hlađenju nastaju zbog ometanog hlađenja i imaju karakter istezanja.

Uticaj poroznosti na termostabilnost je funkcija svojstva pora da utiču na koncentraciju napona u delovima materijala između pora, a sa druge strane da vrše amortizaciju – prigušivanje naprezanja pri njegovom „prodiranju“ kroz poru ili pukotinu.

3.3.6. Zamor materijala

Frekventne promene opterećenja su praćene širenjem i skupljanjem materijala. Isto se dešava u eksploataciji. Neki konstruktivni elementi ozida toliko menjaju dimenzije da se promena ne može kompenzovati dilatacionim fugama. Frekventna, ciklična opterećenja dovode do „slabljenja“ materijala i do razaranja pri znatno manjem opterećenju od graničnog. Zato se definiše granica primenjivosti vatrostalnog materijala, kao maksimalna vrednost napona koja je niža od vrednosti čvrstoće za dati beton, a određena je u uslovima frekventnog, promenljivog opterećenja i pri različitim temperaturama.

Uzorak materijala za ispitivanje na zamor nakon zadržavanja na povišenoj temperaturi i pri određenom opterećenju na pritisak u dužem vremenskom intervalu se izlaže cikličnom opterećenju. Beleži se broj ciklusa opterećenja pri kome dolazi do razaranja uzorka pri datom opterećenju. Eksperiment se ponavlja na raznim temperaturama i opterećenjima, kako bi se dobila zavisnosti mehaničke čvrstoće od broja ciklusa.

Zamor materijala se izražava preko relativne granice zamora na datoj temperaturi (Z)^[2]:

$$Z = \frac{\sigma'}{\sigma} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (3.35)$$

gde je:

σ' - čvrstoća pri 1000 ciklusa opterećenja (MPa),

σ - čvrstoća materijala (MPa).

3.3.7. Termičko starenje

Dugotrajna upotreba vatrostalnog betona na visokim temperaturama može dovesti do razaranja vatrostalnog ozida. Termičko starenje je proces koji dovodi do sveukupne promene u strukturi materijala – do promene u poroznosti, čvrstoći, mehanizmu tečenja, termostabilnosti, itd.

Termičko starenje se objašnjava na sledeći način: dolazi do rekristalizacije, veći kristali rastu na račun manjih, pore se pomeraju i ukрупnjavaju na granicama zrna, tečna faza takođe difunduje ka granici. Dakle, na granicama zrna se formiraju međukristalne faze čija količina se uvećava, a time se slabe fizičko-mehaničke karakteristike materijala, što ubrzava proces starenja.

3.4. Hemijska otpornost vatrostralnih betona

Hemijska otpornost vatrostralnog betona je otpornost na delovanje različitih hemijskih agensa, tj. otpornost na hemijsku koroziju.

Kod vatrostralnih betona koji se koriste na visokim temperaturama brzina hemijskih reakcija je povećana, pa hemijska postojanost veoma često određuje vreme izdržljivosti, odnosno trajnost vatrostralnih ozida u termičkim agregatima. Radna površina vatrostralnih ozida u procesu eksploatacije termičkog agregata se razara kao posledica erozivnog i korozivnog dejstva sredine. Erozivno dejstvo se manifestuje razaranjem koje je posledica mehaničkog dejstva (sile trenja) supstanci sa kojom materijal dolazi u dodir. Korozivno dejstvo se manifestuje razaranjem koje je posledica uzajamnog rastvaranja ili hemijskog reagovanja sastojaka vatrostralnih materijala sa supstancama iz okolne sredine. Često ova dva faktora (erozija i korozija) deluju istovremeno. Dok do erozivnog razaranja uglavnom dovode čvrste supstance (krečnjak, klinker iz cementne industrije), dotle uzroci korozivnog razaranja mogu biti tečne ili gasovite supstance kao što su: rastopi metale, stakla, šljaka, rastvori kiselina, baza, soli, hemijski aktivan gas, itd.

U najvećem broju slučajeva razaranje vatrostralnih materijala u oblasti najviših temperatura termičkog procesa je posledica hemijske korozije. Prema karakteru, razaranje može biti ravnomerno ili neravnomerno i po površini ili po zapremini. Faktori koji izazivaju koroziju vatrostralnih betona mogu se podeliti na: (1) unutrašnje - mikrostruktura, hemijski i mineraloški sastav, stanje površine, termička, termo-mehanička svojstva i (2) spoljašnje - hemijski sastav supstanci sa kojima vatrostralni materijal dolazi u dodir, temperatura radnog prostora, promene temperature u toku radnog procesa, brzina toka agresivne sredine (tečnosti, gasova i čvrstih supstanci).

Najčešće se razmatra mehanizam uticaja troske na vatrostralni ozid. Naime, u kontaktu sa betonom troska stupa u hemijsku reakciju sa vatrostralnim materijalom i dovodi do procesa korozije. Kao rezultat nastaje rastvor troske i produkata reakcije troske i vatrostralnog materijala. Tako nastali rastvor može da prodre dalje u sam ozid ili može na površini da formira tanak film, tj. kontaktni sloj. Taj kontaktni sloj se sliva niz ozid i pri tome spirala i sa sobom odnosi krupnija zrna vatrostralnog betona, tj. dolazi do erozije.

Da li će nastati kontaktni sloj ili će nastali rastvor prodreti u vatrostralni ozid zavisi od brzine reakcije troske i ozida i brzine difuzije nastalih produkata kroz trosku:

- ako je brzina reakcije velika, a brzina difuzije kroz trosku mala, na površini vatrostralnog ozida se formira zasićen rastvor produkata reakcije što zaustavlja reakciju. Razaranje vatrostralnog ozida u ovom slučaju se zasniva na mehanizmu spiranja materijala sa površine;
- ako je brzina difuzije produkata nastalih reakcijom troske i vatrostralnog betona u samoj troski velika, a brzina reakcije mala, troska prodire u vatrostralni ozid i razaranje je određeno kinetikom prodiranja (kapilarnošću) i brzinom same reakcije.

4. DOSTIGNUĆA I TENDENCIJE U OBLASTI ISPITIVANJA I PROJEKTOVANJA VATROSTALNIH BETONA

Vatrostalni materijali u funkciji obloge i monolitnih konstruktivnih elemenata metalurških agregata se koriste već dosta dugo. Njihova uloga se tokom proteklih decenija nije bitno menjala, osim što se širio dijapazon postrojenja u kojima se vatrostalni betoni mogu koristiti: nuklearna postojenja, termo-elektrane, itd. Vatrostalni betoni se primenjuju na svim onim mestima gde je potreban neki vid termo-izolacije ili vatro-izolacije, a koju drugi materijali ne mogu pružiti. Vatrostalni betoni su nezamenjivi u toj funkciji i teško da u budućnosti može biti drastičnih promena u smislu zamene za vatrostalne betone. Ono što preostaje jeste istraživanje i poboljšanje trenutno dostupnih vrsta vatrostalnih betona i njihovih svojstava. Istraživanja se uglavnom izvode na polju uvođenja novih sirovina, inovacije receptura i poboljšanja performansi postojećih vatrostalnih betonskih proizvoda. U cilju inoviranja performansi vatrostalnih betona neprestano se uvode nove i unapređuju postojeće metode ispitivanja.

Razmatrajući zahteve koji se stavljaju pred građevinski beton, došlo se do zaključka da građevinski beton ne može da odgovori u potpunosti na zahteve otpornosti na požar. Aktuelni EN (Evropske norme) standardi predviđaju obavezna ispitivanja kao što su: ispitivanje negorivosti proizvoda, određivanje toplote sagorevanja, zapaljivost pri izlaganju direktnom plamenu, itd. ^[63] Aktuelno je pitanje da li je moguće građevinske betone zameniti vatrostalnim betonima na određenim delovima konstrukcija.

Vatrostalni betoni u funkciji zaštite od požara mogli bi se koristiti kao građevinski elementi prostorija u kojima postoji visok rizik od pojave požara: prostorije u kojima su smešteni termički agregati kao npr. kotlovi, peći, zatim u elektranama i toplanama, itd. Ukoliko bi doslo do požara u ovakvim prostorijama, plamen se ne bi širio dalje kroz objekat, ili bi bar to bilo značajno odloženo.

L. T. Phan i N. J. Carnio ^[63] su razmatrali upotrebu standardnih, građevinskih betona na visokim temperaturama, poredeći betone normalne čvrstoće i betone visokih performansi (čija je minimalna čvrstoća pri pritisku 40 MPa) sa vatrostalnim betonima. S obzirom da se betoni visokih performansi, u ovom slučaju, dobijaju dodatkom aditiva za redukciju, tj. smanjenje količine upotrebljene vode u betonskoj mešavini i dodatkom slika praha, njihov sastav je donekle blizak sastavu vatrostalnih betona ispitivanih u ovom doktorskom radu. Mehanička čvrstoća betona normalne čvrstoće pri pritisku se smanjuje 10 – 20 % kada se beton podvrgne termičkom tretmanu u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 300 °C. Daljim povećanjem temperature od 300 – 600 °C čvrstoća pri pritisku se smanjuje 60 – 75 %. Modul elastičnosti betona se smanjuje na sličan način. U slučaju betona visokih performansi dolazi do gubitka od 45 % mehaničke čvrstoće pri pritisku do trenutka dostizanja 450 °C. Međutim, još je važnija činjenica da u slučaju naglog zagrevanja, tj. naglog povećanja temperature dolazi do tzv. „eksplozivnog“ raspadanja uzorka građevinskog betona. Ovakav efekat se kod vatrostalog betona prosečne vatrostalnosti ne javlja. Razlog eksplozivnog raspadanja građevinskog betona se nalazi u činjenici da usled smanjene poroznosti dolazi do nemogućnosti da se vodena para ukloni iz pora. To vodi ka povećanja parcijalnog pritiska vodene pare unutar pora cementne paste. Parcijalni pritisak se povećava sve dok ne premaši

vrednost mehaničke čvrstoće materijala, pri čemu dolazi do „eksplozivnog“ raspadanja uzorka.

Poređenjem rezultata dobijenih ispitivanjem običnog i vatrostralnog betona zaključeno je da vatrostralni beton ima mnoge prednosti. Korišćenje vatrostralnog betona u svrhe zaštite od požara bilo bi sigurno znatno skuplje, ali s obzirom da u njegov sastav ulazi vatrostralni agregat i vatrostralno vezivo koji su otporni na dejstvo visokih temperatura i da na temperaturi 900 °C keramička veza zamenjuje hidrauličnu vezu – pri razvoju visokih temperatura nema pojave „eksplozivnog“ raspadanja koja je prisutna kod standardnog betona. [63]

Tendencija je da se pri spravljanju vatrostralnog betona koriste sve manje količine cementa. Na taj način se redukuje udeo CaO u sastavu vatrostralnog betona, što povećava termo-mehaničku otpornost betona na taj način što se smanjuje učešće faza koje nisu vatrostralne. Vatrostralni betoni sa malim udelom cementa imaju bolje performanse upravo zbog manjeg učešća staklaste faze u sastavu. Danas se proizvode niskocementni vatrostralni betoni (betoni sa < 5 % cementa), ali i bezcementni vatrostralni betoni. Redukovana količina cementa nadomeštena je nekom drugom vrstom veziva, koje može biti i sekundarna sirovina. Brojne publikacije posvećene su ovoj oblasti ispitivanja vatrostralnog betona. [35-38]

Ranije su kao sirovine za dobijanje vatrostralnih materijala korišćeni gotovo isključivo prirodni materijali. Danas se oni u velikoj meri zamenjuju veštački dobijenim materijalima (npr. sintetički mulit, spinel, korund, magnezijum-oksidi dobijeni iz morske vode, karbidi i nitridi silicijuma, itd.), a sve to u cilju postizanja još boljih svojstava finalnog proizvoda. Na ovaj način se definitivno postižu bolja svojstva, ali ukupni postupak je i dalje jako skup.

Savremeni vatrostralni materijali su visokosofisticirani kompozitni materijali. Jedan od primera su vatrostralni materijali spravljeni sa dodatkom mulit cirkonijum-oksidnog agregata. Ovakav agregat utiče na formiranje „podstrukture“ sačinjene od sitnih frakcija agregata i matrice (staklaste faze), koja je smeštena između krupnih zrna. Ovako izmenjena mikrostruktura vatrostralnog materijala ima za posledicu promenu termo-mehaničkih svojstava. Mehaničke karakteristike na sobnoj temperaturi su svakako bolje, proces očvršćavanja je usled prisustva cirkonijum-oksida brži, do smanjenja čvrstoće pri pritisku dolazi tek na 1400 °C, povećana je otpornost proizvoda na termo-šokove i smanjena brzina razvoja prslina i pukotina. Međutim, kao i uvek postoje negativne strane, a u ovom slučaju je to smanjenje otpornosti na *creep*, koja se dešava upravo zbog povećanog učešća pomenute „podfaze“. Krupna zrna ostaju nepromenjena pod dejstvom *creep*-a i ne doprinose ukupnoj deformaciji, ali zato do tečenja dolazi u podstrukтури, tj. u interaglomeratnim delovima stukture. [2]

N.M. Khalil [39] je ispitivao vatrostralne betone na bazi barijum-aluminijum-cirkonskog cementa. Cement, koji sadrži 70 mas % barita (barjum-sulfata), 10 mas % cirkonijum-oksida i 20 mas % alumine (Al₂O₃), učestvuje u betonskoj mešavini sa ukupno 20 %. Kao vatrostralni agregat korišćen je boksit. Ovakva betonska mešavina ima dobru zapreminsku stabilnost, veoma dobre parametre sinterovanja, očvrsla masa pokazuje visoke mehaničke performanse, visoku vatrostalnost i termostabilnost. Osnovna mana ovakvih betona je cena polaznih sirovina.

Neretka su i istraživanja u oblasti projektovanja sastava vatrostralnog betona sa dodatkom sintetičkih sirovina, npr. sintetičkog spinela. Dodatak spinela utiče na povećanje otpornosti materijala na zguru i otpornosti na koroziju usled kontakta sa rastopom metala. Spinel zapravo smanjuje tendenciju ka kidanju hidratne mreže nastale iz cementne paste, čime se sprečava naglo povećanje poroznosti kao i ekstenzivno strukturno raspadanje do koga bi došlo usled korozije. [2]

F. Simonin i saradnici [40] su ispitivali nelinearno ponašanje visokoaluminatnih vatrostralnih betona na sobnoj temperaturi, a nakon njihovog podvrgavanja termičkom tretmanu. Vezivo se sastojalo od 10 mas % sintetičkog spinela i 8 mas % aluminatnog

cementa. Vatrostalni agregat je bio korund granulacije 0 - 2 mm i 1 - 4 mm. Betonski uzorci su podvrgnuti termičkom tretmanu do 1600 °C. Uzorci vatrostalnog betona su ispitivani nedestruktivnom metodom brzine ultrazvuka i standardnim destruktivnim metodama za određivanje mehaničke čvrstoće pri pritisku i čvrstoće pri zatezanju. Ispitivani vatrostalni beton je pokazao izrazito nelinearno ponašanje već pri niskim vrednostima jednoaksijalnog opterećenja na pritisak, kao i jednoaksijalnog opterećenja na zatezanja. Razlog za ovakvo ponašanje je prisustvo razgranate, difuzne mreže oštećenja, koja se sastojala od brojnih prslina i pukotina, a posledica je izlaganja termičkom tretmanu na temperaturi 1600 °C. Pri većim opterećenjima i većim deformacijama uzorka mreža je postajala lokalizovana u određenim zonama, došlo je do spajanja mikropukotina što je vodilo ka konačnom formiranju jedne makropukotine koja je inicirala lom. Navedeni rezultati pokazuju da bez obzira na korišćenje skupih polaznih sirovina nisu postignute dobre performanse dobijenih vatrostalnih betona.

Kao što se kod standardnih građevinskih betona teži postizanju veće čvrstoće na pritisak, kod vatrostalnih betona se teži dobijanju boljih karakteristika na visokim temperaturama. Danas se proizvode materijali čija vatrostalnost doseže 2100 °C. Neki ugljenični i grafitni vatrostalni materijali mogu da izdrže i temperature od 2200 do 3000 °C, a da i dalje podnose razarajuće dejstvo rastopa. Ograničenja u njihovoj primeni se odnose na problem stabilnosti u inertnoj i neoksidnoj atmosferi. Osim toga, ugljenični materijali se teško sinteruju.^[2]

P. Pilate i saradnici^[41] su razmatrali različite mogućnosti unapređenja performansi vatrostalnog betona polazeći od stanovišta da je hemijski sastav betonske mešavine upravo funkcija primene tog betona. Da bi se dobio vatrostalni beton visokih performansi potrebno je povećati mu gustinu, smanjiti poroznost, što dovodi do visokih mehaničkih performansi, male propustljivosti i izuzetno dobre otpornosti na koroziju. Da bi se to postiglo, potrebno je „gusto pakovanje“ agregata: koriste se krunije i sitnije frakcije tako da sitnije, puniocci, ispunjavaju praznine među krupnim zrnima. Jako je bitan i oblik zrna: simetrična (ekviaksijalna) i obla zrna omogućavaju veću gustinu pakovanja. Pri izboru aditiva treba voditi računa da on može da dovede do promene pH betonske mešavine. Poželjno je raditi sa pH neutralnim aditivima kako bi se izbegla promena pH vrednosti betonske mešavine i korozija metalnih delova u peći.

Iako je trend u smanjenju sadržaja cementa i udela CaO u sastavu betona, kalcijum-aluminatni cement (CAC) je i dalje najčešće upotrebljavano i najrasprostranjenije vatrostalno vezivo. Mehanizam hidratacije i kinetika reakcije CAC se mogu menjati upotrebom različitih aditiva ili fino sprasjenih materijala kao dodataka. Najčešće korišćeni su: borna kiselina, koja je retarder (produžava vreme obradljivosti), litijum-karbonat, koji je ubrzivač procesa vezivanja, fosfati sa dodatkom silika praha koji skupa deluju kao retarder, kalcijum-karbonat koji deluje kao flokulant, itd. Simultano dodavanje silika praha i deflokulanta dovodi do povećanja vremena obradljivosti.^[41]

Organska vlakna se dodaju kako bi se smanjila tendencija ka eksplozivnom raspadanju usled temperaturnog šoka, naročito u slučaju male vatrostalnosti betona. Obično se organska vlakna dodaju u količini 0,05 – 0,2 mas %. Polipropilenska vlakna se tope na 165 °C, a potpuno razgrađuju na 200 - 400 °C, tako da se ne zadržavaju u betonskoj masi na visokim temperaturama, ali vrše prevenciju od termo-šoka na nižim temperaturama i u toku zagrevanja peći. Koriste se i razna visokovatrostalna vlakna, ali njihova funkcija je drugačija - u mikroarmiranju i povećanju čvrstoće pri pritisku na visokim radnim temperaturama.

Trend u projektovanju vatrostalnog betona je da se optimizuje granulometrijski sastav vatrostalnog agregata i da se na taj način postignu gusti i malo porozni vatrostalni betoni. Ovakvi materijali imaju tako projektovan granulometrijski sastav i gotovo sferičan oblik zrna, da se zrna mogu „gusto“ pakovati. Betonska mešavina pri tome praktično „teče“ bez pojave

segregacije, pa nije potrebna primena vibratora pri ugrađivanju. U pitanju je specijalna vrsta betona poznata pod nazivom „samougrađujući“ vatrostalni betoni. Primena samougrađujućih betona je naročito značajna kod ugrađivanja betona u temelje, podnožja peći i u druge teško dostupne delove peći.

F. Ballani i saradnici ^[42] su ispitivali i modelovali strukturu samougrađujućih vatrostalnih betona i došli do određenih zaključaka vezanih za prelaznu zonu zrno-matrica, t.j. zonu ostvarenja veze između cementne paste i agregata. Poređenjem termo-mehaničkih svojstava betona i cementne matrice ukazali su na značaj krupnog agregata u betonskoj mešavini i na njegovu sposobnost da u velikoj meri odredi ponašanje vatrostalno-betonskog uzorka pri opterećenju. Utvrđena su dva fenomena vezana za lom u trenutku maksimalnog opterećenja uzorka: (1) globalni strukturni efekat kompozitnog materijala, koji je nezavisan od temperature i zavisi od modula elastičnosti i (2) efekat vezan za temperaturu, a koji je direktna posledica nejednakog termičkog širenja. Inicijalno oštećenje vezano je gotovo isključivo za termo-šok, t.j. dovođenje u stanje temperature paljenja. Pri poređenju betona na bazi vatrostalnog cementa sa betonom na bazi portland cementa, utvrđeno je da je početno oštećenje u slučaju betona sa vatrostalnim cementom bilo 5 – 40 % manje. Na povišenim temperaturama se ispoljava strukturni efekat kompozitnog materijala. Naime, jako je bitan odabir oblika i granulacije agregata, kako zbog „pakovanja“ pri ugrađivanju tako i zbog ostvarenja čvrste veze sa cementnom matricom. Pomenuti istraživači su došli do zaključka da najbolje performanse u pogledu samougrađivanja i svojstava koja ispoljava na povišenim temperaturama ima vatrostalni beton na bazi agregata sa sferičnim zrnima. U pogledu sferičnosti zrna najbolja svojstva pokazuje korund kao vatrostalni agregat (pločasta i sferna alumina).

Danas se u svetu dosta potencira na upotrebi materijala koji predstavljaju sekundarne sirovine iz nekog industrijskog procesa. Takav je slučaj sa silika prahom (*silica fume* ili *mikroslika*). Silika prah ima pucolanska svojstva i može da zameni deo veziva u betonskoj mešavini. Naročito je pogodan za upotrebu kod torkret betona, jer omogućava bolju adheziju materijala na površinu i daje bolju otpornost u pogledu propusnosti. Silika prah kao dodatak betonu „zatvara pore“, smanjuje prividnu poroznost, smanjuje opasnost od prodiranja troske u ozid. Primena silika praha je poznata i iz oblasti projektovanja standardnih građevinskih konstrukcija. Na ovakav način je projektovan i pripremljen beton za tunelsku konstrukciju dužine čak 3120 m, pri čemu je postignuta značajna čvrstoća od 60 MPa ^[7].

H. Sarpoolaky i saradnici ^[43] su proučavali efekat silika praha na poboljšanje tečljivosti mešavine i na formiranje niskotopivih CAS faza na povišenim temperaturama. Odnos C/S (CaO/SiO_2) je važan faktor u određivanju količine i viskoznosti tečne faze, pritisne čvrstoće na toplo i *creep*-a. Naime, usled reakcije aluminijum-oksida i silicijum-dioksida na visokim temperaturama (iznad 1400 °C) nastaje mulit. Kao posledica reakcije unutar strukture vatrostalnog betona se razvija razgranata igličasta mreža. Izduženi igličasti kristali mulita rastu i imobilišu čitavu strukturu, pri tome stvarajući jednu vrstu unutrašnjeg vezivnog sistem. Na taj način se doprinosi poboljšavanju mehaničkih svojstava.

M. Heikal i saradnici ^[44] su proučavali uticaj polimernih (*polycarboxylate*) superplastifikatora na karakteristike cementne paste koja sadrži udeo silika praha. Silika prah povećava čvrstoću betona usled pucolanskog efekta koji se ispoljava prilikom očvršćavanja cementne paste, što dovodi do smanjenja poroznosti, smanjenja veličine pora i ojačanja veze između zrna agregata i cementne paste. Posledice pucolanske reakcije su smanjenje toplote hidratacije, kao i nestanak umesto nastanak CaO. Novonastali produkti hidratacije ispunjavaju kapilarne pore i na taj način doprinose smanjenju ukupne poroznosti i poboljšanju mehaničkih svojstava betona.

Silika prah ima značajniji efekat u betonskoj mešavini nego u samoj cementnoj pasti. Silika prah zapravo formira nepropusnu prelaznu zonu cement agregat čime direktno utiče na ojačanje veze agregat-pasta u betonskoj mešavini.

R. *Demirboga* ^[45] je proučavao toplotnu provodljivost i mehaničku čvrstoću vatrostralnih betona sa različitim mineralnim dodatcima i došao do zaključaka da silika prah smanjuje toplotnu provodljivost betona. Na početku perioda nege sveže betonske mešavine, silika prah je doprineo smanjenju tzv. „rane“ čvrstoće betona, jer deluje kao aditiv retarder odlažući proces hidratacije. Dodatak silika praha „kasniju“ čvrstoću betonskih uzoraka je povećao čak za oko 20 % u odnosu na beton bez dodatka.

I. *Turkmen* ^[46] je došao do zaključka da silika prah smanjuje hemijsku agresiju zgure iz peći. Naime, silika prah utiče na zatvaranje kapilarnih pora i na taj način dovodi do smanja propusnosti betonske obloge, tj. onemogućava da zgura kapilarnim upijanjem prodre u betonski ozid.

Dodatak silika praha dovodi do formiranja mulita na visokim temperaturama, što su obrazložili i *M.F.M. Zawrah* i *N.M. Khalil* ^[47] pri proučavanju uticaja formiranja mulita na svojstva vatrostralnog betona. Analiziran je uticaj mulitne faze na fizičke i mehaničke karakteristike vatrostralnog betona, u čiji je sastav ulazi: vezivo - CAC (sa učešćem 80 % Al_2O_3), vatrostralni agregat - usitnjena pločasta alumina i fina alumina kao punioci (< 40 μm). Silika prah je bio prisutan u betonskoj mešavini u funkciji aditiva.

Procesi koji se odigravaju tokom termičkog tretmana ovakvog betona obezbeđuju jako dobra svojstva u toku tretmana i nakon njega. Uzorci vatrostralnog betona su pokazali visoku otpornost na termo šok, abraziju i koroziju zgurom i rastopima metala. Silika prah pri tome je doprineo poboljšnju mehaničkih čvrstoća na sobnoj i povišenoj temperaturi, jer silika prah u reakciji sa aluminijum-oksidom formira mulit tokom termičkog tretmana na visokim temperaturama, obično iznad 1400 °C. Munit, koji predstavlja vezivnu fazu na povišenim temperaturama je doprineo boljim performansama vatrostralnog betona jer daje visoku vatrostalnost, smanjuje brzinu napredovanja *creep*-a, smanjuje koeficijent termičkog širenja i termičku provodljivost, povećava hemijsku i termičku stabilnost i mehaničku čvrstoću pri pritisku i zatezanju.

C. *Parr* i saradnici ^[48] su takođe koristili silika prah kao dodatak gustim vatrostralnim betonima na bazi CAC-a kao veziva, spravljenim sa veoma malom količinom vode. Kod betona na bazi CAC, sa izuzetno malim količinama vode, mora se koristiti silika prah kao punioci da bi se obezbedilo bolje pakovanje čestica komponenti sveže mešavine. Kao što su i drugi autori prethodno zaključili, silika prah utiče na smanjenje količine CaO u mešavini, a time i na smanjenje sadržaja niskotopivih CAS_2 i C_2AS faza. Na taj način poboljšavaju se mehanička svojstva i koroziona otpornost vatrostralnog betona. Smanjena potreba za vodom ujedno utiče i na smanjenje poroznosti i povećanje gustine, što kombinovano sa sličnim uticajem silika praha daje izuzetna termo-mehička svojstva vatrostralnog betona.

S. *Ghosh* i saradnici, ^[49] kao i *M.A Serry* i saradnici ^[38] su razvijali nove vrste niskocementnih vatrostralnih betona sa dodatkom silika praha. *M.R. Ismael* i saradnici ^[50, 51] u svojim publikacijama obrazlažu mogućnost korišćenja koloidnog SiO_2 kao aditiva. Naime, umesto silika praha, može se upotrebiti koloidna disperzija sfernih čestica SiO_2 . Ovakva disperzija ima ulogu formiranja želatinoznog sloja (kostura) oko čestica vatrostralnog agregata, pri čemu ona na izvestan način kompaktira betonsku mešavinu nalik mikroarmaturi, čime se poboljšavaju mehanička svojstva vatrostralnog betona.

Iako vatrostralni betoni i dalje predstavljaju aktuelnu temu koja se dosta obrađuje, pri samoj proizvodnji ovih materijala zadržale su se tradicionalne metode ispitivanja termičkih, mehaničkih i drugih svojstava. Savremeni naučno istraživački rad teži uvođenju novih metoda ispitivanja i primeni metoda koje su prethodno bile karakteristične za druge materijale. Razvitak tehnike i tehnologije omogućio je uvođenje PC računara i u oblast proučavanja

vatrostralnih materijala, tako da su danas gotovo svi uređaji povezani sa računarima na kojima su instalirani programi za statističku obradu podataka dobijenih na uređaju ili, pak, programa koji rade na principu obrade slike.

F. Thummen i saradnici ^[52] su pri ispitivanju cikličnog opterećenja i dužine „života“ vatrostralnog betona upotrebili metodu ultrazvuka za predviđanje preostalog „života“ uzorka. Uzorak vatrostralnog betona je ciklično opterećivan sve do trenutka zamora materijala. Preostali „život“ materijala je proračunat na osnovu akumulacije oštećenja. U istraživanju je korišćen komercijalno dostupni cement (hemijski sastav: 51 % Al_2O_3 i 42 % SiO_2). Maksimalno zrno agregata je bilo 7 mm. Uzorci vatrostralnog betona su termički tretirani na 900 °C (brzina zagrevanja je bila 50 °C/h, a zadržka na krajnjoj temperaturi 3 časa). Ispitivana je čvrstoća uzoraka pri istezanju. Određena vrednost srednje čvrstoće, ispitane na 10 uzoraka, je bila 8,2 MPa sa standardnom devijacijom od 0,2 MPa. Uzorci vatrostralnog betona su se relativno linearno ponašali do trećeg ciklusa opterećenja. Nakon toga materijal je počeo da se ponaša izrazito nelinearno, što je registrovano smanjenjem brzine ultrazvučnog signala. Smanjenje brzine ultrazvuka je siguran znak da su unutar uzorka nastale frakture usled istezanja. Zapravo, ultrazvučno ispitivanje ukazuje na pojavu difuzne, razgranate mreže mikropukorina u uzorku vatrostralnog betona. Sa nastavkom cikličnog opterećivanja oštećenje postaje lokalizovano, formira se makropukorina koja vodi lomu. Ultrazvučna metoda može da predvidi koje je to kritično mesto u strukturi gde će doći do loma.

Ultrazvuk u kombinaciji sa kompjuterskim metodama za obradu slike se primenjuje u različitim oblastima ispitivanja: određivanju otpornosti vatrostralnog materijala na termo-šok i utvrđivanju stepena oštećenja, predviđanju stepena degradacije mehaničkih karakteristika vatrostralnog betona u toku termičkog tretmana, utvrđivanju procenta površinskog oštećenja, itd. ^[17-20, 32,33, 87-92]

5. EKSPERIMENTALNI DIZAJN

Predmet rada ove doktorske disertacije je dobijanje vatrostralnih betona novog dizajna mešavine i poboljšanje svojstava ispitivanih vatrostralnih betona variranjem sastva pomoću hemijskih aditiva i sekundarnih sirovina („*silica fume*“ – silika praha). Cilj je da se variranjem sastava i poređenjem sa komercijalnim vrstama vatrostralnih betona utvrdi zavisnost između mehaničkih, termo-mehaničkih, fizičkih i termičkih svojstava, između svojstava i parametara strukture betona (poroznost, fazni sastav, veličina čestica, itd.) i da se na kraju pokaže da relativno male promene u strukturi utiču i bitno menjaju svojstva vatrostralnog betona i određuju njegovu konačnu primenu. Praktični značaj istraživanja je dobijanje novog, ekonomičnog tipa vatrostralnog betona i unapređenje svojstva postojećeg, komercijalnog tipa vatrostralnog betona korišćenjem sekundarnih sirovina.

U cilju planskog i kontrolisanog odvijanja istraživanja sastavljen je detaljan eksperimentalni dizajn predviđenih ispitivanja. U radu je kombinovana teorijska analiza svojstava materijala, tradicionalne i savremene metode za ispitivanje tih svojstava i savremena kompjuterska metoda za analizu slike *Image Pro Plus*.

Eksperimentom je predviđeno ispitivanje dve vrste vatrostralnih betona:

1. eksperimentalni vatrostralni betoni: vatrostralni betoni na bazi korunda kao vatrostralnog agregata i viskoaluminatnog cementa kao vatrostralnog veziva (oznaka K);
2. komercijalni vatrostralni betoni: vatrostralni betoni na bazi boksita kao vatrostralnog agregata, šamota kao vatrostralnog punioca i viskoaluminatnog cementa kao vatrostralnog veziva (oznaka B).

Sastav obe vrste vatrostralnih betona je variran dodavanjem hemijskog aditiva (hemijskog veziva) i sekundarne sirovine - silika praha.

Za ispitivanje svojstava betona i promena koje se odigravaju pri visokotemperaturnoj primeni betona korišćene su sledeće metode:

- fizička svojstva vatrostralnih betona (poroznost, upijanje vode, zapreminska masa, stepen sinterovanja) su određena standardnim laboratorijskim metodama na uzorcima pripremljenim u industrijskim uslovima;
- identifikacija faznog sastava polaznih komponenata i betona je izvršena pomoću XRD metode i DTA;
- mikroskopske metode: optička mikroskopija i SEM su korišćene za određivanje mikrostrukture betona;
- obradom rezultata mikroskopske analize u formi digitalne fotografije pomoću *Image Pro Plus* programa za analizu slike su određeni sledeći parametri: učešće pora u ukupnoj površini uzorka, veličina i oblik pora.
- termo-mehanička svojstva, čvrstoća pri pritisku i savijanju su određena standardnim destruktivnim metodama, pomoću laboratorijske hidraulične prese koja se primenjuje u

tradicionalnoj građevinskoj praksi ispitivanja. Mehanička čvrstoća pri pritisku određena je i nedestruktivnom metodom brzine ultrazvuka;

- proces sinterovanja je praćen metodom termomikroskopije i određivanjem *creep*-a (tečenja). Otpornost materijala na tečenje i energija aktivacije su određeni u postupku merenja trajne statičke deformacije na uređaju za određivanje tečenja;
- vatrostalnost, temperatura početka omekšavanja i temperatura kraja omekšavanja su određene standardnom metodom u klasičnoj kriptolnoj peći;
- nedestruktivna metoda određivanja modula elastičnosti i Poasonovog koeficijenta (metoda brzine ultrazvuka) je primenjena u cilju detekcije defekata i monitoringa promene poroznosti nastalih usled povišene temperature i opterećenja.

Program eksperimentalnog istraživanja je obuhvatio četiri glavne faze:

(1) Projektovanje sastava vatrostalnih betona na bazi elektro-topljenog korunda kao sintetičke sirovine;

(2) Variranje sastava i svojstava korundnog vatrostalnog betona pomoću hemijskog aditiva i silika praha;

(3) Analiza i variranje sastava komercijalnog vatrostalnog betona na bazi boksita i šamota;

(4) Integrisanje rezultata eksperimentalnih istraživanja i kritička analiza u cilju izbora vatrostalnog betona sa najpovoljnijim svojstvima i definisanja uticaja mikrostrukture na mehanička i termo-mehanička svojstva vatrostalnog betona.

Istraživanja u fazama (1) – (3) obuhvatila su:

- određivanje fizičkih, termičkih i termo-mehaničkih svojstava vatrostalnih betona;
- utvrđivanje korelacije između pojedinih svojstava datog vatrostalnog betona;
- verifikacija zavisnosti pomoću metode kompjuterske analize slike;
- analiza zavisnosti i poređenje sa rezultatima ispitivanja ostalih vatrostalnih betona predviđenih eksperimentom.

Eksperimentalna ispitivanja izvršena su u laboratorijama Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, u laboratorijama fabrike vatrostalnog materijala „Šamot“ u Aranđelovcu, na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu i u Institutu tehničkih nauka – SANU.

6. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

6.1. Sastav ispitivanih vatrostralnih betona

U radu su ispitivana svojstva dva tipa vatrostralnih betona – eksperimentalnog (K) i komercijalnog (B). Svaki od njih, zavisno od upotrebljenih aditiva, ima tri podvrste. Sastav i oznake ispitivanih vatrostralnih betona date su u Tabeli 5.

Tabela 5. Sastav i oznake ispitivanih vatrostralnih betona

VRSTA BETONA	SASTAV	OZNAKA
Eksperimentalni beton I	- korund (80 %) - visoko-aluminatni cement (20 %)	K1
Eksperimentalni beton II	- korund (80 %) - visoko-aluminatni cement (19 %) - hemijski aditiv (1 %)	K2
Eksperimentalni beton III	- korund (80 %) - visoko-aluminatni cement (19 %) - dodatak – silika prah (1 %)	K3
Komercijalni beton I	- boksit (40 %) - šamot (30 %) - visoko-aluminatni cement (30 %)	B1
Komercijalni beton modifikovanog sastava II	- boksit (40 %) - šamot (30 %) - visoko-aluminatni cement (29 %) - hemijski aditiv (1 %)	B2
Komercijalni beton modifikovanog sastava III	- boksit (40 %) - šamot (30 %) - visoko-aluminatni cement (29 %) - dodatak – silika prah (1 %)	B3

6.2. Vrste i karakteristike polaznih komponenata za spravljanje betonskih mešavina

6.2.1. Vrste polaznih komponenata

Kao vezivo kod svih vrsta ispitivanih vatrostalnih betona (K1, K2, K3, B1, B2, B3) korišćen je visoko-aluminatni (kalcijum-aluminatni) cement SEKAR 70, proizvođača „Lafarge“, Francuska, oznaka CAC.

Kao agregat kod vatrostalnih betona tipa B korišćen je kalcinisan kineski boksit, dobavljač „Frank & Schulte“, Essen, Nemačka. Kod vatrostalnih betona tipa B, pored boksita, kao punioc upotrebljeno je šamotno brašno, proizvođač fabrika “Šamot”, Arandelovac.

Kao agregat kod vatrostalnih betona tipa K korišćen je elektro-topljeni korund, proizvođač “Motim”, Mađarska.

Kao mineralni dodatak za modifikovanje sastava u slučaju vatrostalnih betona B3 i K3, primenjen je silika prah (*silica fume* ili *microsilica*), proizvođač “Gansu Lixinyuan Microsilica Co.”, Ltd, Kina. *Litopix P-56* je hemijski dodatak (hemijsko vezivo) proizvođača “Zimmer Schwarz”, Nemačka, koji je primenjen za modifikovanje sastava vatrostalnih betona B2 i K2.

6.2.2. Karakterizacija polaznih komponenata

Hemijska analiza korišćenog kalcijum-aluminatnog (CAC) cementa, korunda, boksita, šamotnog brašna i silika praha rađena je klasičnim postupkom silikatne analize, primenom ASS metode - atomskog absorpcionog spektrofotometra *Perkin-Elmer*. Laboratorijsko ispitivanje hemijskih, fizičkih i mehaničkih svojstava CAC-a izvršeno je prema aktuelnim standardima.^[124]

Hidraulični modul, tj. mera hidrauličnosti veziva za upotrebljeni CAC je izračunat pomoću jednačine:^[2]

$$HM = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (6.1)$$

gde formule oksida predstavljaju sadržaj oksida u mas %.

Fazni sastav polaznih komponenata je određen metodom rendgenske difrakcije. Sprašeni uzorci CAC-a, boksita, šamota i korunda su analizirani na rendgenskom difraktometru marke “*Philips*”, model PW-1710 sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25 s, a u opsegu od 4° do $80^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena naponom od 40 kV i strujom 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Granulometrijski sastav boksita i korunda je određen metodom suvog sejanja, na standardnom setu laboratorijskih sita kružnog otvora. Granulometrijski sastav cementa i šamotnog brašna određen je metodom *Coulter Counter* (uređaj „*Beckman Coulter Z2*”).

DTA i TGA kalcijum-aluminatnog cementa je izvedena na uređaju „*Netzch*“ STA 409EP.

Specifična površina silika praha određena je po BET metodi.

Za pojedina svojstva polaznih komponenata: korunda, silika praha i hemijskog aditiva *Litopix P-56* postoje specifikacije proizvođača.

6.3. Postupak pripreme vatrostalnih betona

Uzorci betona sa boksitom (B1, B2, B3) i betona sa elektro-topljenim korundom (K1, K2, K3) su spravljeni na potpuno isti način. Odmerene polazne komponente (agregat, vezivo i aditivi) su dodavane u laboratorijsku mešalicu *RILEM CEM*, zapremine 100 l, u cilju daljeg homogenizovanja mešavine u skladu sa standardnom procedurom ^[126]. Voda je dodavana u količini koja je potrebna za postizanje optimalne konzistencije betonske mešavine. Homogenizacija po standardu traje *cca* 8 minuta uz postepeno dodavanje vode.

Nakon izvršene homogenizacije komponenata, sveža mešavina je sipana u specijalne čelične kalupe. Pripremljeno je 60 kocki 10x10x10 cm i 60 prizmi 4x4x16 cm, tj. po deset uzoraka za svaku seriju betona. Kalupi sa betonskom mešavinom su negovani u prostoriji sa sobnom temperaturom od 20 °C i relativnom vlažnosti $\varphi = 60 \%$. Nakon 24 časa, kada su uzorci dovoljno očvrslili, izvađeni su iz kalupa i narednih 7 dana su negovani u istim uslovima temperature i vlažnosti. ^[125, 126]

Nakon 7 dana uzorci su smešteni u sušaru gde su sušeni na 110 °C u trajanju od 4 časa.

Osušeni uzorci su, potom, termički tretirani u peći za ispitivanje termostabilnosti sa zadržkom na zadatim temperaturama od po 4 časa. Termički tretman je sproveden na temperaturama: 300, 600, 800, 900, 1000, 1300, 1500 °C. Brzina zagrevanja peći je 15 °C/min.

Osim uzoraka prizmatičnog i kockastog oblika, napravljene su i tablete (prečnik 3 cm) istih kompozita zbog specifičnih ispitivanja. Tablete koje su prikazane na slikama 8. i 9. su tretirane na potpuno isti način kao kocke i prizme.



Slika 8. Izgled uzoraka betona sa boksitom tretiranih na temperaturama: 110, 300, 600, 800, 1000, 1500 °C



Slika 9. Izgled uzoraka betona sa korundom tretiranih na temperaturama: 110, 300, 600, 800, 1000, 1500 °C

6.4. Ispitivanje svojstava vatrostalnih betona

6.4.1. Svojstva sveže betonske mešavine

Početak i kraj vezivanja svežih betonskih mešavina je određen standardnom procedurom za određivanje konzistencije smeše, pomoću metode Vikatove igle.

pH vrednost svežih betonskih mešavina je određena standardnim laboratorijskim pH-metrom.

Vodo-cementni faktor (w) je proračunat za svaku betonsku mešavinu na osnovu poznate količine cementa i vode upotrebljenih za postizanje optimalne konzistencije betonske mešavine.

Zapreminska masa betona u svežem stanju ($\gamma_{b,sv}$) je određena na uzorcima sveže betonske mešavine neposredno nakon ugrađivanja u kalup po istom postupku kao za ispitivanje standardnog građevinskog betona ^[127]. Zapreminska masa je izračunata po obrascu ^[7]:

$$\gamma_{b,sv} = \frac{m_u - m_k}{V_k} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (6.2)$$

gde je:

m_u – masa punog kalupa (kg),

m_k - masa praznog kalupa (kg),

V_k – zapremina kalupa (m^3).

6.4.2. Hemijska i diferencijalno-termijska analiza očvrslih betona

Hemijski sastav vatrostralnih betona serija K i B određen je na očvrslim, a potom sprašenim uzorcima klasičnom silikatnom analizom, primenom ASS metode - atomskog absorpcionog spektrofotometra „Perkin-Elmer“.

DSC analiza sprašenih betonskih uzoraka je urađena na uređaju DTA/DSC-50 „Shimadzu“ u atmosferi vazduha. Uslovi snimanja podrazumevaju postepeno povećanje temperature od sobne temperature do 1100 °C, pri čemu je brzina zagrevanja bila 10 °C/min.

6.4.3. Zapreminska masa i poroznost očvrslih i termički tretiranih vatrostralnih betona

Zapreminska masa betona u očvrslom stanju ($\gamma_{b,oč}$) određena je na uzorcima oblika kocke i na uzorcima oblika tableta nakon sušenja i termičkog tretmana na 300, 600, 800, 1300 i 1500 °C primenom obrasca: [7]

$$\gamma_{b,oč} = \frac{m_{b,oč}}{V_{b,oc}} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (6.3)$$

gde je:

$m_{b,oč}$ – masa uzorka vatrostralnog betona nakon sušenja ili termičkog tretmana (kg),

$V_{b,oč}$ – zapremina uzorka vatrostralnog betona nakon sušenja ili termičkog tretmana (m³).

Upijanje vode (U) je određeno na uzorcima vatrostralnog betona kockastog oblika standardnom laboratorijskom metodom [128]

$$U = \frac{m_{vz} - m_{su}}{m_{su}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (6.4)$$

gde je:

m_{vz} – masa vodom zasićenog uzorka (kg),

m_{su} – masa suvog uzorka (kg).

Poroznost uzoraka vatrostralnog betona je određena na uzorcima oblika kocke standardnom metodom “upijanja vode” [128]. Otvorena poroznost (P) uzorka vatrostralnog betona, koja odgovara zapremini vode koju je uzorak upio nakon potapanja, određena je po formuli:

$$P = \frac{m_{vz} - m_{su}}{V \cdot \rho_v} \cdot 100 \quad (\%) \quad (6.5)$$

gde je:

P – otvorena poroznost (%),

V – zapremina uzorka (m³),

m_{su} – masa suvog uzorka (kg),

m_{vz} – masa uzorka nakon upijanja vode (kg),

ρ_v – gustina vode (kg/m³).

Poroznost i specifične karakteristike poroznosti su ispitani pomoću kompjuterske metode *Image Pro Plus* (IPP). Uzorak, cilindričnog oblika, prečnika 3 cm, je fotografisan, a potom je fotografija u digitalnom obliku obrađena u IPP programu. Obrađene su digitalne fotografije uzoraka nakon svakog termičkog tretmana. Radi bolje rezolucije i preciznije razlike oštećenih i neoštećenih površina različite površine uzorka su označene različitim bojama. IPP program radi na osnovu raspoznavanja boja, tj. različitih površina prisutnih na uzorku i poređenja njihovih udela međusobno i u odnosu na ukupnu površinu uzorka.

Na osnovu mogućnosti programa IPP da prepozna razlike u bojama označene su prisutne pore, a program je dalje, shodno zadatim početnim parametrima (dimenzija uzorka, uvećanje, razmera, itd.) izračunao veličine: udeo otvorenih (površinskih) pora u ukupnoj površini uzorka (P_p), maksimalan prečnik pore na uzorku (D_{max}), minimalan prečnik pore na uzorku (D_{min}), srednji prečnik pore na uzorku (D_{sr}), sferičnost pora na uzorku (R) i broj pora koje se nalaze unutar površinski vidljivih pora (N).

6.4.4. Mehanička svojstva vatrostalnih betona

Čvrstoća pri pritisku uzoraka vatrostalnog betona je određena na laboratorijskoj hidrauličnoj presi u skladu sa metodom propisanom u aktuelnim standardima. Na uzorak, dimenzija 10x10x10 cm, se nanosi sila upravno na jednu stranu u tački preseka dijagonala. Uzorak se optereti do loma i vrednost granične sile se registruje. Čvrstoća pri pritisku (σ_p) izračunata je primenom obrazca ^[129]:

$$\sigma_p = \frac{F_{gr}}{A_0} \quad (\text{Pa}) \quad (6.6)$$

gde je:

F_{gr} – granična sila pritiska (N),

A_0 – površina preko koje se data sila prenosi na uzorak (m^2).

Čvrstoća pri savijanju uzoraka vatrostalnih betona je određena na standardnoj laboratorijskoj hidrauličnoj presi u skladu sa metodom propisanom u aktuelnim standardima. Na prizmatičan uzorak, dimenzija 4x4x16 cm, deluje sila upravno na dužu stranu, na polovini srednje linije. Oslonci su na trećinama rastojanja od krajeva uzorka. Uzorak se optereti do loma i granična sila se registruje. Mehanička čvrstoća pri savijanju σ_s je izračunata po obrazcu ^[130]:

$$\sigma_s = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{gr} \cdot L}{A_0} \quad (\text{Pa}) \quad (6.7)$$

gde je:

F_{gr} – granična sila savijanja (N),

L – rastojanje između oslonaca (m),

A_0 – površina preko koje se data sila prenosi na uzorak (m^2).

Metoda brzine ultrazvučnih talasa (MBUZ) je korišćena za određivanje dinamičkog modula elastičnosti, Poasonovog koeficijenta, čvrstoće pri pritisku i posredno praćenje promene poroznosti. Za ovu metodu nije potrebno imati uzorak koji je specijalno pripremljen

ni uzorak određenog oblika. Važno je da uzorak ima jednu ravnu stranu, ako se primenjuje eho-metoda ili dve paralelne strane u slučaju primene standardne metode prozvučavanja sa dve sonde. Zbog najveće tačnosti i merenja primenjen je princip longitudinalnih talasa. Merenja su vršena na aparaturi *OYO*, model 5210, u skladu sa standardnom procedurom^[131], na uzorcima vatrostalnog betona oblika tablete koji su prethodno termički tretirani. Sonde, predajnik i prijemnik, su postavljene na dve paralelne ravne površine uzorka betona. Da bi se poboljšala prionljivost sonde za površinu korišćen je vazelin. Merenja se mogu ponavljati beskonačno mnogo puta, na različitim mernim mestima i u različitim vremenskim intervalima.

Brzina ultrazvuka (v) je izračunata iz poznatog rastojanja između mernih sonde i automatski izmerenog vremena prolaska talasa (merenim pomoću osciloskopa), jednačina (6.8). Rastojanje (L) je rastojanje između sonde, tj. putanja ultrazvuka. Vreme prolaza ultrazvuka (t) se meri u (μsekundama) i očitava se na digitalnom indikatoru koji se nalazi u okviru merne aparature.

$$v = \frac{L}{t} \text{ (m/s)} \quad (6.8)$$

gde je:

L – dužina puta talasa, (m),

t – vreme prolaza talasa, (s).

Brzina ultrazvuka je u direktoj zavisnosti sa svojstvima vatrostalnog betona: γ – zapreminska masa, σ_p – čvrstoća pri pritisku, kompaktnost materijala, otpornost na termošokove, modul elastičnosti. Odnos brzine transverzalnih i longitudinalnih talasa je $v_T \approx 0,5v_L$.

Dinamički modul elastičnosti (E_{dyn}) betona je određen na osnovu merenja rezonantne frekvencije longitudinalnih talasa (f). Za izračunavanje dinamičkog modula elastičnosti (E_{dyn}) upotrebljena je jednačina:^[4]

$$E_{dyn} = 4 \cdot \gamma \cdot L^2 \cdot f^2 \text{ (Pa)} \quad (6.9)$$

gde je:

γ – zapreminska masa uzorka (kg/m^3),

L – rastojanje između mernih sonde (m),

f – frekvencija osnovnog tona (Hz).

Za prizmatične uzorke konačnih dimenzija važe jednačine (6.10 – 6.12), iz kojih se iteracijama izračunava vrednost *Poasson*-ovog koeficijenta:

$$v_L = \sqrt{\frac{E_{dyn} \cdot f(\mu_{dyn})}{\gamma}} \quad (6.10)$$

$$f(\mu_{dyn}) = \frac{(1 - \mu_{dyn})}{(1 + f(\mu_{dyn})) \cdot (1 - 2\mu_{dyn})} \quad (6.11)$$

$$\mu_{dyn}^2 + \frac{f(\mu_{dyn}) - 1}{2f(\mu_{dyn})} \mu_{dyn} - \frac{f(\mu_{dyn}) - 1}{2f(\mu_{dyn})} = 0 \quad (6.12)$$

gde je:

μ_{dyn} - Poasonov koeficijent,

v_L – brzina longitudinalnih talasa (m/s).

Na osnovu rezultata brzine ultrazvuka na različitim temperaturama i poznate vrednosti pritisne čvrstoće nakon sušenja uzoraka, koja je određena destruktivnom metodom (jednačina 6.6) izračunate su pritisne čvrstoće na povišenim temperaturama prema jednačini: ^[13]

$$\sigma_p = \sigma_{p0} \left(\frac{v_L}{v_{L0}} \right)^n \quad (\text{MPa}) \quad (6.13)$$

gde je:

σ_{p0} – pritisna čvrstoća uzorka nakon sušenja, određena destruktivnom metodom (MPa),

v_L – brzina longitudinalnih ultrazvučnih talasa u uzorku koji je termički tretiran (m/s),

v_{L0} – brzina longitudinalnih ultrazvučnih talasa u uzorku nakon sušenja (m/s),

n – konstanta materijala. ^[13]

Precizna veza između brzine ultrazvuka (v) i čvrstoće pri pritisku (σ_p) može da se odredi samo eksperimentalno, tako što se na uzorcima najpre odredi vrednost brzine ultrazvuka, a onda se ti isti uzorci ispituju na pritisak. Zavisnost σ_p od v je eksponencijalna:

$$\sigma_p = a \cdot e^{bv} \quad (6.14)$$

gde su:

a, b – konstante.

6.4.5. Termička i termo-mehanička svojstva vatrostalnih betona

Vatrostalnost je određena u standardnoj laboratorijskoj kriptolnoj peći „*Netzsch*“ primenom metode Segerevih piramida. Brzina zagrevanja je bila 4 °C/min. Oznaka vatrostalnosti je: SK (segerova piramida) i broj koji predstavlja šifru za temperaturu. Temperature koje odgovaraju konkretnim oznakama Segerovih piramida nalaze se u aktuelnim standardima ^[132].

Temperatura deformacije pod statičkim opterećenjem na visokim temperaturama, tj. vatrostalnost pod pritiskom je određena na probnim telima cilindričnog oblika (\varnothing 50 mm i h = 50 mm), koji su isečeni iz većih uzoraka. Probno telo je stavljeno u kriptolnu peć, opterećeno sa 0,2 MPa i zagrevano konstantnom brzinom (do 1000 °C brzina je iznosila 15 °C/min, a iznad 1000 °C brzina je bila 8 °C/min). Temperatura početka deformacije (T_a) je određena kao temperatura pri kojoj se probno telo skratilo za 0,6 % (0,3 mm), a temperatura kraja deformacije (T_e) kao temperatura pri kojoj je stepen deformacije iznosio 40 % (20 mm). ^[133]

Promene dimenzija uzoraka betona obe serije pri zagrevanju određene su termomikroskopskom metodom do 1400 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min, na uređaju „*E.Leitz, Wetzlar*“ (Nemačka). Uzorci za ispitivanje su bili dimenzija \varnothing 2 mm i h = 2 mm. Da bi se dobili uzorci ovako malih dimenzija, bilo je neophodno sprašiti delove većih betonskih uzoraka. Na taj način zadržan je identičan sastav.

Za registrovanje tečenja uzoraka vatrostralnog betona pri ispitivanju *creep*-a korišćen je standardni uređaj („*Netzsch*“, *Germany*). Uzorci su bili cilindričnog oblika, dimenzija 50 x 50 mm, sa otvorom prečnika 5 mm koji je izbušen u centru uzorka za smeštanje termo-elementa. Uzorci su oblikovani ulivanjem sveže betonske mešavine u specijalne kalupe za ispitivanje. Zatim su uzorci negovani na sobnoj temperaturi (25 °C) unutar specijalne klimatizovane komore u trajanju od 24 časa. Uzorci su izvađeni iz kalupa i osušeni na 110 °C, a zatim podvrgnuti termičkom tretmanu na 1100 °C. Brzina zagrevanja je bila 5 °C/min od sobne temperature do temperature ispitivanja. Površina uzoraka je dodatno ispolirana dijamantskom pastom pre ispitivanja. U toku ispitivanja *creep*-a uzorci su bili pod statičkim, konstantnim pritiskom od 0,2 MPa na temperaturama 1200, 1300 i 1400 °C u trajanju od 30 časova svaki. [134]

Promena dimenzija (skupljanje) uzoraka vatrostralnih betona je u toku ispitivanja tečenja registrovano specijalnim pisačem na papiru za svaki interval vremena.

Sinterovanje kod vatrostralnih betona je praćeno u toku faze sekundarnog *creep*-a kada je deformacija usled tečenja gotovo konstantna i ne zavisi od vremena. To odgovara izotermskom tipu sinterivanja pod pritiskom, tako da se jednačine sinterovanja mogu primeniti na dobijene rezultate.

Sekundarni *creep* se može opisati sledećom jednačinom: [12]

$$v_s = A \frac{K_d \cdot G \cdot b}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \cdot \frac{\sigma^r}{G} \quad (6.15)$$

gde je:

K_d – koeficijent difuzije,

σ – napon,

b – Burgesov vektor,

p, r, A – konstante,

k – Bolcmanovaova konstanta,

T – temperatura,

d - prečnik zrna u materijalu,

v_s – brzina tečenja,

G – modul istežanja betona na temperaturi ispitivanja.

Koeficijent difuzije (K_d) je: [12]

$$K_d = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (6.16)$$

gde je:

K_0 – koeficijent,

ΔE_a – energija aktivacije procesa tečenja,

R – univerzalna gasna konstanta.

Kombinacijom jednačina (6.15) i (6.16) dobija se tzv. “zakon *creep*-a”:

$$v_s = A_0 \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (6.17)$$

gde je:
 A_0 – konstanta.

Proces sinterovanja u toku faze sekundarnog *creep*-a može da se prikaže jednačinom:

$$x = k \cdot t^n \quad (6.18)$$

gde je:
 x – svojstvo materijala koje se menja u toku procesa sinterovanja;
 t – dužina procesa izotermnog sinterovanja u toku faze sekundarnog *creep*-a;
 k – konstanta koja zavisi od temperature i prirode materijala;
 n – vremenski eksponent koji zavisi od mehanizma sinterovanja.

U slučaju ispitivanja mehanizma sinterovanja praćenjem promena dimenzija uzorka može se primeniti *Pines*-ova jednačina: ^[12]

$$\frac{\Delta L}{L_0} = k \cdot t^n \quad (6.19)$$

gde je:
 $\Delta L = L_0 - L$ – promena linearne dimenzije betonskog uzorka (mm);
 L_0 – početna linearna dimenzija uzorka (mm).
 L – linearna dimenzija uzorka po isteku vremena t (mm).

Iz jednačine (6.19), za različite vremenske intervale (t) dobijaju se zavisnosti:

$$k \cdot t_1^n = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{T_1} \quad (6.20)$$

$$k \cdot t_2^n = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{T_2} \quad (6.21)$$

Deljenjem jednačina (6.20) i (6.21) dobija se jednačina za određivanje koeficijenta mehanizma procesa sinterovanja:

$$n = \log \left(\frac{t_2 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{T_1}}{t_1 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{T_2}} \right) \quad (6.22)$$

Energija aktivacije procesa sinterovanja se može izračunati pomoću jednačine:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \cdot \ln \left(\frac{v_{s1}}{v_{s2}} \right) \quad (6.23)$$

gde je:

E_a – energija aktivacije (J/mol);

R – univerzalna gasna konstanta (J/mol K);

T – temperatura (K);

v_s – brzina procesa sinterovanja ($v = \Delta L / \Delta t$) (mm/min).

Ako se k odredi pomoću jednačine (6.19) onda se energija aktivacije procesa sinterovanja može izračunati i pomoću jednačine (6.26):

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6.24)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} \quad (6.25)$$

$$\log k_1 - \log k_2 = 2,303 \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (6.26)$$

6.4.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija i rendgenska analiza vatrostalnih betona

Uzorci vatrostalnih betona koji su osušeni na 110 °C i termički tretirani na 1000 i 1500 °C snimljeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800. Polirani uzorci betona su snimljeni sa uvećanjem 600 puta. Uzorci su napareni slojem zlata da bi se obezbedila provodljivost. Energetska disperziona analiza (EDS) urađena je na poliranim uzorcima.

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava očvrsljih i termički tretiranih uzoraka vatrostalnih betona. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "Philips", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25 s, a u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena naponom od 40 kV i strujom 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm. Svi uzorci su ispitivani metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Ispitivanje je obavljeno na uzorcima koji su termički tretirani na temperaturama: 110, 300, 600, 800, 1000 i 1500 °C.

7. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA I DISKUSIJA

7.1. Karakterizacija polaznih komponenata

7.1.1. Karakterizacija kalcijum-aluminatnog cementa

Hemijska analiza korišćenog kalcijum-aluminatnog (CAC) cementa je prikazana u Tabeli 6.

Tabela 6. Hemijska analiza CAC cementa

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GŽ na 900 °C
Sadržaj (%)	68,85	0,11	29,73	0,14	0,05	0,28	<0,01	<0,01	0,60

Hemijska analiza potvrđuje da upotrebljeni cement zadovoljava granice propisane standardima za kvalitet aluminatnog cementa ^[124]: sadržaj Al₂O₃ - min 52 % i SiO₂ - max 7 %. Na osnovu hemijskog sastava visoko-aluminatni cement se u ternarnom dijagramu nalazi u oblasti koja je daleko od oblasti portland cementa.

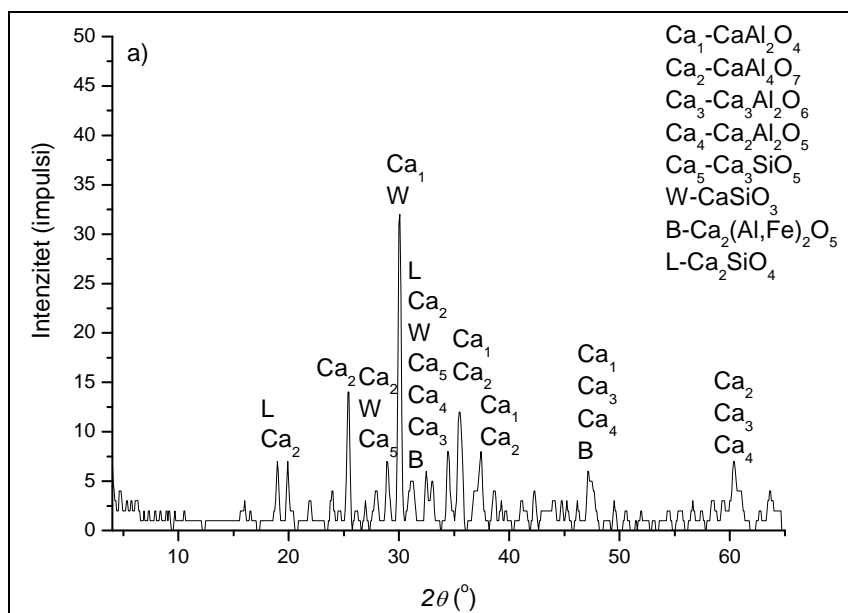
Hidraulični modul (HM), tj. mera hidrauličnosti veziva, za upotrebljeni CAC je određen na osnovu jednačine (6.1) i iznosi:

$$HM = 29,73 / (0,107 + 68,85 + 0,058) = 0,431$$

Vrednost hidrauličnog modula je manja od 1, kako je i propisano za aluminatne cemente, što znači da je otporan na dejstvo sulfatnih voda.

Rendgenska difrakciona analiza je pokazala da ispitivani CAC cement sadrži sledeće faze: CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, Ca₃Al₂O₆ (celit), Ca₂Al₂O₅, Ca₂SiO₄ (larnit), CaSiO₃ (volastonit), Ca₃SiO₅ i Ca₂(Fe,Al)₂O₅ (braunmillerit). Najzastupljenije faze su CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaSiO₃ i Ca₂SiO₄, dok su ostale faze manje zastupljene. Ne može se sa sigurnošću potvrditi prisustvo Ca₂(Fe,Al)₂O₅ (braunmillerita), jer se sve refleksije koje pripadaju ovoj fazi poklapaju sa ostalim fazama. Glavni mineral CAC-a je CaAl₂O₄ (CaO·Al₂O₃), tj. monokalcijum-aluminat. Ovaj mineral je istovremeno i nosilac hidrauličnih svojstava aluminatnog cementa.

Na Slici 10. je prikazan difraktogram ispitivanog uzorka CAC cementa:



Slika 10. Difraktogram CAC cementa

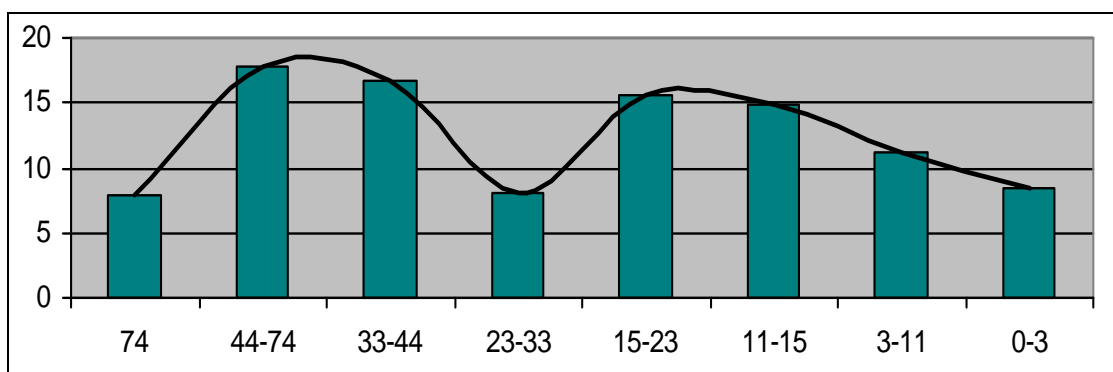
Fizičko-mehanička svojstva CAC cementa su sledeća:

- početak i kraj vezivanja: 135 min i 200 min;
- čvrstoća pri pritisku: nakon 2 dana – 50,4 MPa; nakon sedmog dana – 69,7 MPa; nakon dvadesetmog dana – 74,2 MPa. Iz dobijenih vrednosti očvršćavanja se može zaključiti da do glavnog porasta čvrstoće dolazi u toku prvih 24 sata, a da se 90 % ukupne čvrstoće postiže do sedmog dana. U periodu od sedmog do dvadesetmog dana priraštaj čvrstoće iznosi samo 10 %. Pošto aluminatni cement postiže visoke čvrstoće u toku prvih 24 sata, brzo i veliko je oslobađanje toplote u odnosu na toplote koje se razvijaju pri hidrataciji standardnih portland cementa;
- specifična površina po *Blaine*-u: 292 m²/kg,
- gustina: 3,08 g/cm³.

Granulometrijski sastav CAC cementa je prikazan u Tabeli 7. i na Slici 11.:

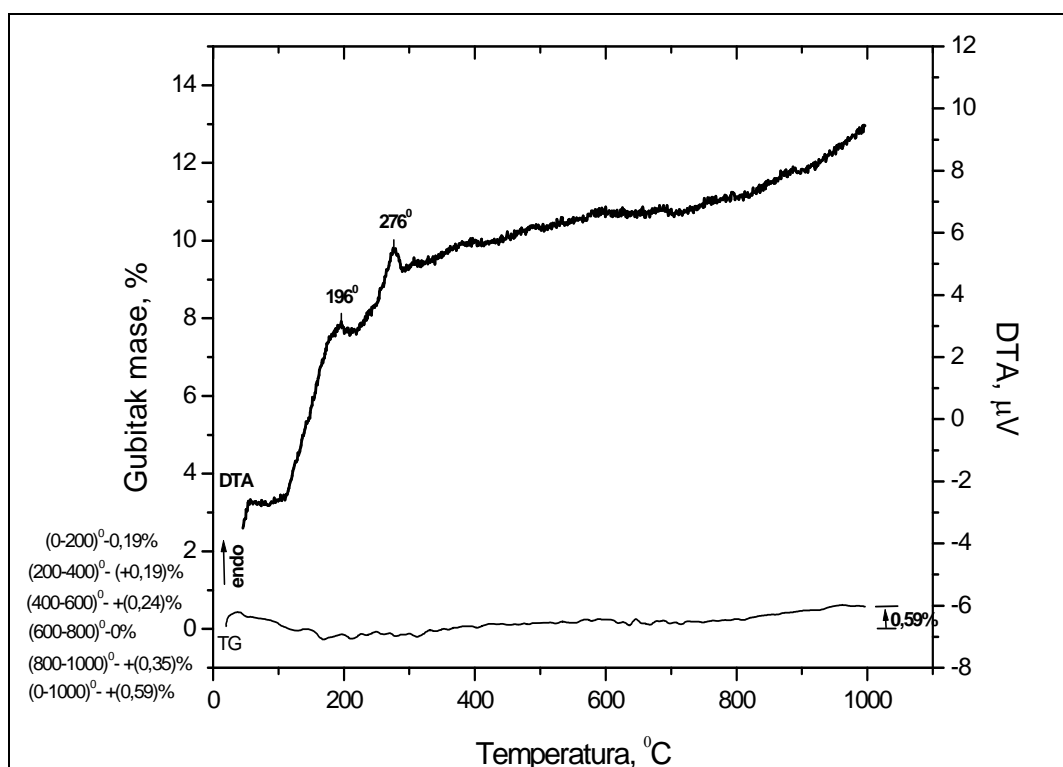
Tabela 7. Granulometrijski sastav CAC cementa

Frakcija (μm)	> 74	44 - 74	33 - 44	23 - 33	15 - 23	11 - 15	3 - 11	0 - 3	Σ
Sadržaj (%)	7,80	17,85	16,67	8,13	15,53	14,88	11,26	8,42	100,00



Slika 11. Granulometrijski sastav CAC cementa

Rezultati DTA i TGA cementa CAC su prikazani na Slici 12.:



Slika 12. DTA i TGA cementa CAC

Na DTA krivoj cementa CAC, prikazanoj na Slici 12, uočava se prisustvo endotermnih efekata. Prvi endotermni efekti koji se javlju u oblasti između sobne temperature i temperature 300 °C (na 196 °C i 276 °C) označavaju gubitak adsorbovane vlage i dehidrataciju kalcijum-aluminata hidrata ili hidrata aluminijum-oksidna. Na osnovu poređenja dobijenih rezultata za CAC cement i rezultata iz literature može se zaključiti da se reakcije dehidratacije hidratisanog aluminijum-oksida završavaju do temperature 400 °C. Prethodno navodi na zaključak da se izdvajanje vode odvija postupno ^[137]. Sa povišenjem temperature u cementu dolazi do nastanka novih faza tako da iznad 500 °C može privremeno da se javi γ - Al_2O_3 , a na 1000 °C faza CA_2 . Zbog neosetljivosti uređaja pikovi koji odgovaraju pojavi ovih faza nisu jasno uočljivi.

Dobijeni rezultati ispitivanja pokazuju da upotrebljeni kalcijum-aluminatni cement u potpunosti zadovoljava sve uslove predviđene domaćim standardima.^[124]

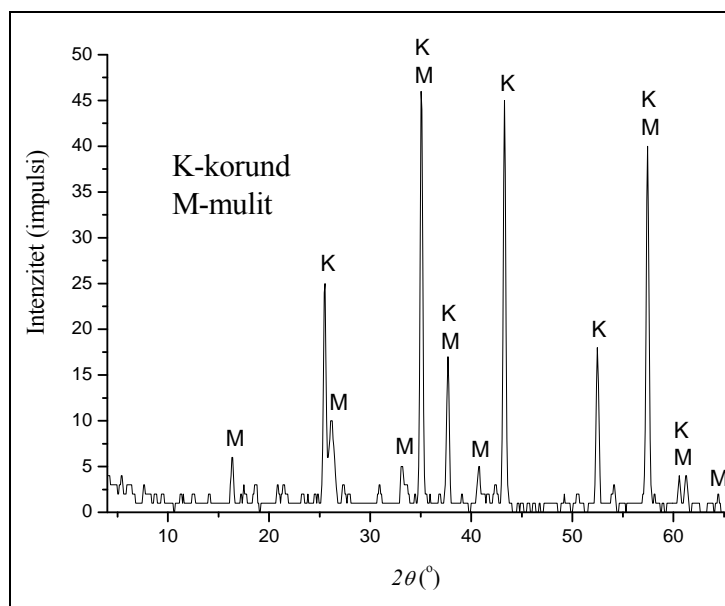
7.1.2. Karakterizacija boksita

Hemijska analiza korišćenog kalcinisanog kineskog boksita prikazana je u Tabeli 8.

Tabela 8. Hemijska analiza kalcinisanog kineskog boksita

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GŽ na 1000°C
Sadržaj (%)	81,40	10,70	1,05	0,47	1,80	0,05	0,31	4,14	0,35

Difraktogram prikazan na Slici 13. pokazuje da ispitivani boksit sadrži dve glavne faze: korund i mulit. Sadržaj korunda znatno preovlađuje u odnosu na mulit. Nije utvrđeno prisustvo minerala tipičnih za boksit, kao što su gipsit, bemit ili dijaspor, zato što je uzorak boksita termički tretiran.

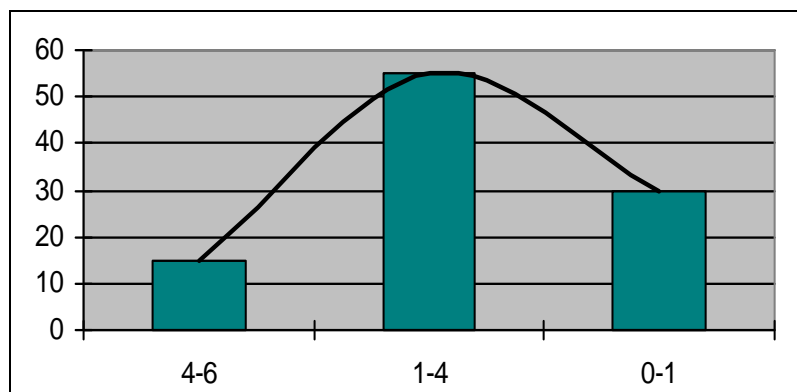


Slika 13. Difraktogram kalcinisanog kineskog boksita

U Tabeli 9. i na Slici 14. je prikazan granulometrijski sastav boksita.

Tabela 9. Granulometrijski sastav boksita

Fracija (mm)	4 - 6	1 - 4	0 - 1	Σ
Sadržaj (%)	15	55	30	100



Slika 14. Granulometrijski sastav boksita

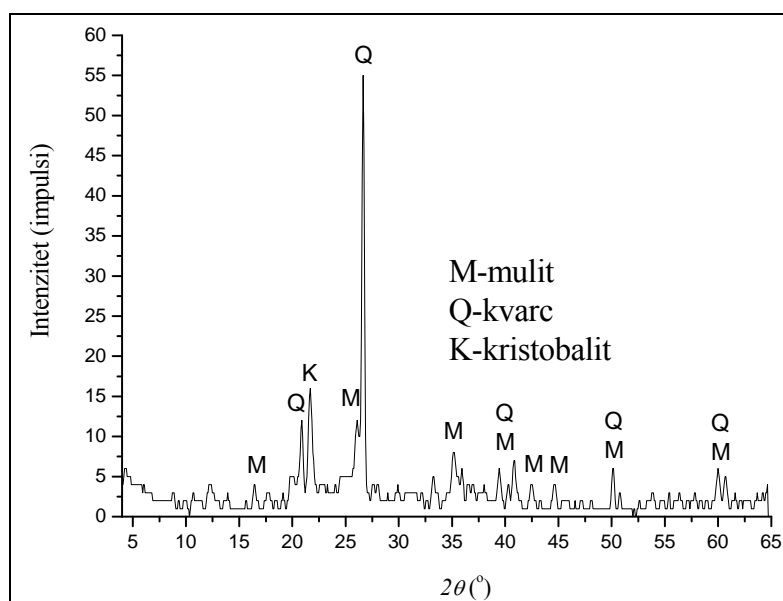
7.1.3. Karakterizacija šamotnog brašna

Hemijska analiza šamotnog brašna prikazana je u Tabeli 10.

Tabela 10. Hemijska analiza šamotnog brašna

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GŽ na 1000°C
Sadržaj (%)	31,00	56,20	1,36	0,41	2,86	0,18	1,45	1,26	5,02

Fazni sastav šamotnog brašna je: kvarc, mulit i kristobalit. Na Slici 15. je dat difraktogram ispitivanog uzorka.

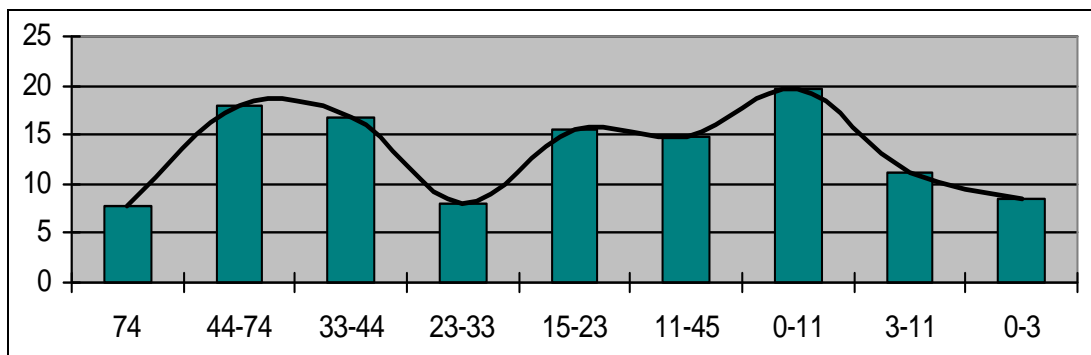


Slika 15. Difraktogram šamotnog brašna

U Tabeli 11. i na Slici 16. je prikazan granulometrijski sastav šamotnog brašna.

Tabela 11. Granulometrijski sastav šamotnog brašna

Frakcija (μm)	> 74	44 - 74	33 - 44	23-33	15 - 23	11 - 15	3 - 11	0 - 3	Σ
Sadržaj (%)	7,56	18,23	17,59	7,93	17,53	10,59	14,20	6,37	100,0



Slika 16. Granulometrijski sastav šamotnog brašna

7.1.4. Karakterizacija korunda

Hemijska analiza korišćenog korunda prikazana je u Tabeli 12.

Tabela 12. Hemijska analiza korunda

Oksid	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	GŽ na 1000°C
Sadržaj (%)	99,82	0,06	0,02	0,07	0,20	0,01	0,01

U Tabeli 13. su date fizičke karakteristike korunda na osnovu specifikacije proizvođača:

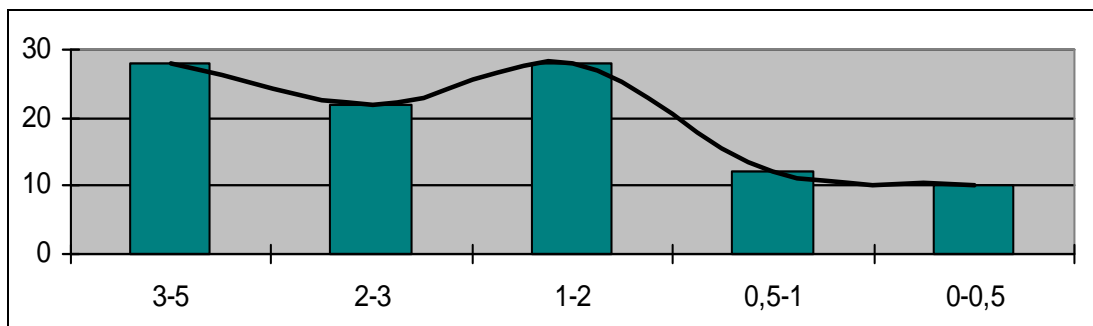
Tabela 13. Fizičke karakteristike korunda

FIZIČKE KARAKTERISTIKE	VREDNOST
Sadržaj $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	min 99 %
Gustina	3,98 kg/dm^3
Temperatura topljenja	2040 °C
Poroznost	3,0 %
Prividna gustina	3,87 kg/dm^3
Koeficijent termičkog širenja do 2000 °C	$9 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^\circ\text{C}$
Specifični toplotni kapacitet	1,1 $\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}$
Toplotna provodljivost	
- na 25 °C	19,5 $\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$
- na 900 °C	5,31 $\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$
Specifična površina po BET-u	0,2 m^2/g
Tvrdoća po Knoop-u	1800 – 2200 kN/mm
Veličina primarnih kristala	2 – 4,5 μm

U Tabeli 14. i na Slici 17. je prikazan granulometrijski sastav uzorka korunda.

Tabela 14. Granulometrijski sastav korunda

Fracija (mm)	3 - 5	2 - 3	1 - 2	0,5 - 1	0 - 0,5	Σ
Sadržaj (%)	28	22	28	12	10	100



Slika 17. Granulometrijski sastav korunda

7.1.5. Karakterizacija silika praha

Hemijska analiza korišćenog silika praha prikazana je u Tabeli 15.

Tabela 15. Hemijska analiza silika praha

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GŽ
Sadržaj (%)	0,23	94,62	0,35	0,11	2,86	0,45	1,32	0,03	2,76

Specifična površina silika praha je 61,20 m²/g. Gustina silika praha je 2,23 g/cm³.

7.1.6. Karakterizacija hemijskog aditiva – *Litopix P-56*

Hemijski aditiv *Litopix P-56* je fosfatno-silikatna smeša u praškastom stanju. Prosečan udeo oksida prisutnih u sastavu upotrebljenog hemijskog aditiva dat je u Tabeli 15., a na osnovu specifikacije proizvođača.

Tabela 16. Hemijska analiza *Litopix-a P-56*

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	GŽ
Sadržaj (%)	4	24	19	33	20

Nasipna gustina aditiva *Litopix P-56* iznosi ~750 g/dm³, a pH vrednost 1 % suspenzije u vodi je 10 - 11.

7.2. Svojstva sveže betonske mešavine

Prosečna masa vatrostalno-betonskih uzoraka oblika kocke 10x10x10 cm je iznosila $m = 2540$ g za seriju B i $m = 2908$ g za seriju K. Zapreminska masa u svežem stanju za betone B je bila $\gamma_{B1,sv} = 2,53$ g/cm³, $\gamma_{B2,sv} = 2,52$ g/cm³ i $\gamma_{B3,sv} = 2,50$ g/cm³; i za betone K $\gamma_{K1,sv} = 2,91$ g/cm³, $\gamma_{K2,sv} = 2,91$ g/cm³ i $\gamma_{K3,sv} = 2,90$ g/cm³.

Za uzorke oblika prizmi (16x4x4 cm) prosečna masa za beton B je iznosila $m = 706$ g, a za beton K $m = 747$ g. Zapreminska masa betona u svežem stanju je iznosila: 2,54; 2,53 i 2,52 g/cm³ za betona B1, B2 i B3, respektivno i 2,92; 2,92 i 2,90 g/cm³ za K1, K2 i K3, respektivno.

Početak i kraj vezivanja za obe vrste betona prikazan je u Tabeli 17.

Tabela 17. Početak i kraj vezivanja svežih betonskih mešavina

Vrsta betona	Početak vezivanja	Kraj vezivanja
B1	56'	1 ^h 34'
B2	58'	1 ^h 50'
B3	46'	1 ^h 27'
K1	50'	1 ^h 14'
K2	55'	1 ^h 40'
K3	35'	1 ^h 05'

Iz dobijenih vrednosti početka i kraja vezivanja može se zaključiti da silika prah utiče na ubrzanje procesa vezivanja, a hemijski aditiv *Litopix* pokazuje suprotan efekat, tj. odlaže početak vezivanja i produžava proces vezivanja. Silika prah ispoljava pucolanska svojstva na sobnoj temperaturi i na taj način utiče na ubrzanje procesa vezivanja sveže betonske mešavine.

pH vrednost 1 % suspenzije betona sa boksitom je 9, a betona sa korundom 9,5. Vodo-cementni faktori (w) su dati u Tabeli 18.

Tabela 18. Vodo-cementni faktori vatrostalnih betona

Vrsta betona	Vodo-cementni faktor
B1	0,689
B2	0,652
B3	0,639
K1	0,613
K2	0,591
K3	0,518

Vodo-cementni faktori betona serije B su veći od vodo-cementnih faktora betona serije K. Razlog za razliku u vodo-cementniima faktoru nalazi se u različitom polaznom sastavu betonskih mešavina. Betoni serije B kao vatrostalni agregat sadrže šamot i kalcinirani boksit. Velika je verovatnoća da šamotni punioc i boksit nisu potpuno transformisani jer je temperatura paljenja bila 1000 °C. Boksit i šamotni punioc, kao nepotpuno transformisani, mogu absorbovati određenu količinu vode u toku spravljanja betonske mešavine. Betoni serije K sadrže elektro-topljeni korund, kod koga je transformacija bila potpuna, tako da ne postoji mogućnost da zrna agregata upiju vodu.

Betoni treće podgrupe, B3 i K3, imaju najmanji vodo-cementni faktor. Uticaj silika praha na smanjenje vodo-cementnog faktora je potvrđen u dostupnoj literaturi, tj. u slučaju ispitivanja samougrađujućih betona na bazi boksita i korunda [72]. Dodatak silika praha utiče na smanjenje vodo-cementnog faktora, tj. na količinu upotrebljene vode neophodnu za spravljanje betonske mešavine na sledeći način: usled jako malih dimenzija i sfernog oblika zrna, silika prah deluje kao punioc u betonskoj mešavini jer obezbeđuje bolje pakovanje čestica komponenti sveže mešavine [46]. Ako je pakovanje zrna agregata efikasnije, onda je i prostor između zrna agregata bolje popunjen, zaostale šupljine su sitnije, poroznost je smanjena, gustina je povećana, a samim tim je upijanje vode manje. Upotrebom silika praha, količina vode teži teorijskoj, tj. minimalnoj količini vode neophodne da bi cement vezao. Sličan uticaj na vodo-cementni faktor ima i hemijski aditiv, ali se veće smanjenje u upotrebljenoj količini vode ostvaruje upotrebom silika praha.

7.3. Hemijska i diferencijalno-termijska analiza vatrostalnih betona

Rezultati hemijske analize betona B1 i K1 prikazani su u Tabelama 19. i 20.:

Tabela 19. Hemijska analiza vatrostalnog betona B1

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GŽ
Sadržaj (%)	62,88	21,17	8,26	0,35	1,57	0,06	0,56	2,03	2,58

Tabela 20. Hemijska analiza vatrostalnog betona K1

Oksid	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	GŽ
Sadržaj (%)	93,62	0,07	5,97	0,03	0,07	0,21	0,007	0,12

Na osnovu hemijskog sastava može se zaključiti da obe vrste betona pripadaju grupi baznih vatrostalnih materijala.

Rezultati DSC analize vatrostalnih betona K1 i B1 su prikazani na Slikama 18. i 19.

Na DSC krivama oba uzorka u toku analize uočeni su samo endotermni efekti i to:

uzorak 1:

$$T_1 = 246,65 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_1 = -60,34 \text{ J/g}$$

$$T_2 = 531,77 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_2 = -71,20 \text{ J/g}$$

$$T_3 = 681,63 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_3 = -87,24 \text{ J/g}$$

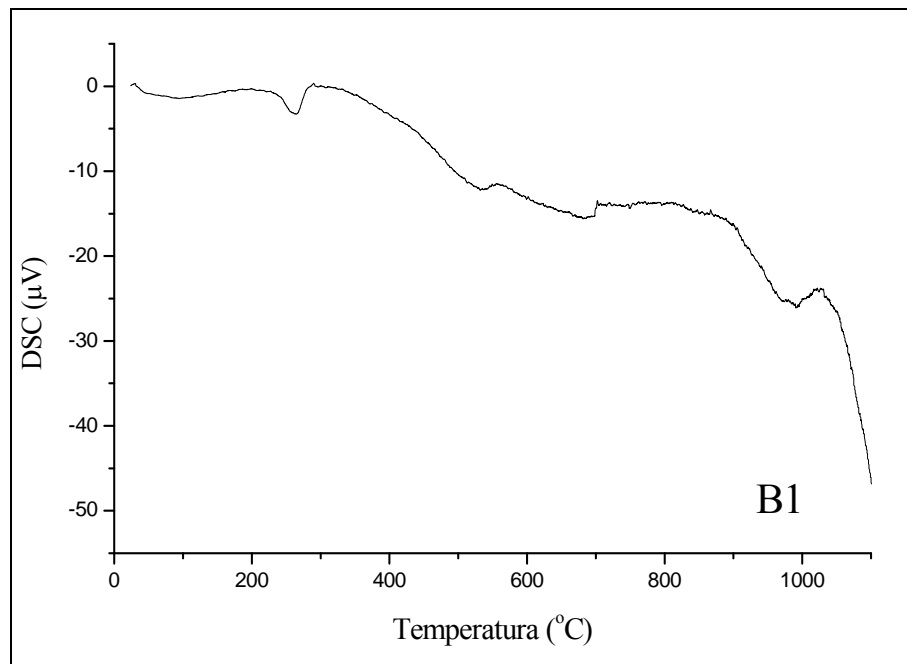
$$T_4 = 990,62 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_4 = -0,17 \text{ kJ/g}$$

uzorak 2:

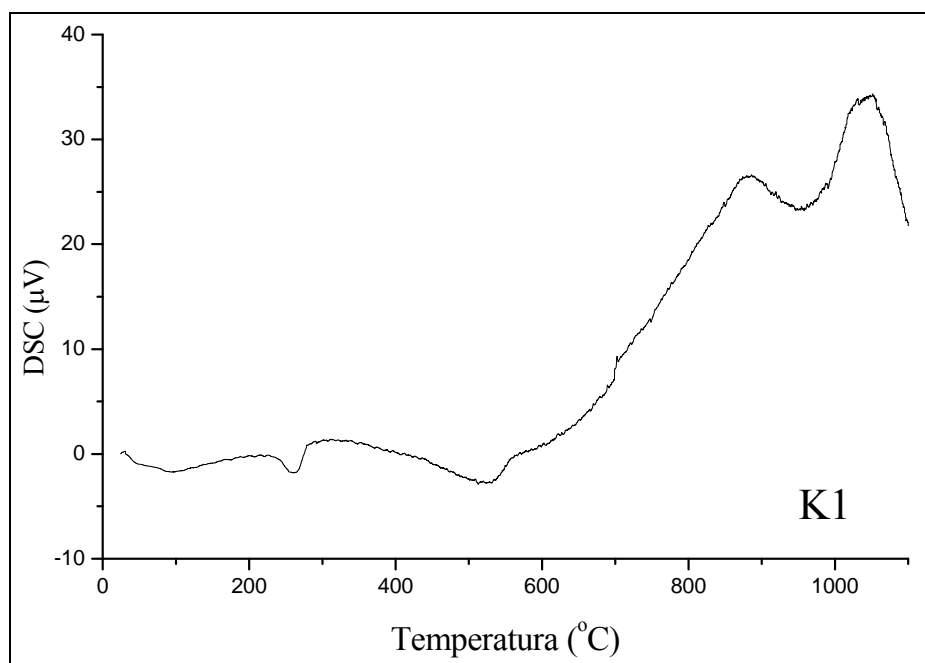
$$T_1 = 261,21 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_1 = -31,67 \text{ J/g}$$

$$T_2 = 512,75 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_2 = -37,25 \text{ J/g}$$

$$T_3 = 957,73 \text{ } ^\circ\text{C}, Q_3 = -0,29 \text{ kJ/g}$$



Slika 18. DSC vatrostalnog betona B1



Slika 19. DSC vatrostalnog betona K1

Na osnovu poređenja dobijenih dijagrama sa literaturom ^[137] zaključeno je da su pikovi koji odgovaraju temperaturama 110 i 260 °C posledica dehidratacije adsorbovane vode iz gela aluminijum-hidroksida i dehidratacije gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), respektivno. Slab pik koji se uočava na oko 260 °C posledica je dehidratacije C_2AH_8 . Pik koji odgovara temperaturi 500 °C odgovara razlaganju kalcijum-aluminatne faze C_{12}A_7 , a pik na 950 °C dekompoziciji CA faze.

7.4. Zapreminska masa vatrostalnih betona

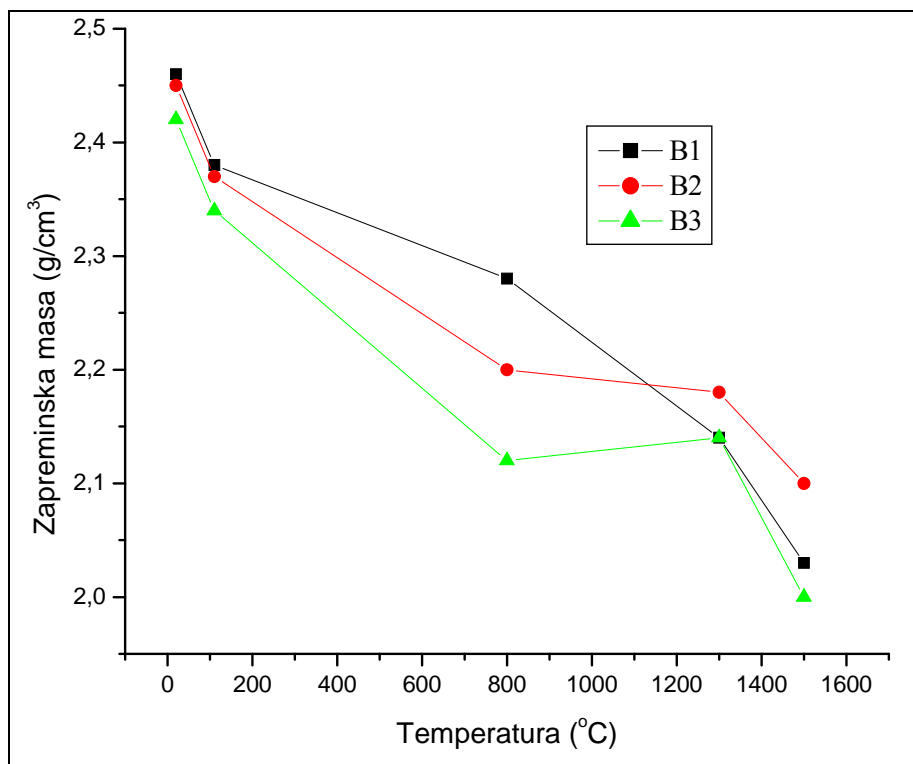
Vrednosti zapreminske mase betona u očvrslom stanju, izračunate prema jednačini (6.3), prikazane su u Tabelama 21. i 22. Na Slikama 20. i 21. prikazana je zavisnost zapreminske mase betona B1, B2 i B3, odnosno K1, K2 i K3 od temperature termičkog tretmana.

Tabela 21. Zapreminska masa vatrostalnih betona B

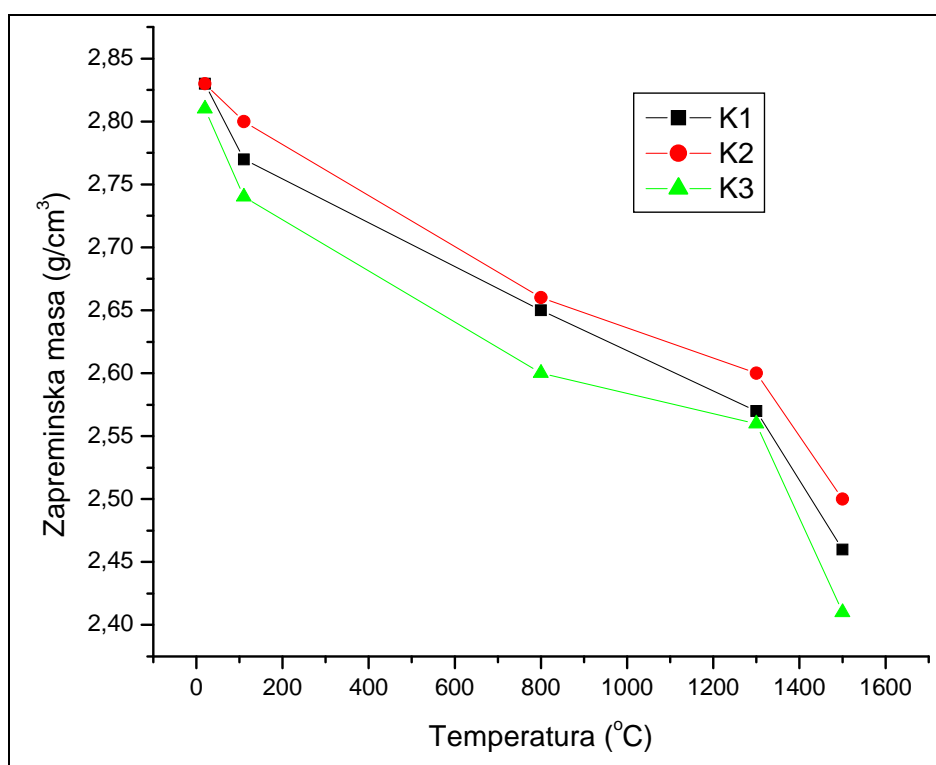
Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI B - ZAPREMINSKA MASA (g/cm ³)					
	γ_{B1}	$\gamma_{B1,srednje}$	γ_{B2}	$\gamma_{B2,srednje}$	γ_{B3}	$\gamma_{B3,srednje}$
20	2,47	2,46	2,48	2,45	2,44	2,42
	2,45		2,43		2,41	
	2,46		2,44		2,41	
110	2,40	2,38	2,34	2,37	2,34	2,34
	2,38		2,33		2,33	
	2,37		2,43		2,35	
800	2,28	2,28	2,17	2,20	2,14	2,12
	2,28		2,23		2,05	
	2,28		2,21		2,13	
1300	2,13	2,14	2,17	2,18	2,12	2,14
	2,14		2,17		2,15	
	2,15		2,20		2,15	
1500	2,03	2,03	2,10	2,10	2,00	2,00
	2,02		2,09		2,00	
	2,03		2,11		2,01	

Tabela 22. Zapreminska masa vatrostalnih betona K

Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI K - ZAPREMINSKA MASA (g/cm ³)					
	γ_{K1}	$\gamma_{K1,srednje}$	γ_{K2}	$\gamma_{K2,srednje}$	γ_{K3}	$\gamma_{K3,srednje}$
20	2,83	2,83	2,85	2,83	2,81	2,81
	2,84		2,82		2,81	
	2,84		2,83		2,81	
110	2,77	2,77	2,80	2,80	2,73	2,74
	2,75		2,80		2,74	
	2,78		2,80		2,74	
800	2,68	2,65	2,65	2,66	2,60	2,60
	2,64		2,67		2,60	
	2,62		2,66		2,61	
1300	2,57	2,57	2,60	2,60	2,56	2,56
	2,57		2,60		2,55	
	2,58		2,59		2,58	
1500	2,46	2,46	2,50	2,50	2,41	2,41
	2,47		2,50		2,41	
	2,45		2,49		2,42	



Slika 20. Zavisnost zapreminske mase betona B1, B2 i B3 od temperature termičkog tretmana



Slika 21. Zavisnost zapreminske mase betona K1, K2 i K3 od temperature termičkog tretmana

Vrednost zapreminske mase u oba slučaja opada sa povišenjem temperature što je posledica gubitka prisutne vode u toku termičkog tretmana. U skladu sa literaturom koja se odnosi na ispitivanja mehaničkih svojstava samougrađujućeg vatrostalnog betona [36, 72], zaključeno je da je u uzorcima koji su termički tretirani na temperaturama iznad 800 °C došlo do dekompozicije hidratnih faza, tako da uzorci koji su termički tretirani na višim temperaturama imaju manju zapreminsku masu od uzoraka koji su sušeni.

Razlika u zapreminskoj masi između betona B i K u proseku iznosi 0,4 g/cm³. Korundni betoni imaju veće vrednosti zapreminske mase zato što je gustina korunda veća od gustine boksita.

Zapreminske mase betona K3 i B3 su manje od zapreminskih masa betona iz pripadajuće serije, zato što je dodatak silika praha doprineo smanjenju količine vode neophodne za mešavinu (poglavlje 7.2.).

Manji vodo-cementni faktor ukazuje na postojanje manje količine vode za postizanje optimalne konzistencije betonske mešavine. Međutim, optimalna konzistencija nikako ne znači da u mešavini ne postoje pore, jer u suprotnom ne bi moglo da dođe do pakovanja i ugradnje zrna. Beton K3 ima najmanji vodo-cementni faktor i najmanju zapreminsku masu, što ukazuje na verovatno prisustvo pora u svežoj betonskoj mešavini koje nisu bile ispunjene vodom. Rezultati ispitivanja otvorene poroznosti (poglavlje 7.6.) pokazali su da K3 ima najmanju poroznost, tako da se može zaključiti da je mala zapreminska masa betona K3 verovatno rezultat postojanja zatvorenih pora u strukturi.

7.5. Upijanje vode vatrostalnih betona

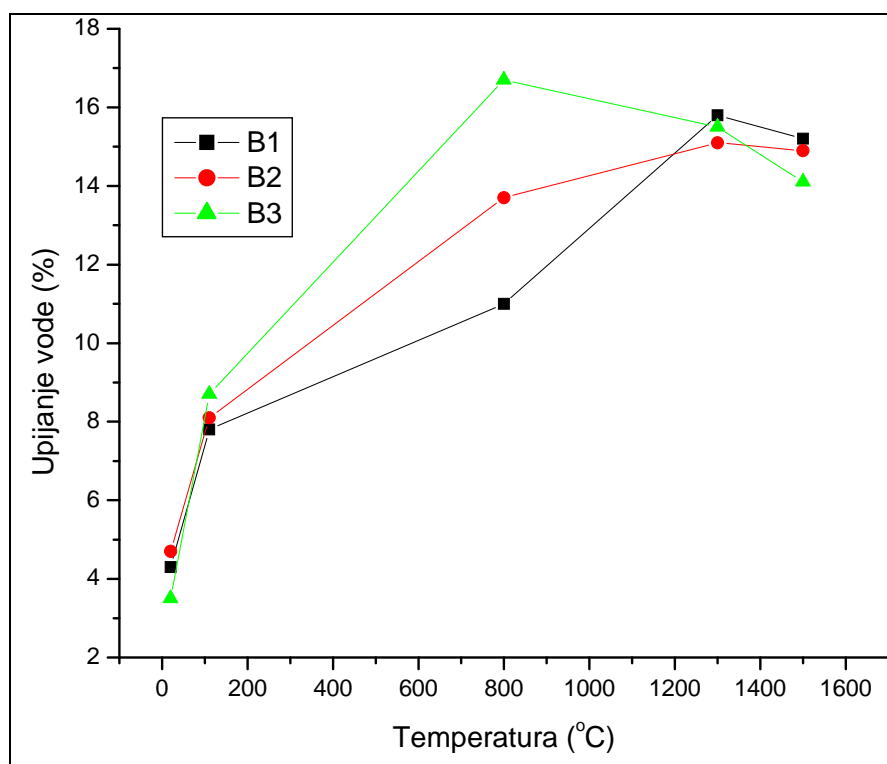
Vrednosti upijanja vode vatrostalnih betona B i K, nakon tretiranja na različitim temperaturama, određene prema jednačini (6.4.), prikazane su u Tabelama 23. i 24. i na Slikama 22. i 23.

Tabela 23. Upijanje vode vatrostalnih betona B

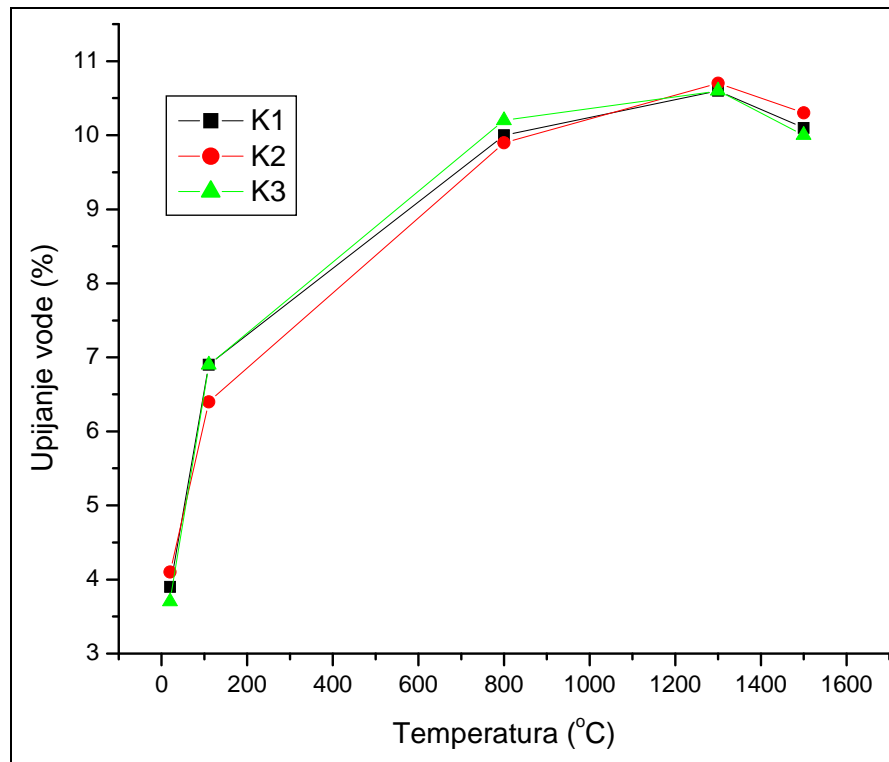
Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI B - UPIJANJE VODE (%)					
	U_{B1}	$U_{B1,srednje}$	U_{B2}	$U_{B2,srednje}$	U_{B3}	$U_{B3,srednje}$
20	4,8	4,3	4,0	4,7	3,9	3,5
	4,1		5,0		3,5	
	4,0		5,1		3,1	
110	7,5	7,8	11,3	8,1	8,8	8,7
	7,7		6,0		8,8	
	8,1		7,0		8,6	
800	11,0	11,0	14,3	13,7	16,5	16,7
	11,0		13,4		17,8	
	11,0		13,5		15,7	
1300	15,8	15,8	15,3	15,1	15,7	15,5
	15,7		15,4		15,2	
	15,9		14,6		15,5	
1500	15,2	15,2	14,8	14,9	14,9	14,1
	15,3		14,8		14,0	
	15,1		15,1		13,4	

Tabela 24. Upijanje vode vatrostalnih betona K

Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI K - UPIJANJE VODE (%)					
	U_{K1}	$U_{K1,srednje}$	U_{K2}	$U_{K2,srednje}$	U_{K3}	$U_{K3,srednje}$
20	3,7	3,9	4,0	4,1	3,4	3,7
	3,8		4,1		3,9	
	4,2		4,3		3,8	
110	7,0	6,9	6,4	6,4	7,1	6,9
	7,1		6,3		6,9	
	6,7		6,5		6,8	
800	9,2	10,0	10,0	9,9	10,4	10,2
	10,1		10,0		10,9	
	10,8		9,9		9,4	
1300	11,5	10,6	10,8	10,7	11,5	10,6
	11,4		10,7		11,4	
	8,9		10,6		8,9	
1500	10,1	10,1	10,3	10,3	10,0	10,0
	10,2		10,2		10,0	
	10,1		10,4		9,9	



Slika 22. Zavisnost upijanja vode vatrostalnih betona B od temperature termičkog tretmana



Slika 23. Zavisnost upijanja vode vatrostalnih betona K od temperature termičkog tretmana

Upijanje vode je direktna funkcija otvorene poroznosti, pa je na osnovu rezultata upijanja vode određena prividna poroznost istih uzoraka (poglavlje 7.6.).

7.6. Poroznost vatrostalnih betona

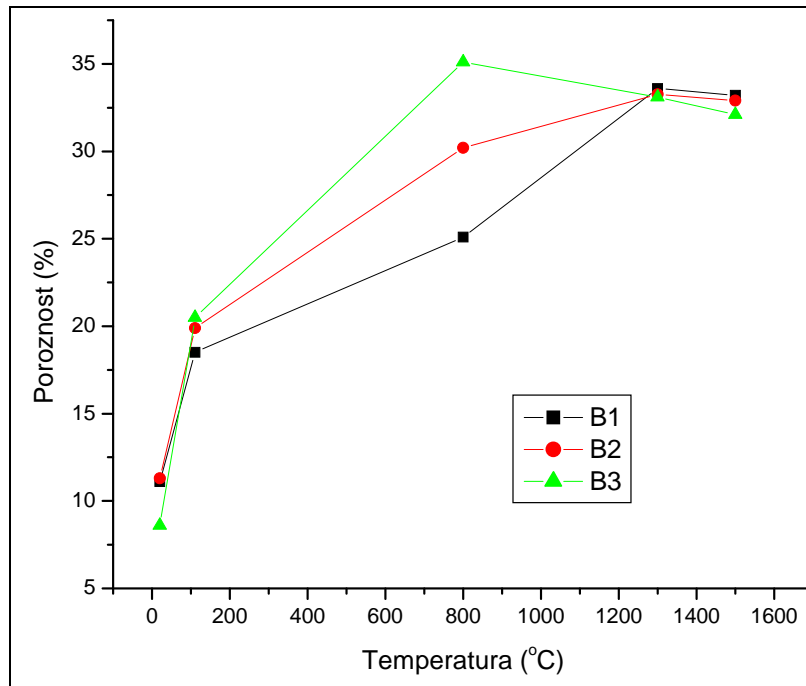
Rezultati određivanja prividne poroznosti vatrostalnih betona K i B, nakon tretiranja na različitim temperaturama, prikazani su u Tabelama 25. i 26. i na slikama 24. i 25. Prividna poroznost vatrostalnih betona je izračunata prema jednačini (6.5).

Tabela 25. Prividna poroznost vatrostalnih betona B

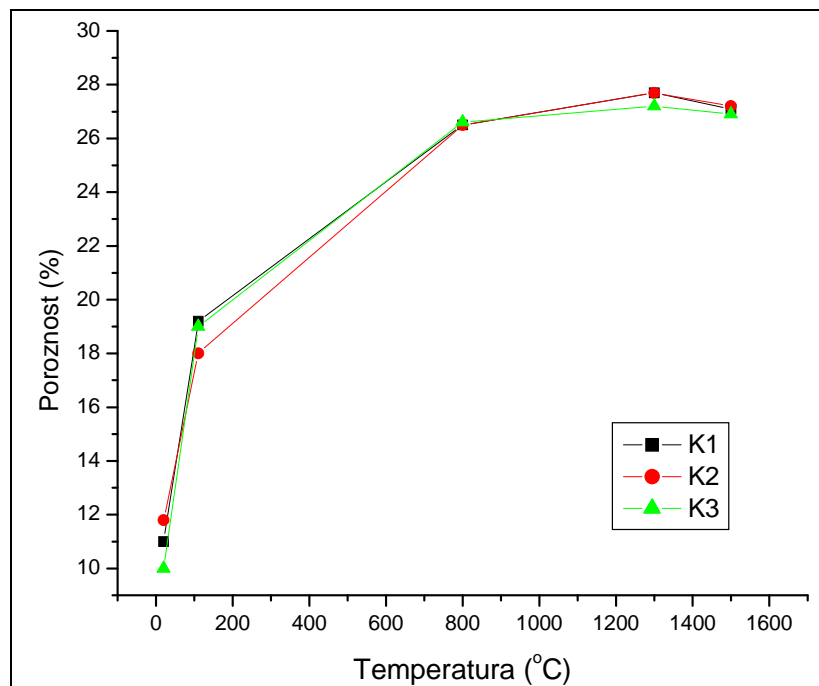
Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI B - POROZNOST (%)					
	P_{B1}	$P_{B1,srednje}$	P_{B2}	$P_{B2,srednje}$	P_{B3}	$P_{B3,srednje}$
20	10,00	11,1	9,6	11,3	6,0	8,6
	12,2		11,3		10,1	
	11,1		13,0		9,8	
110	18,0	18,5	27,7	19,9	20,7	20,5
	18,3		14,6		20,6	
	19,2		17,6		20,2	
800	25,1	25,1	31,0	30,2	35,3	35,1
	25,1		29,8		36,5	
	25,2		29,8		33,4	
1300	33,6	33,6	33,3	33,3	33,3	33,1
	33,6		33,4		32,8	
	33,6		32,1		33,2	
1500	33,2	33,2	32,8	32,9	32,1	32,1
	33,3		32,9		32,2	
	33,2		32,9		32,1	

Tabela 26. Prividna poroznost vatrostalnih betona K

Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI K - POROZNOST (%)					
	P_{K1}	$P_{K1,srednje}$	P_{K2}	$P_{K2,srednje}$	P_{K3}	$P_{K3,srednje}$
20	11,4	11,0	11,5	11,8	10,0	10,0
	10,9		11,6		10,1	
	10,7		12,3		10,0	
110	19,4	19,2	18,0	18,0	19,3	19,0
	19,5		17,7		19,0	
	18,6		18,3		18,6	
800	24,6	26,5	26,6	26,5	27,0	26,6
	26,8		26,6		28,2	
	28,2		26,4		24,6	
1300	28,0	27,7	28,0	27,7	29,5	27,2
	27,7		27,7		29,2	
	27,5		27,5		22,9	
1500	27,1	27,1	27,2	27,2	27,0	26,9
	27,2		27,2		26,9	
	27,0		27,3		26,9	



Slika 24. Zavisnost poroznosti vatrostalnih betona B od temperature termičkog tretmana



Slika 25. Zavisnost poroznosti vatrostalnih betona K od temperature termičkog tretmana

Analizom rezultata prikazanih u tabelama 25. i 26. i na slikama 24. i 25. i poređenjem sa raspoloživom literaturom može se zaključiti sledeće:

- Početna poroznost vatrostalnog betona B3 je manja od poroznosti betona B1 i B2, kao i krajnja poroznost istog (na 1500 °C), što se objašnjava uticajem silika praha.

- Silika prah ima višestruku ulogu, a jedno od osnovnih svojstava, čije se tumačenje može naći u literaturi ^[138], je sposobnost silika praha da popunjava najsitnije, kapilarne pore.

Upotrebom silika praha smanjuje se i količina vode nepohodna za postizanje optimalne konzistencije betona, a samim tim se smanjuje i vodo-cementni faktor ^[46, 138], što je prethodno zaključeno u poglavlju 7.2. U toku termičkog tretmana, usled prisustva manje količine vode, u betonu B zaostaje i manji broj otvorenih pora. Uticaj vodo-cementnog faktora, ipak, treba prihvatiti više kao pravilo nego kao zakonitost, zato što postoji još niz uticajnih faktora koji određuju poroznost.

- Silika prah svoje dejstvo ispoljava na sobnoj temperaturi i na radnoj temperaturi metalurškog agregata, koja iznosi 1500 °C u ovom slučaju,^[46] što ponašanje B3 betona potvrđuje. Naime, na sobnoj temperaturi čestice silika praha, zahvaljujući velikoj specifičnoj površini i sfernom obliku, vrše „podmazivanje“ krupnijih čestica ostalih komponenata betona i omogućavaju efikasnije „pakovanje“, pri čemu zaostaje manje praznog prostora. Na visokim, radnim temperaturama silika prah doprinosi formiranju mreže igličastih čestica mulita koje ispunjavaju praznine i poput mikro-armature ojačavaju strukturu betona ^[43]. Betoni B3 i K3 upravo na sobnoj i na krajnjoj temperaturi imaju niže poroznosti, što potvrđuje pretpostavku o dominantnom uticaju silika praha na ovim temperaturama.

- Beton B2 na polaznim i krajnjim temperaturama ima gotovo iste poroznosti kao i B1, što znači da *Litopix* nije uticao na promenu poroznosti. Primena *Litopixa* je doprinela smanjenju vodo-cementnog faktora kod betona B2 i K2, ali se silika prah pokazao kao efikasniji zbog svog doprinosa efikasnijem „pakovanju“ čestica. Pretpostavka je da bi beton sa dodatkom *Litopix*-a pokazao bolja svojstva prilikom postupka torkretiranja, nego pri ugradnji betona zbijanjem.

- Za razliku od korundnih betona, boksitni betoni na 800 °C imaju značajno različite vrednosti poroznosti: najveću poroznost ima B3, zatim B2, a najmanju B1. Razlog se nalazi u "zameni" veze koja postoji među česticama komponenata betona ^[37] i u delovanju aditiva.

- U toku termičkog tretmana dolazi do značajnog gubitka vode sa povišenjem temperature. Pretpostavka je da na oko 800 °C u vatrostalnim betonima dolazi potpunog nestanka hidraulične veze. Ista pretpostavka se može naći u literaturi ^[16] koja se odnosi na slučaj ispitivanja mehaničkih svojstava vatrostalnog betona na bazi CAC-a i mulitnog agregata. Hidrauličnu vezu u toku daljeg termičkog tretmana postepeno zamenjuje „keramička“ veza koja se javlja u toku procesa sinterovanja ^[37]. To znači da novi oblik veze tek počinje da se formira i da će ta veza u svojim kasnijim stadijumima usloviti sniženje poroznosti i povećanje gustine betona. Zato, 800 °C predstavlja svojevrsnu granicu između dva različita oblika veze i „prazan hod“ koji nastaje jer je prethodna veza prestala, a nova veza se nije još formirala. Osim toga, do 800 °C je došlo i do „produblivanja“ pora, tj. međusobnog povezivanja otvorenih pora i unutrašnjih pora, koje su na nižim temperaturama bile izolovane. Sve to doprinosi pogoršanju prethodno dobrih svojstava i performansi betona. Samim tim i otvorena poroznost na 800 °C je maksimalna.

- Na 800 °C silika prah nema uticaj na poroznost vatrostalnih betona. U slučaju B3 betona količina prisutne vode na početku termičkog tretmana je bila najmanja u poređenju sa ostalim betonima B serije, proces dehidratacije se brže i intenzivnije odigrao i došlo je do ranijeg povezivanja unutrašnjih i otvorenih pora, tako da je poroznost betona B3 na 800 °C najveća.

- Poroznost betona B3, iznad 800 °C, pokazuje blag trend opadanja sa porastom temperature što znači da se efekti sinterovanja ispoljavaju na nižoj temperaturi nego za dve druge vrste B betona. Iznad 1300 °C struktura betona B3 se dodatno ispunjava igličastim mulitom, koji nastaje u reakciji SiO₂ iz silika praha i Al₂O₃ prisutnog u betonu.

- U slučaju korundnih vatrostalnih betona poroznosti za sve tri podvrste betona su jako bliske. Dobijene zavisnosti su gotovo podudarne, što znači da primenjeni aditivi ne utiču bitno na poroznost betona.

- Beton K3 je po pitanju poroznosti sličan betonu B3: poroznosti je na 20 i 1500 °C manja, a na 800 °C veća nego nego kod K1 i K2. Razlog za ovakvo ponašanje je dodatak silika praha, kao i u slučaju betona serije B.

- Poroznost betona K serije koji su termički tretirani na 1300 °C je maksimalna, a potom se ispoljava trend opadanja iste, kao posledica eliminacije pora tokom procesa sinterovanja.

- Poređenjem dijagrama datih na slikama 24. i 25., može se zaključiti da su početne poroznosti betona B i K slične, a da je krajnja poroznost (na 1500 °C) manja za K betone nego za B betone i to za oko 5 %.

- Karakteristike obe serije betona u pogledu poroznosti jesu donekle poboljšane dodavanjem aditiva, i to naročito silika praha. Uticaj silika praha na karakterističnim temperaturama (20 i 1500 °C) je uočljiviji kod betona B serije. Razlog je prisustvo više polaznih komponenata, veoma različitog granulometrijskog sastava, povoljnijeg oblika zrna agregata što silika prahu daje veću mogućnost da ostvari ulogu efikasnijeg „pakovanja“ čestica na sobnoj temperaturi. To potvrđuje i velika razlika u poroznosti kod betona serije B na 800 °C kada aditivi ne deluju i kad više nisu u mogućnosti da vrše funkciju „pakovanja“ koju su imali na 20 °C. Kod K betona nije upotrebljen punioc, što ostavlja manje mogućnosti da aditivi ostvare svoju ulogu „pakovanja“ komponentnih zrna na sobnoj temperaturi, pa zato nema ni drastične razlike u poroznosti kod K betona. Međutim, poroznost K betona na 1500 °C je manja nego B betona što može biti posledica oblika zrna agregata. Korundni agregat je nepravilnog oblika, oštih ivica i prilikom ugradnje za sobom ostavlja veliki broj zatvorenih pora, koje se ne mogu registrovati metodom upijanja vode. Iako bi bilo logično da betoni B pokažu bolje karakteristike u pogledu poroznosti, laboratorijska metoda je dala suprotne rezultate. Razlog je verovatno veći udeo zatvorenih pora kod serije K nego kod serije B, koje se na ovaj način ne mogu registrovati.

- Najbolje karakteristike u pogledu otvorene poroznosti ima u grupi K vatrostalni beton K3. Kod betona K3, u seriji K, se jedino formira igličasta mreža mulita, koji nastaje iz SiO₂ poreklom iz silika praha i Al₂O₃ iz CAC cementa, i popunjava praznine između zrna komponenata. Najmanju poroznost od svih ispitivanih betona je pokazao beton K3.

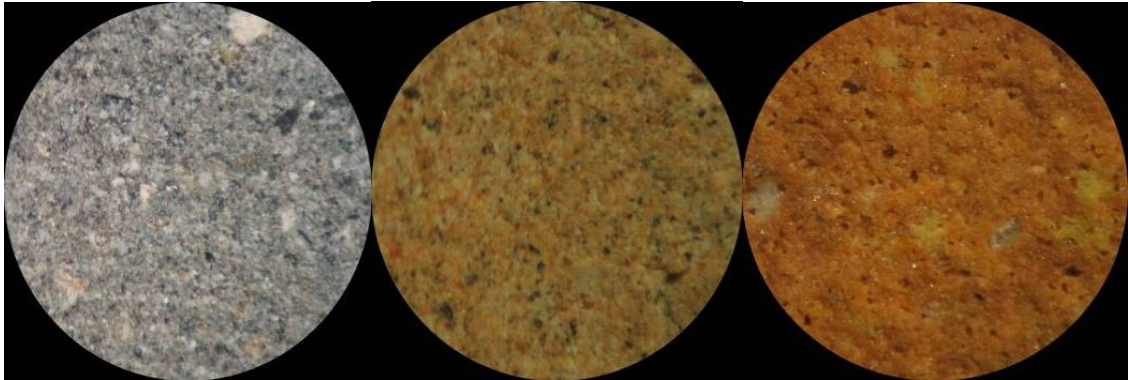
Poređenjem rezultata određivanja zapreminske mase očvrslog betona (slike 20. i 21.) i poroznosti betona (slike 24. i 25.) može se zaključiti da je zapreminska masa betona serije B manja od zapreminske mase betona serije K, a poroznosti betona B veća od poroznosti betona K. Pretpostavka je da na udeo poroznosti u betonu, osim zapreminske mase utiče i način pakovanja zrna komponenata – agregata, cementa i aditiva. Trend opadanja zapreminske mase i porasta poroznosti se objašnjava nestankom vode u toku termičkog tretmana. Zapreminska masa se smanjuje sa temperaturom, dok se poroznost povećava, što je zavisnost koja se može naći i literaturi ^[16] za vatrostalne betone na bazi mulitnog agregata.

Posmatrano na krajnjoj temperaturi ispitivanja, zapreminske mase su najniže za betone K3 i B3. Isti slučaj je i sa poroznosti betona K3 i B3. Ako se zanemari uticaj koji silika prah ima na visokim temperaturama (formiranje mulita) i ograniči na njegov uticaj na sobnoj temperaturi, može se zaključiti da je i smanjenje količine vode i povoljnije „pakovanje“ zrna na 20 °C imalo bitnog uticaja i na ponašanje betona na višim temperaturama. Povoljne početne poroznosti i povoljni početni strukturni raspored čestica sigurno je doprineo povoljnim vrednostima poroznosti na krajnjim temperaturama ispitivanja. Rezultati dobijeni na krajnjoj temperaturi ispitivanja su ujedno i najmerodavniji pokazatelj kvaliteta uzorka, jer je ta temperatura zapravo temperatura primene materijala.

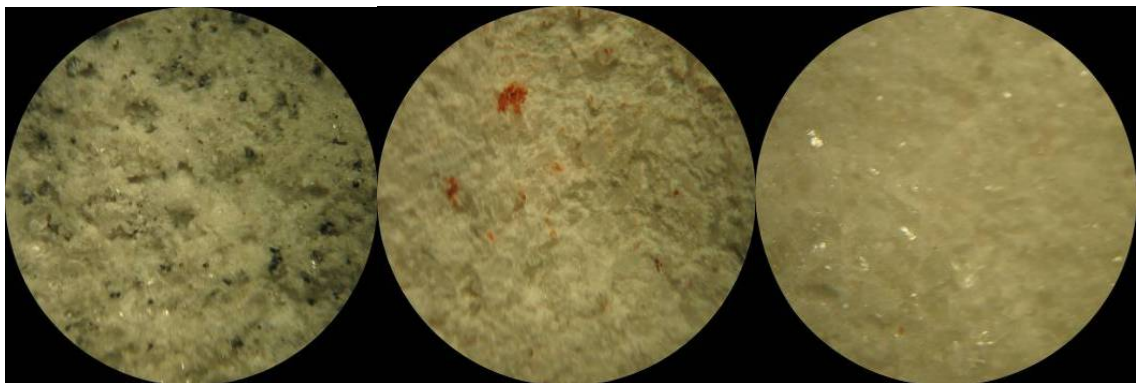
Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da na sobnoj temperaturi obe vrste vatrostalnih betona spadaju u grupu „gustih materijala“, a sa porastom temperature poroznost raste, pa na krajnjim temperaturama prelaze u grupu „srednje poroznih“. Poroznosti

vatrostalnih betona obe serije su sasvim zadovoljavajuće sa stanovišta industrijske proizvodnje i praktične primene.^[139]

Imajući u vidu definiciju otvorene poroznosti i karakteristike korišćene laboratorijske metode „upijanja vode“, dobijene vrednosti poroznosti se mogu uporediti i dovesti u vezu sa rezultatima *Image Pro Plus* metode. Na Slikama 26. i 27. dati su snimci uzoraka betona serije B i serije K korišćeni u *Image Pro Plus* analizi.

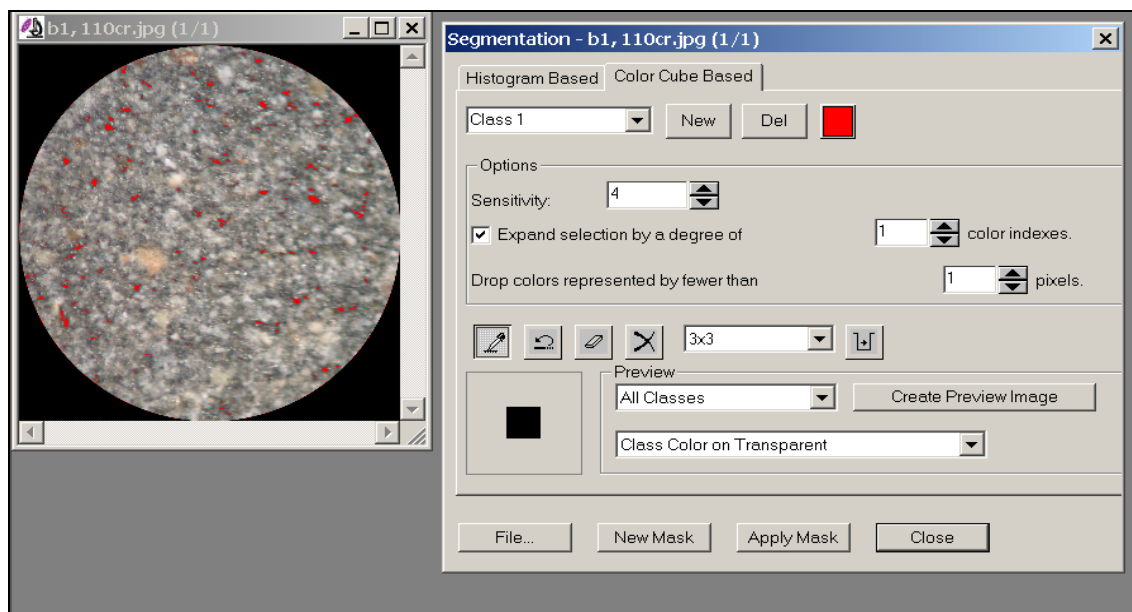


Slika 26. Fotografije uzorka betona B3 za *Image Pro Plus* (temperature 110, 800, 1500 °C)



Slika 27. Fotografije uzorka betona K3 za *Image Pro Plus* (temperature 110, 800, 1500 °C)

IPP metodom su izračunate sledeće veličine: udeo površinskih pora, maksimalan prečnik pore na uzorku, minimalan prečnik pore na uzorku, srednji prečnik pore na uzorku, sferičnost pora i broj pora koje se nalaze unutar preseka površinskih pora. Postupak obeležavanja površine za analiziranje prikazan je na Slici 28. Crvenom bojom su označene pore.



Slika 28. Izgled „prozora“ pri analiziranju poroznosti uzorka *Image Pro Plus* programom

Rezultati dobijeni primenom programa IPP prikazani su u Tabelama 27. i 28. Oznake korišćene u tabelama su: A - površina pora (program na osnovu razlike u boji "uočava" sve pore koje su vidljive na preseku, u ovom slučaju površini uzorka, i računa njihovu ukupnu površinu); D_{max} i D_{min} - najveći i najmanji prečnik pore; D_{sr} - srednji prečnik pore; N - broj pora koje su uočene unutar površinskih pora; R - sferičnost pora (vrednost 1 je za sfernu površinu).

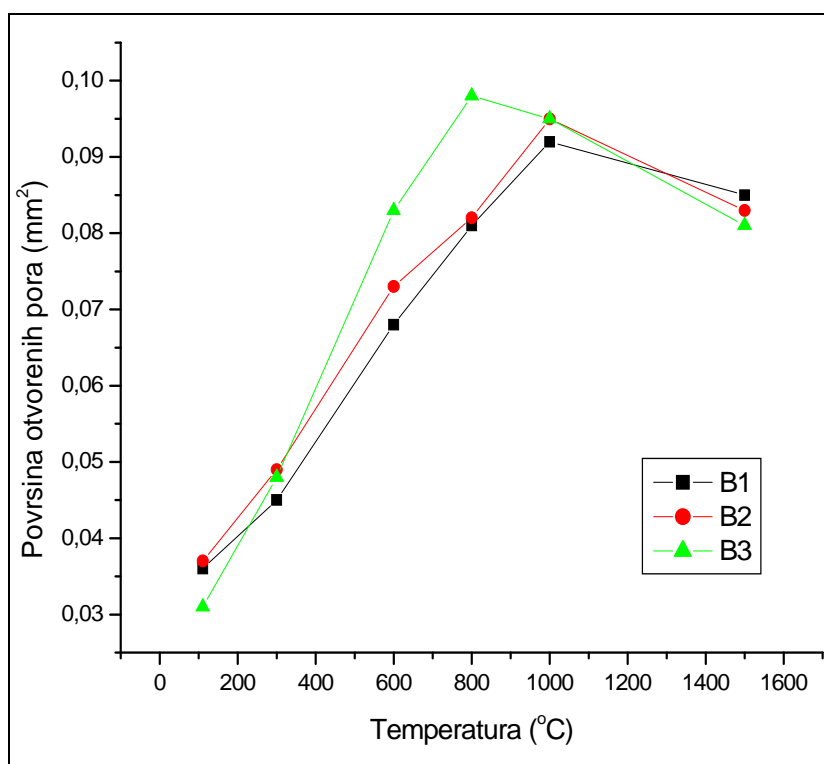
Tabela 27. Rezultati *Image Pro Plus* analize na uzorcima B betona

T (°C)	A (mm ²)	D_{max} (mm)	D_{min} (mm)	D_{sr} (mm)	N	R
B1						
110	0,036	0,075	0,00132	0,0036	101	1,15
300	0,045	0,086	0,00135	0,0037	137	1,19
600	0,068	0,092	0,00135	0,0040	142	1,21
800	0,081	0,092	0,00136	0,0052	174	1,29
1000	0,092	0,108	0,00138	0,0055	182	1,29
1500	0,085	0,100	0,00137	0,0053	177	1,27
B2						
110	0,037	0,076	0,00134	0,0038	44	1,18
300	0,049	0,078	0,00136	0,0039	48	1,19
600	0,073	0,083	0,00137	0,0039	77	1,20
800	0,082	0,094	0,00138	0,0040	83	1,21
1000	0,095	0,098	0,00138	0,0042	88	1,21
1500	0,083	0,096	0,00370	0,0040	86	1,19
B3						
110	0,031	0,056	0,00129	0,0030	51	1,07
300	0,048	0,062	0,00136	0,0034	58	1,10
600	0,083	0,073	0,00137	0,0035	74	1,12
800	0,098	0,079	0,00138	0,0037	81	1,14
1000	0,095	0,085	0,00138	0,0040	80	1,22
1500	0,081	0,082	0,00130	0,0038	75	1,17

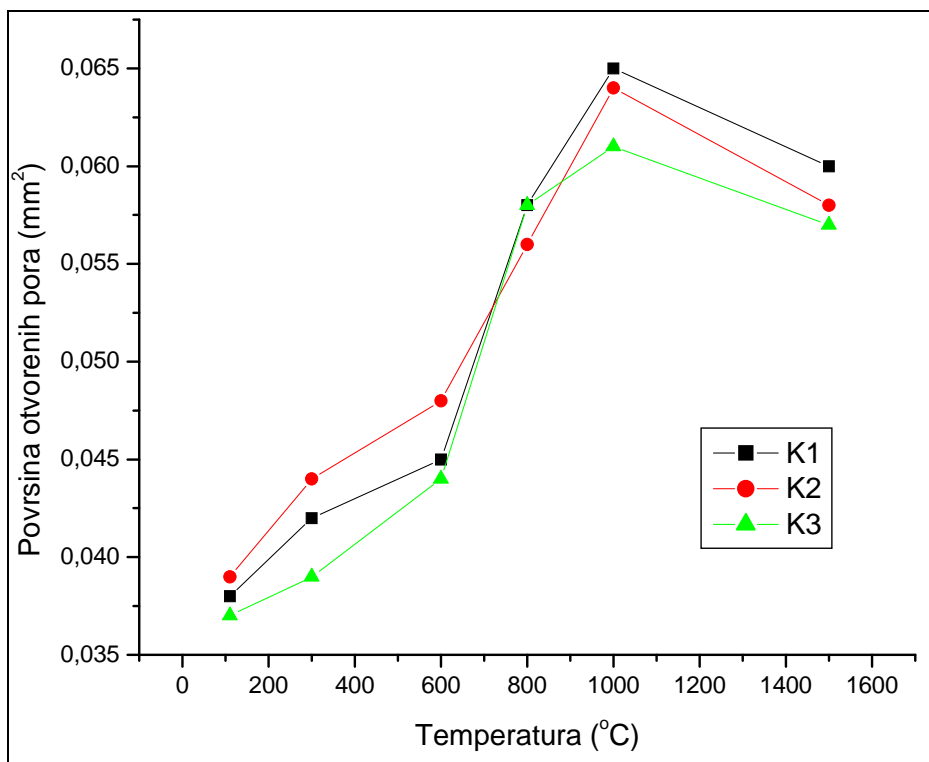
Tabela 28. Rezultati *Image Pro Plus* analize na uzorcima K betona

T (°C)	A (mm ²)	D_{\max} (mm)	D_{\min} (mm)	D_{sr} (mm)	N	R
K1						
110	0,038	0,063	0,0042	0,0072	12	1,04
300	0,042	0,069	0,0044	0,0083	15	1,05
600	0,045	0,072	0,0046	0,0089	17	1,11
800	0,058	0,079	0,0047	0,0093	20	1,13
1000	0,065	0,091	0,0049	0,0097	21	1,14
1500	0,060	0,089	0,0048	0,0093	18	1,1
K2						
110	0,039	0,065	0,0043	0,0075	12	1,05
300	0,044	0,070	0,0045	0,0084	10	1,08
600	0,048	0,072	0,0046	0,0086	19	1,11
800	0,056	0,085	0,0047	0,0095	17	1,12
1000	0,064	0,082	0,0049	0,010	23	1,15
1500	0,058	0,080	0,0048	0,0097	22	1,13
K3						
110	0,037	0,046	0,0042	0,0067	9	1,08
300	0,039	0,049	0,0043	0,0069	11	1,09
600	0,044	0,057	0,00448	0,0077	14	1,1
800	0,058	0,072	0,0045	0,0084	22	1,13
1000	0,061	0,089	0,0046	0,0089	26	1,14
1500	0,057	0,084	0,00455	0,0086	24	1,09

Na Slikama 29. i 30. grafički je prikazana zavisnost ukupne površine pora na preseku ispitivanog uzorka, izračunate *IPP* analizom, od temperature termičkog tretmana.



Slika 29. Zavisnost površine pora vatrostalnih betona B od temperature termičkog tretmana



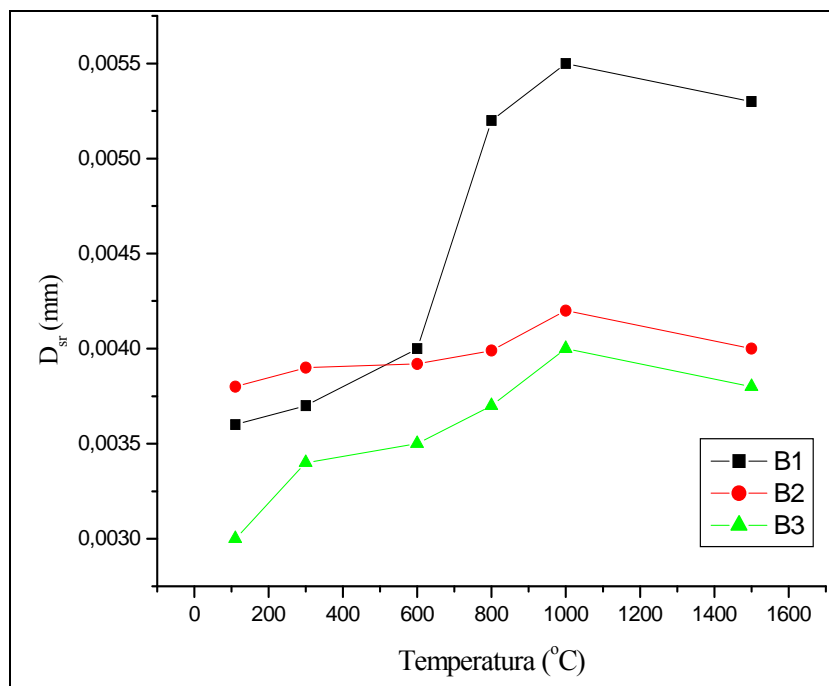
Slika 30. Zavisnost površine pora vatrostalnih betona K od temperature termičkog tretmana

Image Pro Plus analizom došlo se do sledećih rezultata i zaključaka:

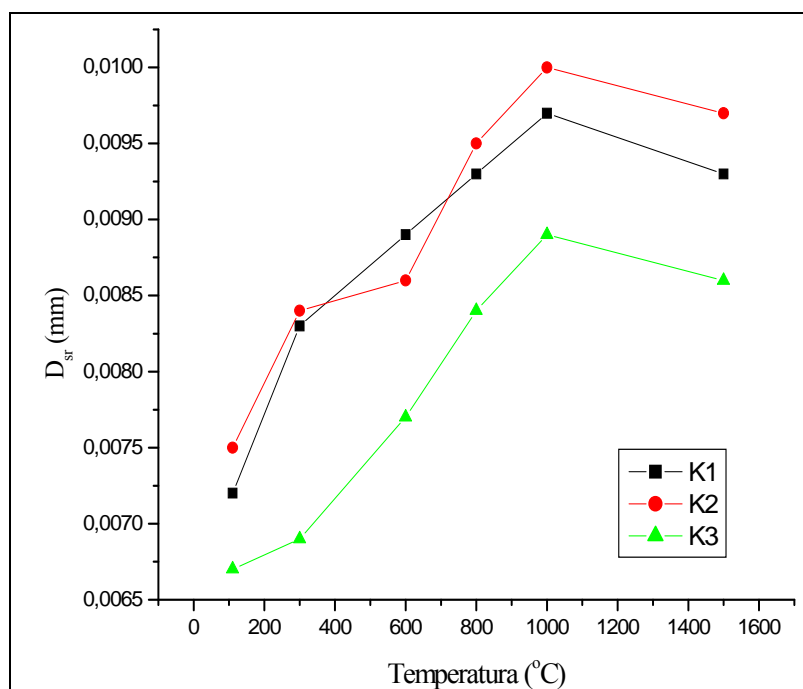
- Vrednosti površine otvorenih pora vidljivih na preseku uzorka, minimalnog, maksimalnog i srednjeg prečnika prate vrednosti poroznosti i samim time se mogu dovesti u vezu.

- Oblik zavisnosti površine pora na poprečnom preseku uzorka od temperature (Slike 29. i 30.) skoro je u potpunosti podudaran zavisnosti otvorene poroznosti i temperature (Slike 24. i 25.). Odstupanja su posledica činjenice da se može izračunati samo površina vidljivih pora, tj. pora na preseku, što je površinska veličina, dok je prividna poroznost zapreminska veličina. Osim toga, korišćenje programa IPP, kao i drugih računarskih programa, podrazumeva izvesnu sistemsku grešku. Naime, postoji mogućnost da program nije uzeo u obzir pojedine pore jer su presitne ili nedovoljno jasne na snimku.

- Zavisnosti srednjeg prečnika pora od temperature termičkog tretmana, date na slikama 31. i 32., pokazuju da se srednji prečnik pora povećava do 1000 °C, što je posledica uklanjanja vode iz pora i eventualnog spajanja pojedinih pora. Nakon toga srednji prečnik pora se smanjuje kao rezultat započetog procesa sinterovanja, kao što je i pretpostavljeno u diskusiji slika 24. i 25. Boksitni betoni, generalno, imaju manji srednji prečnik pora nego korundni betoni. Posmatrano kod obe serije betona, treći tip betona (B3 i K3) imaju najmanji srednji prečnik. Srednji prečnik pora kod boksitnog vatrostalnog betona je rezultat povoljnijeg granulometrijskog sastava, tj. većeg broja različitih frakcija zrna agregata, usled korišćenja šamotnog brašna kao punioca. Šamotno brašno dodatno popunjava pore i utiče na smanjenje njihovih dimenzija. U slučaju betona B3 i K3, upotrebljeni silika prah je svojom sposobnošću ispunjavanja pora i efikasnijeg „pakovanja“ čestica dodatno uticao na smanjenje srednjeg prečnika pora.



Slika 31. Zavisnost srednjeg prečnika pora betona B od temperature termičkog tretmana



Slika 32. Zavisnost srednjeg prečnika pora betona K od temperature termičkog tretmana

- Dimenzije maksimalne i minimalne pore nisu u potpunosti reprezentativni pokazatelji svojstava materijala, jer program izdvaja apsolutno najveću, odnosno najmanju poru na uzorku. U slučaju boksitnog betona D_{\max} se kreće u intervalu od $\sim 0,06$ do $0,1$ mm, a D_{\min} je $\sim 0,00135$ mm. Za korundni beton D_{\max} je $\sim 0,06$ do $0,09$, što su vrednosti približne vrednostima za boksitni beton. D_{\min} je veće kod korundnog betona i iznosi $\sim 0,04$ mm. Velika razlika u dimenzijama minimalne pore kod betona serije K i serije B je, takođe, posledica izbora granulometrijskog sastava vatrostalnog agregata. Kod betona serije B upotrebljen je

punioc – šamotno brašno, koje sadrži veoma sitne frakcije i na taj način popunjava praznine zaostale pri slaganju boksitnih zrna. Osim toga, zrna korunda su tvrđa od zrna boksita i pri usitnjavanju dobijaju „uglast“ oblik, što onemogućava savršeno pakovanje. Boksitna zrna, kao znatno mekša, imaju sferni oblik i lakše se pakuju pri zbijanju (vibriranju) betonske mešavine. U literaturi koja se odnosi na samougrađujuće betone i modelovanje njihove mikrostrukture [42] potvrđena je pretpostavka da zrna agregata sfernog oblika olakšavaju pakovanje i da pri tome zaostaju sitnije pore.

- N, broj "unutrašnjih" pora, odnosno pora koje su uočljive unutar otvorenih pora na poprečnom preseku uzorka, je podatak koji nije u potpunosti merodavan i precizan. Iz vrednosti datih u tabelama 27. i 28. se može zaključiti da je broj N veći za boksitni beton nego za korundni, što takođe ukazuje na postojanje razgranate unutrašnje mreže pora kod boksitnih betona. Ovaj zaključak potvrđuje i ispitivanje poroznosti standardnom laboratorijskom metodom.

- Pore korundnog i boksitnog betona su relativno pravilnog, sfernog oblika. Ako je idealna sferičnost $R = 1$ vrednosti za boksitni beton su $\sim 1,1$ do $1,3$, a za korundni su $\sim 1,05$ do $1,15$.

- Na osnovu podataka iz literature [137] i rezultata IPP analize može se zaključiti da srednji prečnik pora raste do dostizanja temperature $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a da se nakon toga smanjuje. Zavisnost srednjeg prečnika pora od temperature termičkog je slična zavisnosti poroznosti određene metodom „upijanja vode“ od temperature termičkog tretmana (Slike 24., i 25.), što potvrđuje rezultate IPP metode. Skupljanje pora je posledica procesa sinterovanja, koje teorijski počinje po dostizanju temperature $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teorijski, najpre dolazi do zaokruživanja pora, što treba da se vidi iz vrednosti R . Međutim, u slučaju korundnih i boksitnih betona, sferičnost počinje da opada tek nakon $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, jer je početak sinterovanja kod ovih betona na višim temperaturama usled visoke vatrostalnosti.

IPP metoda u slučaju ispitivanih uzoraka vatrostalnih betona potvrđuje rezultate dobijene standardnom laboratorijskom metodom, što je dokaz da se IPP metoda može primenjivati u analizi karakteristika poroznosti vatrostalnih betona. Međutim, mora se napomenuti da rezultate dobijene IPP metodom treba uzimati sa rezervom zato što vatrostalni beton nije homogen materijal i zato što zaključci dobijeni analizom jednog dela uzorka ne moraju biti reprezentativni za ukupni materijal ugrađen u konstruktivni element termičkog agregata.

7.7. Čvrstoća pri pritisku vatrostalnih betona

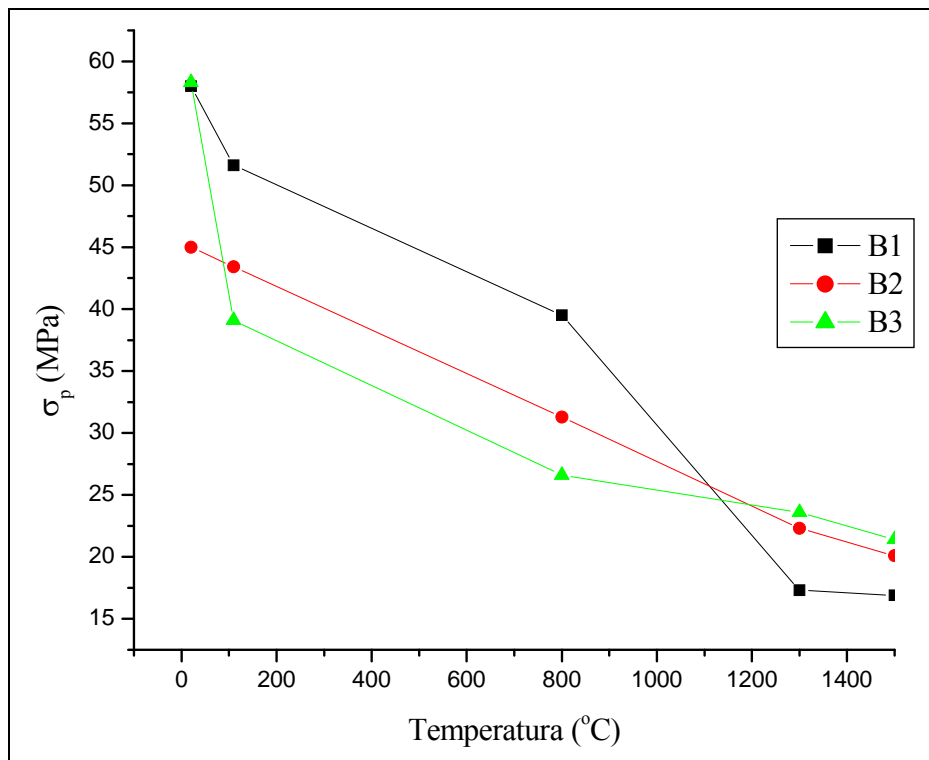
Dobijeni rezultati ispitivanja čvrstoće pri pritisku su prikazani u Tabelama 29. i 30. i grafički na Slikama 33. i 34. Čvrstoća pri pritisku ispitivanih vatrostalnih betona je izračunata pomoću jednačine (6.6).

Tabela 29. Čvrstoća pri pritisku vatrostalnih betona B

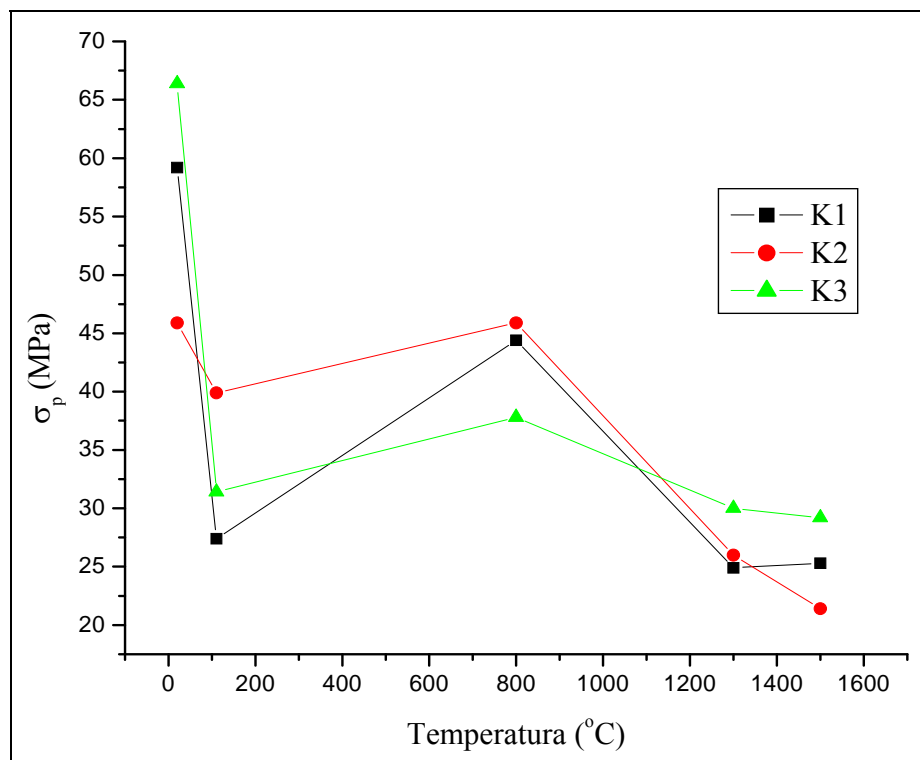
Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI B - ČVRSTOĆA PRI PRITISKU (MPa)					
	$\sigma_{p,B1}$	$\sigma_{p,B1,srednje}$	$\sigma_{p,B2}$	$\sigma_{p,B2,srednje}$	$\sigma_{p,B3}$	$\sigma_{p,B3,srednje}$
20	45,0	58,0	44,6	45,0	54,6	58,3
	64,0		47,1		58,4	
	65,0		43,2		61,8	
110	50,5	51,6	43,8	43,4	35,8	39,1
	51,0		42,9		39,8	
	51,5		43,4		41,8	
800	39,2	39,5	31,9	31,3	26,7	26,6
	38,1		32,9		26,0	
	41,1		29,0		27,0	
1300	16,9	17,3	23,0	22,3	22,2	23,6
	17,5		21,6		22,6	
	17,4		23,2		26,1	
1500	17,0	16,9	20,1	20,1	21,3	21,4
	16,9		20,1		21,4	
	16,9		20,2		21,5	

Tabela 30. Čvrstoća pri pritisku vatrostalnih betona K

Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI K - ČVRSTOĆA PRI PRITISKU (MPa)					
	$\sigma_{p,K1}$	$\sigma_{p,K1,srednje}$	$\sigma_{p,K2}$	$\sigma_{p,K2,srednje}$	$\sigma_{p,K3}$	$\sigma_{p,K3,srednje}$
20	69,8	59,2	44,5	45,9	65,2	66,4
	59,3		46,8		68,9	
	57,4		44,1		65,1	
110	27,7	27,4	40,2	39,9	32,9	31,4
	25,4		39,2		31,0	
	29,1		40,2		30,2	
800	31,9	44,4	45,0	45,9	35,7	37,8
	44,0		45,6		39,4	
	47,3		47,1		38,3	
1300	25,6	24,9	25,6	26,0	30,0	30,0
	23,7		24,9		28,6	
	25,4		27,5		31,4	
1500	24,9	25,3	21,4	21,4	29,2	29,2
	25,3		21,4		29,3	
	25,7		21,4		29,2	



Slika 33. Čvrstoća pri pritisku vatrostalnih betona B



Slika 34. Čvrstoća pri pritisku vatrostalnih betona K

Na osnovu dobijenih rezultata se mogu izvesti sledeći zaključci:
 - Čvrstoća pri pritisku boksitnih vatrostalnih betona se kreće u intervalu od ~ 45 MPa na 20 °C do 16 MPa na 1500 °C, a betona sa korundom od ~ 46 MPa do 21 MPa. Pritisna

čvrstoća opada sa porastom temperature, što je bilo očekivano, jer sa porastom temperature termičkog tretmana dolazi do dehidracije, gubitka vezane vode i slabljenja hidraulične veze [37]. Kao posledica, u kasnijim stadijumima termičkog tretmana, dolazi do postupene zamene hidraulične veze „keramičkom“. Betoni serije B i K pokazuju karakteristično smanjenje pritisne čvrstoće uslovljeno porastom temperature. Na osnovu vrednosti pritisnih čvrstoća na sobnoj temperaturi, betoni B i K se svrstavaju u kategoriju betona sa „normalnom“ pritisnom čvrstoćom (40 - 50 MPa). Na temperaturi primene (1500 °C) svi ispitivani betoni imaju čvrstoću koja je zadovoljavajuća sa stanovišta industrijske proizvodnje i primene [139].

- Od boksitnih betona najmanju početnu pritisnu čvrstoću ima beton B2 (Slika 33). Pretpostavka je da hemijski aditiv *Litopix* ispoljava svojstva „retardera“, tj. odlaže proces očvršćavanja, pa su iz tog razloga pritisne čvrstoće na sobnoj temperaturi betona B2 manje od pritisnih čvrstoća ostalih betona [47, 139]. Beton B3 ima najveću čvrstoću pri pritisku na sobnoj temperaturi. Primenjeni aditiv silika prah na sobnoj temperaturi doprinosi povećanju pritisne čvrstoće, na taj način što efikasnijim pakovanjem čestica smanjuje početnu poroznost betona (beton B3 ima najmanju poroznost od svih betona serije B, slika 24) [72].

- Odnos pritisnih čvrstoća korundnih betona je sličan kao i u slučaju boksitnih betona: beton K3 ima najveću čvrstoću, a K2 najmanju (Slika 34). Početna čvrstoća K1 betona je neznatno veća od čvrstoće betona B1, što se može objasniti većom tvrdoćom korundnog agregata. Uticaj tvrdoće agregata na pritisnu čvrstoću betona se često nepravedno zanemaruje, ali činjenica je da agregat kao najtvrđa komponenta utiče na pritisnu čvrstoću betona [35]. Beton K3 ima značajno veću polaznu pritisnu čvrstoću u odnosu na ostale betone iz obe serije, što se može objasniti povoljnom kombinacijom više faktora: niskog vodo-cementnog faktora, primene agregata velike tvrdoće, pogodnog granulometrijskog sastava, adekvatnog veziva, uticaja aditiva silika praha na efikasno „pakovanje“ čestica, male poroznosti, itd. Izuzetna pritisna čvrstoća betona K3 na sobnoj temperaturi je očigledan pokazatelj da je ovo svojstvo betona funkcija više parametara i da povoljne vrednosti jednog od tih parametara ne garantuju da će i pritisna čvrstoća biti visoka.

- Upoređujući zavisnosti čvrstoće pri pritisku (slike 33. i 34.) i poroznosti (slike 24. i 25) od temperature termičkog tretmana zaključuje se da je došlo do očekivanog pogoršanja mehaničkih svojstava betona sa povećanjem poroznosti; međutim, u određenim oblastima postoje odstupanja od ovog pravila, koja govore da pritisna čvrstoća zavisi i od drugih parametara, a ne samo od poroznosti.

- Ako se pretpostavi da je ponašanje betona K1 najsličnije ponašanju „teorijskog“ betona, beton K3 ima manju pritisnu čvrstoću od K1, što je u vezi sa njegovom većom poroznošću. Očigledno je da silika prah nema pozitivan uticaj na pritisnu čvrstoću na 800 °C, kao i u slučaju poroznosti. Slično se dešava i u slučaju boksitnih betona, ali na suprot poroznosti koje su kod boksitnih betona bile gotovo iste na 800 °C, pritisne čvrstoće se razlikuju. Očigledno je da na smanjenje pritisne čvrstoće osim povećanja poroznosti utiču i drugi faktori: odnos upotrebljene vode i veziva, veličina i oblik pora, itd. U slučaju betona K2 je na 800 °C došlo do povećanja pritisne čvrstoće u odnosu na beton K1, što se pripisuje uticaju aditiva *Litopix*-a. Naime, jedna od uloga *Litopix*-a je u smanjenju stepena degradacije svojstava i performansi vatrostalnih betona na povišenim temperaturama. Na primeru betona K2 se vidi da je dejstvo ovog aditiva, koje se sastoji u formiranju „lančastih“ tvorevina i „kompaktiranju“ strukture betona, počelo već na oko 800 °C [139].

- Iznad 1300°C pritisna čvrstoća obe serije betona sporije opada sa porastom temperature. Povećanje čvrstoće kao posledica smanjenja poroznosti, a koje je, opet, posledica povećanja gustine i procesa sinterovanja, se očekuje iznad 1500 °C. Visoka vatrostalnost obe serije betona, takođe, odlaže početak sinterovanja i početak intervala povećanja pritisne čvrstoće. Literaturni podaci [65] pokazuju da se i kod drugih vatrostalnih betona povećanje čvrstoće očekuje pri temperaturama iznad 1000 °C. Na primer, vatrostalni

betoni sa CAC vezivom i dodatkom spinela imaju nižu vatrostalnost od ispitivanih betona K i B serije, tako da kod njih do porasta pritiskne čvrstoće dolazi već na 1200 °C.

- Betoni B3 i K3 na 1500°C imaju najveću pritisnu čvrstoću. Razlog za ovakvo ponašanje betona B3 i K3 nalazi se u činjenici da upotrebljeni aditiv silika prah na visokim temperaturama reaguje sa aluminijum-oksikom i gradi mulit^[47]. Muilt ima igličastu formu i ulogu mikro-armature u strukturi betona, što doprinosi povećanju mehaničke čvrstoće^[43]. Tačnost ove pretpostavke potvrđuju i vrednosti poroznosti prikazane na slikama 24. i 25. Poroznost betona B3 i K3 je najmanja upravo zbog postojanja veće količine igličastog mulita koji popunjava praznine. Povećana količina mulita je posledica upotrebljenog aditiva silika praha i dodatne količine SiO₂ koja potiče iz ovog aditiva. Iako se u literaturi^[72] može naći podatak da se u boksitnom betonu formira veća količina mulita nego u korundnom, pritisna čvrstoća betona K3 je veća od pritiskne čvrstoće B3. Razlozi za ovakva svojstva K3 mogu biti različiti: moguće je da se kod K3 formirala veća količina mulita ako je postojala veća količina nevezanog Al₂O₃ zaostalog iz faznih transformacija koje su se odvile do 1400 °C, tvrdoća korundnog agregata je veća od boksitnog, uglasti oblik zrna korunda omogućava bolje povezivanje istih pri zbijanju što materijalu obezbeđuje vrstu jakog "skeleta"^[35], poroznost betona K3 je manja nego B3, itd.

- Za obe serije betona, u skladu sa literaturom^[40], se može pretpostaviti da je smanjenje pritiskne čvrstoće do 450 °C izazvano različitim termičkim širenjem zrna agregata i cementne matrice, usled čega nastaju mikroprslina u materijalu. Iznad 1000 °C dolazi do kristalizacije kalcijum-aluminata i do konsolidacije kristala, koji ispunjavaju formirane mikroprslina, tako da dalji termički tretman „doprinosi“ smanjenju formiranih oštećenja. Kao rezultat toga, pritisna čvrstoća se iznad 1000 °C sporije menja.

- Na 110 °C, kod obe serije betona je primećeno naglo smanjenje pritiskne čvrstoće. Ispitivanje čvrstoće na 110 °C, tj. nakon sušenja uzoraka, se sprovodi isključivo u laboratorijskim uslovima. Za industrijsku primenu pritisna čvrstoća na ovoj temperaturi nije značajna. Povećanje temperature od sobne do 110 °C u laboratorijskim uslovima, za betonske uzorke predstavlja vrstu šoka, jer se povećanje temperature brže sprovodi nego što bi to bilo u realnim uslovima. Na 110 °C se eliminiše sva slobodna voda iz pora. Ako se proces eliminacije brzo obavi, dolazi do nagle zamene vode vazduhom („efekat uvučenog vazduha“), što prouzrokuje smanjenje pritiskne čvrstoće. Smanjenje pritiskne čvrstoće je izraženije kod betona K, zato što ova serija betona poseduje krupnije pore (slike 31. i 32. i tabele 27. i 28.).

- Ako se uporede čvrstoće pri pritisku betona B i K na 110 °C, uočava se da je smanjenje čvrstoće izraženije kod korundnih betona. Kako se u toku sušenja gubi najveći deo vode koja je još uvek prisutna u očvrslom betonu na sobnoj temperaturi, a pore su kod korundnog betona znatno krupnije (nema kapilarnih pora) nego kod boksitnog, onda je postupak odavanja vode mnogo intenzivniji i brži. Ovakvo naglo „slabljenje“ strukture betona vodi velikom smanjenju pritiskne čvrstoće nakon sušenja. Ovaj postupak se kod boksitnog betona odvija sporije usled boljeg pakovanja zrna zbog prisustva punioca. Bolje pakovanje zrna kod boksitnih betona je i posledica sferičnijeg oblika boksitnih zrna, kao što je potvrđeno u literaturi^[42] koja se odnosi na ispitivanje samougrađujućih betona sa sfernim zrnima. Nakon odavanja viška vode posle sušenja kod boksitnog betona ne zaostaju toliko krupne šupljine kao u slučaju korundnog da bi degradaciono mogle da utiču na mehaničke karakteristike, tj. pritisnu čvrstoću.

- Vodo-cementni faktori (Tabela 18.) su veći za betone B nego za betone K, a najmanji je za beton K3, što potvrđuje dobijene vrednosti pritiskne čvrstoće na 1500 °C. Međutim vrednost vodo-cementnog faktora više predstavlja pravilo nego zakon, jer pritisna čvrstoća je funkcija više faktora: stupnja hidratacije, temperature, sadržaja vazduha u porama, poroznosti i eventualne pojave prslina.

7.8. Čvrstoća pri savijanju vatrostalnih betona

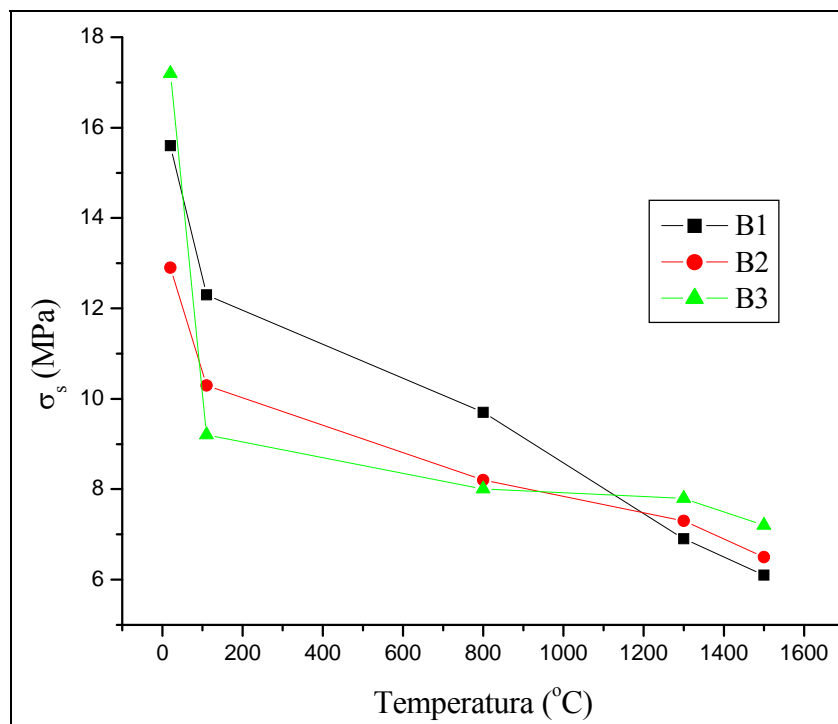
Dobijeni rezultati ispitivanja čvrstoće pri savijanju su prikazani u Tabelama 31. i 32. i grafički na Slikama 35. i 36. Čvrstoća pri savijanju ispitivanih vatrostalnih betona je izračunata pomoću jednačine (6.7).

Tabela 31. Čvrstoća pri savijanju vatrostalnih betona B

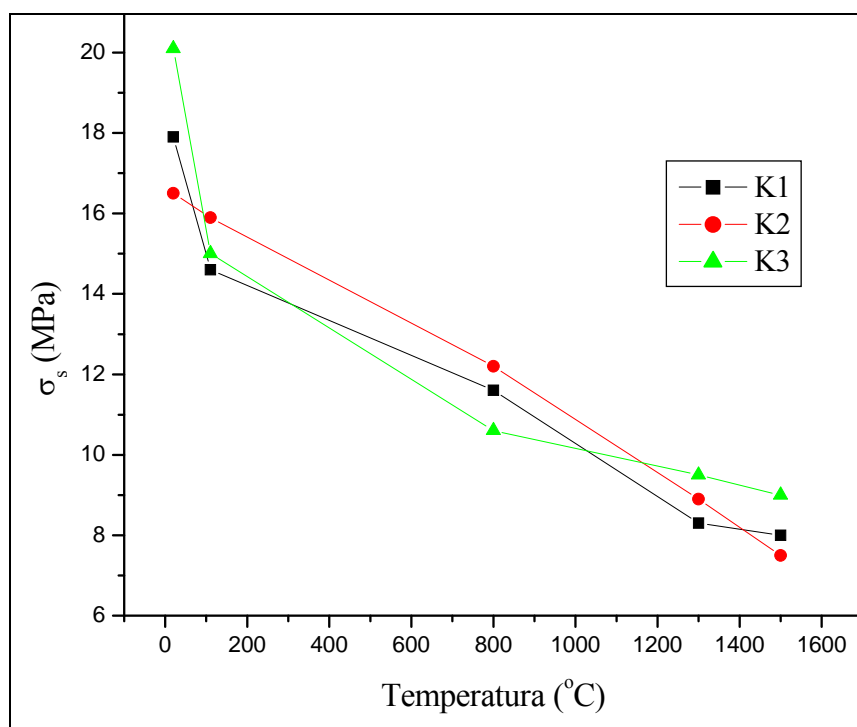
Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI B - ČVRSTOĆA PRI SAVIJANJU (MPa)		
	$\sigma_{s,B1,srednje}$	$\sigma_{s,B2,srednje}$	$\sigma_{s,B3,srednje}$
20	15,6	12,9	17,2
110	12,3	10,3	9,2
800	9,7	8,2	8,0
1300	6,9	7,3	7,8
1500	6,1	6,5	7,2

Tabela 32. Čvrstoća pri savijanju vatrostalnih betona K

Temperatura (°C)	VATROSTALNI BETONI K - ČVRSTOĆA PRI SAVIJANJU (MPa)		
	$\sigma_{s,K1,srednje}$	$\sigma_{s,K2,srednje}$	$\sigma_{s,K3,srednje}$
20	17,9	16,5	20,1
110	14,6	15,9	15,0
800	11,6	12,2	10,6
1300	8,3	8,9	9,5
1500	8,0	7,5	9,0



Slika 35. Zavisnost čvrstoće pri savijanju betona B i temperature termičkog tretmana



Slika 36. Zavisnost čvrstoće pri savijanju betona K i temperature termičkog tretmana

Zavisnosti pritise i savojne čvrstoće od temperature su iste, pa su i uzroci promena u betonu prilikom savijanja isti kao i u slučaju opterećenja pritiskom.

Na osnovu navedenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Čvrstoća pri savijanju boksitnih vatrostralnih betona se kreće u intervalu od ~ 12,9 MPa na temperaturi od 20 °C pa do 6,1 MPa na temperaturi od 1500 °C. Betoni na bazi korunda imaju čvrstoću pri savijanju u intervalu od ~ 20,1 MPa do 8 MPa. Savojna čvrstoća, kao i pritisna, opada sa porastom temperature.

- Najvišu početnu vrednost čvrstoće pri savijanju u grupi vatrostralnih boksitnih betona ima beton sa silika prahom B3 i ona iznosi 17,2 MPa, a u grupi korundnih betona najveću savojnu čvrstoću ima beton K3 – 20,1 MPa.

- Savojna čvrstoća, kao i pritisna opada do 1300 °C, posle čega dolazi do njenog sporijeg smanjenja. Isto kao i u slučaju pritisne čvrstoće, iznad 1500 °C se očekuje blagi porast vrednosti savojne čvrstoće.

- Beton sa dodatkom silika praha (K3) ima najveću čvrstoću pri savijanju.

Pritisne čvrstoće svih ispitivanih vatrosatlih betona su 2 – 3 puta veće od savojnih čvrstoća na svim temperaturama ispitivanja.

7.9. Nedestruktivne metode ispitivanja vatrostralnog betona: metoda brzine ultrazvuka

Rezultati ispitivanja vatrostralnih betona B i K nedestruktivnom metodom merenja brzine ultrazvučnih talasa (MBUZ) prikazani su u Tabelama 33. i 34.

Brzina longitudinalnih talasa (v_L) je dobijena na osnovu poznate dispozicije sonde mernog uređaja i jednačine (6.8), a brzina transversalnih talasa iz odnosa $v_T \approx 0,5v_L$.

Iz poznate brzine ultrazvuka, zapreminske mase uzoraka (γ) i poznate frekvencije osnovnog tona mernog uređaja (100 Hz) određen je dinamički modul elastičnosti (E_{dyn}) na osnovu jednačine (6.9).

Poasonov koeficijent μ_{dyn} je izračunat metodom iteracija iz jednačina (6.10 – 6.12) na osnovu poznatih vrednosti v_L , E_{dyn} i γ .

Čvrstoća pri pritisku (σ_p') na temperaturama 300, 600, 800, 1000, 1300 i 1500 °C je izračunata iz jednačine (6.13), na osnovu poznate vrednosti pritisne čvrstoće osušenih uzoraka, koja je određena destruktivnom metodom. Koeficijent n (2,3; 2,1; 2,5; 0,5; 0,4; 0,6 za betone B1-3 i K1-3, respektivno) koji zavisi od uslova ispitivanja i vrste materijala, je usvojen iz literature za najbliži materijal.

Tabela 33. Rezultati metode ultrazvuka primenjene na uzorcima betona B

T (°C)	γ (kg/m ³)	v_L (m/s)	v_T (m/s)	E_{dyn} (GN/m ²)	μ_{dyn}	σ_p' (MPa)
B1						
110	2370	4300	2150	36,07	0,26	51,6
300	2350	4000	2000	31,33	0,25	43,7
600	2320	3800	1900	27,92	0,25	38,8
800	2255	3700	1850	26,16	0,24	36,5
1000	2235	3550	1775	24,28	0,23	33,2
1300	2130	2900	1450	15,79	0,22	20,8
1500	2030	2700	1350	13,33	0,20	17,7
B2						
110	2350	4000	2000	31,6	0,25	43,4
300	2315	3900	1950	29,84	0,24	41,1
600	2250	3700	1850	26,10	0,24	36,8
800	2200	3600	1800	24,58	0,23	34,8
1000	2190	3400	1700	21,82	0,23	30,8
1300	2160	3000	1500	17,21	0,22	23,7
1500	2100	2800	1400	14,70	0,21	20,5
B3						
110	2340	3800	1900	28,15	0,24	39,1
300	2270	3700	1850	25,90	0,24	36,6
600	2190	3600	1800	23,65	0,24	34,1
800	2125	3500	1750	22,44	0,23	31,8
1000	2130	3300	1650	19,99	0,23	27,5
1300	2140	3100	1550	17,72	0,23	23,5
1500	2000	3000	1500	15,79	0,22	21,6

Tabela 34. Rezultati metode ultrazvuka primenjene na uzorcima betona K

T (°C)	γ (kg/m ³)	v_L (m/s)	v_T (m/s)	E_{dyn} (GN/m ²)	μ_{dyn}	σ_p' (MPa)
K1						
110	2770	3600	1800	30,95	0,23	27,4
300	2725	3500	1700	28,78	0,23	27,0
600	2680	3450	1725	27,55	0,23	26,8
800	2640	3400	1700	26,77	0,22	26,6
1000	2615	3300	1650	24,98	0,22	26,2
1300	2580	3200	1600	23,08	0,22	25,8
1500	2450	3050	1525	20,43	0,21	25,2
K2						
110	2800	3950	1975	36,40	0,25	39,9
300	2750	3800	1900	33,65	0,24	36,6
600	2700	3700	1750	31,32	0,24	34,5
800	2650	3400	1700	26,41	0,23	28,7
1000	2640	3300	1650	25,22	0,22	26,8
1300	2610	3200	1600	23,77	0,21	25,1
1500	2500	3000	1500	20,27	0,20	21,8
K3						
110	2740	3700	1850	31,79	0,24	31,4
300	2690	3500	1750	27,92	0,24	30,5
600	2660	3450	1725	26,83	0,24	30,3
800	2590	3400	1700	25,81	0,23	30,1
1000	2580	3350	1675	24,96	0,23	29,9
1300	2550	3300	1650	24,03	0,23	29,6
1500	2400	3200	1600	21,65	0,22	29,2

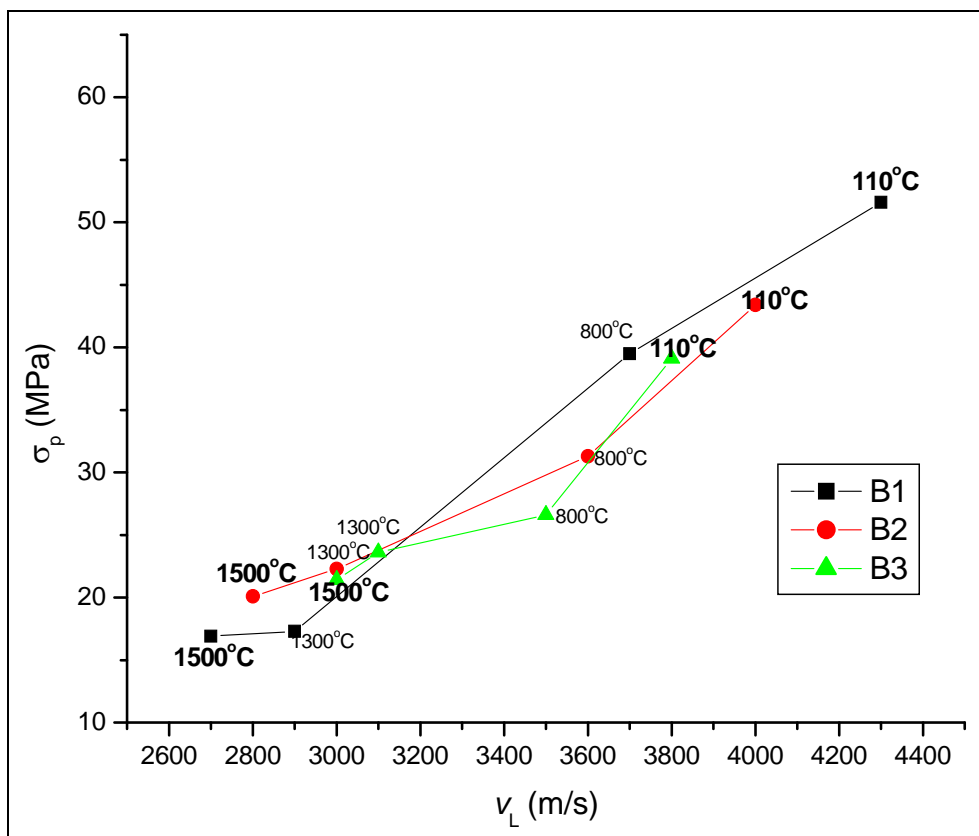
Brzina ultrazvuka opada sa porastom temperature termičkog tretmana, što je posledica promena u mikrostrukturi vatrostralnih betona: promene poroznosti i pojave mikroprslina. Do sličnih rezultata i istog zaključka su došli i drugi autori pri praćenju ponašanja betona sa dodatkom silika praha ili zgure ^[45].

Dinamički modul elastičnosti i Poasonov koeficijent su pokazatelji elastičnosti materijala. Dinamički modul elastičnosti se smanjuje sa porastom temperature (tabele 33. i 34.), jer su E_{dyn} veća što je beton čvršći. Čvrstoća pri pritisku za sve vrste betona se smanjuje sa porastom temperature, pa se i E_{dyn} smanjuje. E_{dyn} je takođe veće za vlažan nego za suv beton. Pored toga, E_{dyn} betona zavisi i od E_{dyn} agregata, iako čvrstoća agregata ne utiče mnogo na čvrstoću betona, što bi mogao biti jedan od razloga što promena E_{dyn} ne prati u potpunosti promenu pritisne čvrstoće betona sa temperaturom.

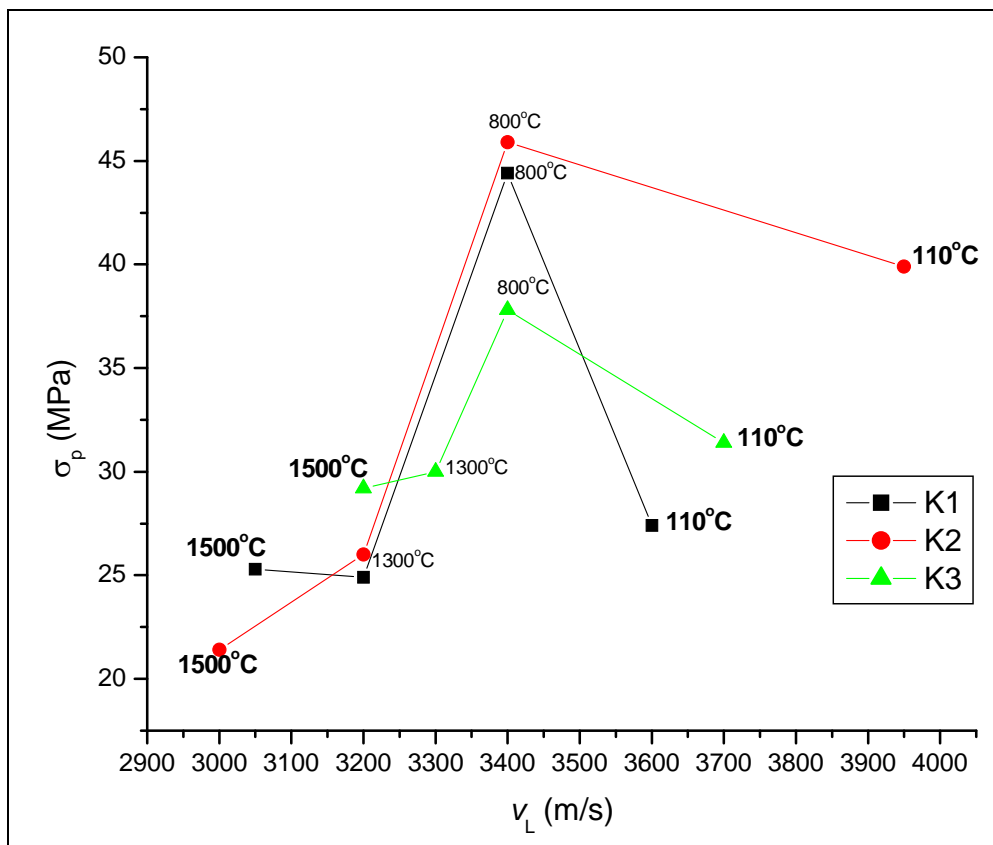
Razlike u vrednostima E_{dyn} su posledica promena koje se dešavaju u mikrostrukturi vatrostralnog betona u toku termičkog tretmana, kako je to zaključio i *F. Simonin* pri praćenju ponašanja aluminatnih vatrostralnih betona ^[40]. Dinamički modul elastičnosti se smanjuje sa porastom temperature kao posledica pojave oštećenja u strukturi betona, tj. razgranate mreže mikroprslina. Mikroprslina utiču na smanjenje elastičnosti materijala i na povećanje plastične deformacije. Pravi razlog smanjenja E_{dyn} , a pri tome i pritisne čvrstoće, već iznad 110 °C jeste spajanje mikroprslina koje naknadno formiraju makroprslinu koja dovodi do loma materijala. Na višim temperaturama dolazi do bržeg grupisanja mikroprslina i lom materijala brže nastupa, tako da su i pritisne čvrstoće manje što je temperatura viša.

Poasonov koeficijent, odnos poprečnih i podužnih deformacija u betonu, se za vatrostralne materijale se kreću između 0,15 i 0,3, a za vatrostralne betone je obično oko 0,2. Iz rezultata prikazanih u Tabelama 33. i 34. zaključuje se da se vrednosti μ_{dyn} nalaze u prethodno pomenutim granicama (oko 0,2). Nema pouzdanih informacija o tome kako se Poasonov koeficijent menja sa promenom čvrstoće materijala, ali pošto μ_{dyn} pod velikom opterećenjem naglo raste usled formiranja prslina, ovaj parametar je bitan pokazatelj eventualnog oštećenje u ozidu metalurškog agregata. U slučaju betona B i K, μ_{dyn} se smanjuje sa povećanjem temperature za posmatrani beton, što bi se moglo objasniti povećanjem poroznosti u betonima.

Slike 37. i 38. prikazuju zavisnost između brzine ultrazvuka (brzine longitudinalnih talasa kroz ispitno telo) i pritisne čvrstoće prethodno određene destruktivnom metodom.



Slika 37. Veza pritnisne čvrstoće određene destruktivnom metodom i brzine talasa za betone B



Slika 38. Veza pritnisne čvrstoće određene destruktivnom metodom i brzine talasa za betone K

Poredeći tabele 29. i 33. za boksitne betone i tabele 30. i 34. za korundne betone, može se zaključiti da se pritisna čvrstoća određena destruktivnom metodom σ_p razlikuje od vrednosti računskih pritisnih čvrstoća dobijenih nedestruktivnom metodom σ_p' , poređeno na temperaturama 110, 800, 1300 i 1500 °C. Zavisnost računске pritisne čvrstoće i temperature je gotovo linerana i bitno se razlikuje od zavisnosti pritisne čvrstoće određene destruktivnom metodom i temperature, prikazane na slikama 33. i 34. Razlike između ove dve zavisnosti čvrstoća-temperaturama, određene različitim metodama, znači da MBUZ ne može dovoljno precizno da opiše tok promene pritisne čvrstoće u toku termičkog tretmana. Međutim, treba napomenuti da empirijska jednačina (6.13), koja je primenjena za određivanje računске vrednosti pritisne čvrstoće vatrostalnih betona, daje krajnje vrednosti računске pritisne čvrstoće koje su vrlo bliske realnim vrednostima određenim destruktivnom metodom. MBUZ, u slučaju određivanja pritisne čvrstoća, se može iskoristiti za približno određivanje vrednosti čvrstoće ili potvrdu rezultata dobijenih destruktivnom metodom.

Sa dijagrama prikazanih na Slikama 37. i 38. može se zaključiti da postoje odstupanja od eksponencijalne zavisnosti brzine ultrazvuka od pritisne čvrstoće betona date jednačinom (6.14) za betone K. Pretpostavka je da ova jednačine dovoljno dobro ne opisuje ponašanje betona pri promeni temperature.

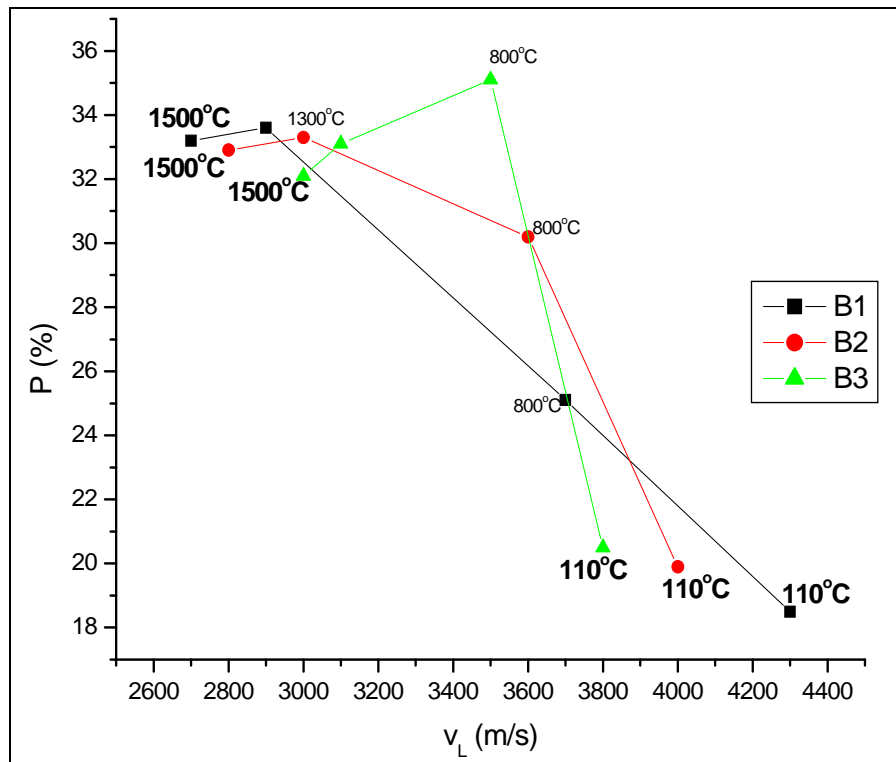
Na slikama 37. i 38. se može uočiti da za svaku vrstu betona veća brzina ultrazvuka odgovara većoj pritisnoj čvrstoći na određenoj temperaturi ispitivanja (110, 800, 1300 i 1500 °C). Ovakva zavisnost može služiti za poređenje vrednosti čvrstoća pri pritisku na određenoj temperaturi, ali ne i za praćenje promene pritisne čvrstoće sa temperaturom. Na osnovu poznate brzine ultrazvuka za određenu seriju betona (B ili K) može se doneti zaključak koji tip betona ima veću pritisnu čvrstoću nakon termičkog tretmana na nekoj temperaturi. Iz dobijenih vrednosti brzine ultrazvuka (tabele 33. i 34.) se može pretpostaviti da betoni B3 i K3 imaju najveću pritisnu čvrstoću na 1500 °C, jer im je i brzina ultrazvuka najveća u poređenju sa ostalim betonima serije B odnosno K ispitivane na istoj temperaturi. Taj zaključak je u skladu sa rezultatima dobijenim destruktivnom metodom ispitivanja pritisne čvrstoće.

Zavisnost pritisne čvrstoće i brzine ultrazvuka je u slučaju B betona opadajuća, ali se kod K serije javlja odstupanje na 110 °C, tj. veće smanjenje čvrstoće dobijene destruktivnom metodom (objašnjeno u poglavlju 7.7.). Imajući u vidu da su uzorci za određivanje čvrstoće destruktivnom metodom pripremani u industrijskim uslovima (kocke dimenzija 10x10x10 cm), a da su ispitivanja nedestruktivnom metodom izvođena na uzorcima koji su pripremani u laboratoriji, ne može se isključiti mogućnost greške pri promeni uslova ispitivanja koji su doveli do pomenutog smanjenje pritisne čvrstoće.

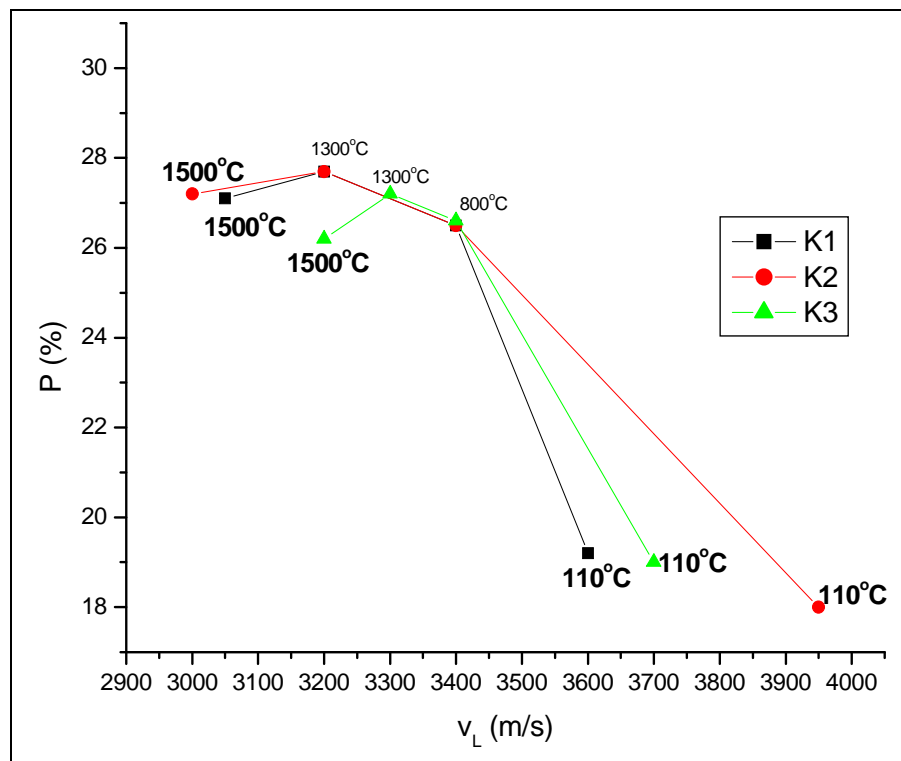
Dijagrami prikazani na Slikama 39. i 40 predstavljaju vezu poroznosti određene metodom "upijanja vode" i brzine ultrazvuka. Zaključak je isti kao i u slučaju veze prikazane na slikama 37. i 38.: brzina ultrazvuka ne prati u potpunosti poroznost betona, jer se sa povišenjem temperature termičkog tretmana poroznost povećava pa smanjuje (na temperaturama višim od 1300 °C), a pri tome se brzina ultrazvuka kontinualno smanjuje. MBUZ ukazuje na odnos veličine poroznosti kod različitih betona jedne serije na određenoj temperaturi ispitivanja, ali ne opisuje precizno promenu poroznosti u toku termičkog tretmana. Očigledno je da talasi ultrazvuka ne mogu da se ograniče samo na praćenje poroznosti, već do promene u brzini ultrazvuka dolazi pri nailasku na bilo koji strukturni defekat. To objašnjava i odstupanja u računskim vrednostima čvrstoće pri pritisku od vrednosti dobijenih destruktivnom metodom: brzina ultrazvuka opada ne samo kada je poroznost u uzorku povećana, već i kada u uzorku postoji neka nehomogenost u vidu konglomeracije krupnih agregata, kada se pojavila prslina i slično.

Na osnovu slika 39 i 40. može se zaključiti da u svojim serijama, betoni B3 i K3 imaju najveće izmerene brzine longitudinalnih talasa i najmanje poroznosti, pri čemu su za K3

brzine talasa veće a poroznost manja u odnosu na B3. Ovo je u skladu sa rezultatima i zaključcima dobijenim metodom "upijanja" vode, ali i sa pretpostavkom da veća poroznost uslovljava manju čvrstoću pri pritisku.



Slika 39. Zavisnosti brzine ultrazvuka i poroznosti za betone B



Slika 40. Zavisnost brzine ultrazvuka i poroznosti za betone K

Imajući u vidu pomenute nedostatke MBUZ koji se odnose na nemogućnost preciznog praćenja toka promene pritiskne čvrstoće i poroznosti, već samo uporedno prikazivanje vrednosti na temperaturama ispitivanja, može se zaključiti da ova metoda nije od velikog značaja za ispitivanje laboratorijski pripremljenih uzoraka. MBUZ svoju primenu nalazi u *in-situ* ispitivanjima betonskih elemenata u metalurškom agregatu. MBUZ može ukazati na prisustvo strukturnih nepravilnosti (pora, pukotina, krupnih zrna agregata, itd.), ali nije dovoljno pouzdana za praćenje promene pritiskne čvrstoće i poroznosti u laboratorijskim uslovima. Svoju pravu primenu MBUZ nalazi u lociranju oštećenja u konstruktivnom elementu ozida, jer smanjenje brzine ultrazvuka ukazuje na postojanje i poziciju makroprslina^[51].

7.10. Vatrostalnost ispitivanih betona

Esperimentalno dobijene vrednosti vatrostalnosti betonskih uzoraka serije B i K prikazane su Tabeli 35.

Tabela 35. Vatrostalnost vatrostalnih betona B i K

Uzorak	SK	Temperatura (°C)
B1	16/17	1480
B2	16/17	1480
B3	20	1540
K1	34	1755
K2	34	1755
K3	34	1755

S obzirom na dobijene vrednosti vatrostalnosti može se zaključiti da vatrostalni betoni tipa B spadaju u grupu vatrostalnih materijala (vatrostalnost do 1700 °C), a betoni sa korundom se mogu uvrstiti u grupu visoko-vatrostalnih materijala.

Poređenjem dobijenih vrednosti može se zaključiti da korundni beton ima višu vatrostalnost od boksitnog betona. Kod boksitnog betona najveću vatrostalnost ima beton sa dodatkom silika praha (B3). To nije slučaj i kod korundnog betona, što znači da silika prah ne doprinosi povećanju vatrostalnosti betona na bazi korunda. Naime, kod betona B3 silika prah obezbeđuje formiranje mulita, koji dovodi do povećanja vatrostalnosti, jer je temperatura topljenja mulita viša od 1700 °C. Imajući u vidu inače visoku vatrostalnost betona na bazi korunda, koju obezbeđuju visoko-vatrostalne komponente, formirani mulit u sličaju K3 ne može dodatno doprineti povećanju vatrostalnosti.

Višoj vatrostalnosti K serije betona doprinela je i manja količina upotrebljenog cementa. Naime, cement doprinosi formiranju manje vatrostalnih faza čije se topljenje očekuje na nižim temperaturama^[55], jer je vatrostalnost cementa manja nego vatrostalnost agregata. S obzirom da betoni K imaju 20 % cementa, a betoni B 30 % to može biti jedan od razloga zašto je vatrostalnost betona K veća.

Treba napomenuti da vatrostalnost nije garancija za čvrstoću betona u uslovima eksploatacije i ne može se povezati sa istom.

7.11. Temperatura deformacije vatrostalnih betona pod pritiskom, T_a i T_e

Eksperimentalno dobijene vrednosti temperature deformacije vatrostalnih betona, tj. temperature početka i kraja deformacije, T_a i T_e , prikazane su u Tabeli 36.

Tabela 36. Vrednosti T_a i T_e određene za uzorke vatrostalnih betona B i K

Uzorak	T_a (°C)	T_e (°C)
B1	1300	1500
B2	1300	1550
B3	1300	1570
K1	1450	>1600
K2	1420	>1600
K3	1500	>1600

Na osnovu dobijenih vrednosti prikazanih u Tabeli 36. može se zaključiti da su temperature početka i kraja deformacije više za betone sa korundom nego za betone sa boksitom i da zavise od hemijskog i komponentnog sastava betona na isti način kao i u slučaju ispitivanja vatrostalnosti.

Poredeći Tabelu 36. i rezultate ispitivanja poroznosti (slike 24. i 25.) može se zaključiti da je temperatura deformacije pod pritiskom, pored hemijskog sastava, funkcija poroznosti materijala kao strukturne karakteristike ^[37]. Veća poroznost betonskog uzorka odgovara nižoj vrednosti temperatura T_a i T_e .

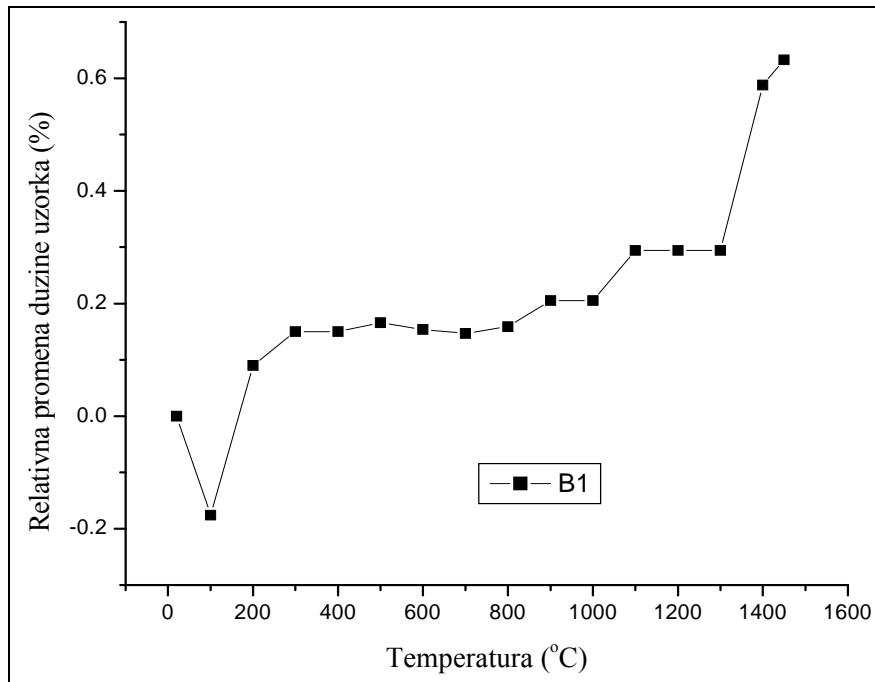
Iz vrednosti T_a i T_e se može doneti zaključak o maksimalnoj temperatura primene konkretnih vatrostalnih betona, što je bitno za poznavanje eksploatacionih svojstava ovih materijala. Betoni iz serije B se mogu primeniti na radnim temperaturama metalurškog agregata do 1500 °C, a betoni iz serije K na temperaturama iznad 1600 °C.

7.12. Termomikroskopska analiza

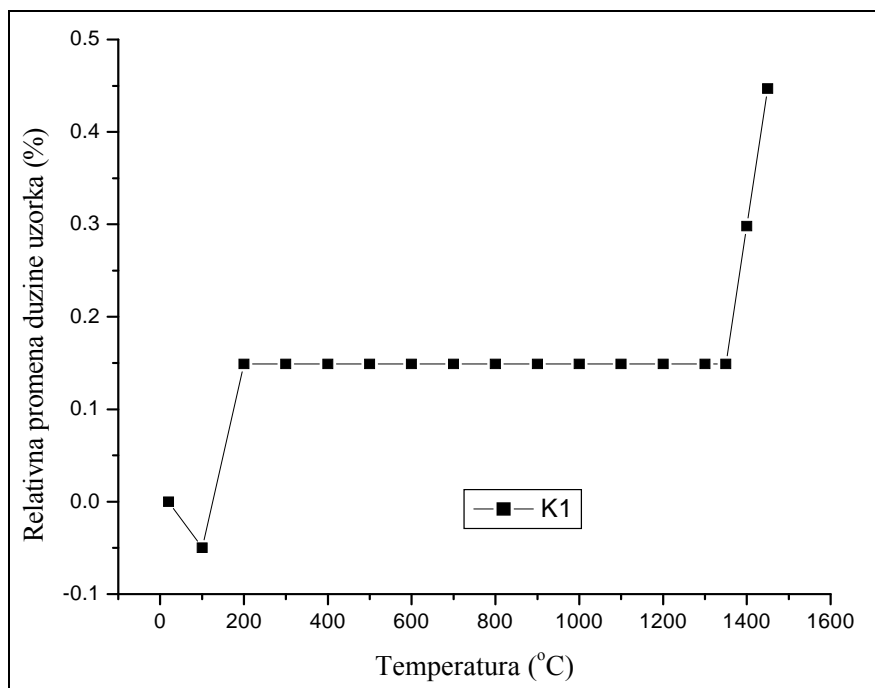
Uzorci vatrostalnih betona sa boksitom i sa korundom snimljeni su termomikroskopom radi praćenja promene dimenzija i aproksimativnog određivanja temperature početka sinterovanja.

Praćenjem promena koje se odigravaju sa povišenjem temperature, uočeno je malo bubrenje uzoraka na temperaturama do 100 °C, nakon čega dolazi do malog skupljanja koje postaje izraženije tek na temperaturama iznad 1300 °C. Ni u jednom slučaju nije dostignuta temperatura omekšavanja i formiranja polulopte, jer je vatrostalnost oba uzorka veća od 1450 °C, što je maksimalna temperatura do koje su uzorci zagrevani u termomikroskopu.

Zavisnost relativne promene linearne dimenzije uzorka B i K date su na Slikama 41. i 42. Dimenzije su određene direktno sa snimka, a postupak određivanja dimenzija je potom potvrđen proračunom u programu *Image Pro Plus*. Sličan metod analize slike (*Image Tool 3.0*) za određivanje linearne promene dimenzije uzorka u toku termomikroskopske analize može se naći u literaturi, a primenjen je na vatrostalnom betonu sa dodatkom elektrofilterskog pepela ^[53].



Slika 41. Zavisnost relativne promene linearne dimenzije uzorka B1 od temperature



Slika 42. Zavisnost relativne promene linearne dimenzije uzorka K1 od temperature

Zavisnosti prikazane na slikama 41. i 42. pokazuju da kod oba betona dolazi do malog širenja na temperaturama do 100 °C, što je posledica hidratacije cementa. Širenje je nešto izraženije kod boksitnog betona, zbog većeg sadržaja cementa u uzorku. Nakon početnog širenja dolazi do blagog skupljanja do 200 °C usled dehidratacije.

Pri zagrevanju betona na bazi boksita dolazi do blagog skupljanja sve do 1300 °C, kada skupljanje postaje izraženije, što ukazuje na početak sinterovanja. Kod betona na bazi korunda, nakon početnog skupljanja usled dehidracije na temperaturama oko 200 °C, ne dolazi do promene dimenzija sve do 1400 °C. Dakle, početak skupljanja betona na bazi korunda se odigrava na višim temperaturama nego u slučaju betona na bazi boksita, pa je i početak sinterovanja na višim temperaturama. Razlog ovakvog ponašanja korundnog betona se može objasniti većom vatrostalnošću.

Iako se na zavisnostima koje su date na slikama 41. i 42. ne uočavaju bitne promene, sama ta činjenica ima značaja za primenu betona, jer malo skupljanje pri zagrevanju ukazuje na mogućnost primene ovih betona na visokim temperaturama (> 1400 °C), što je potvrdilo i ispitivanje T_a i T_e (Tabela 36.).

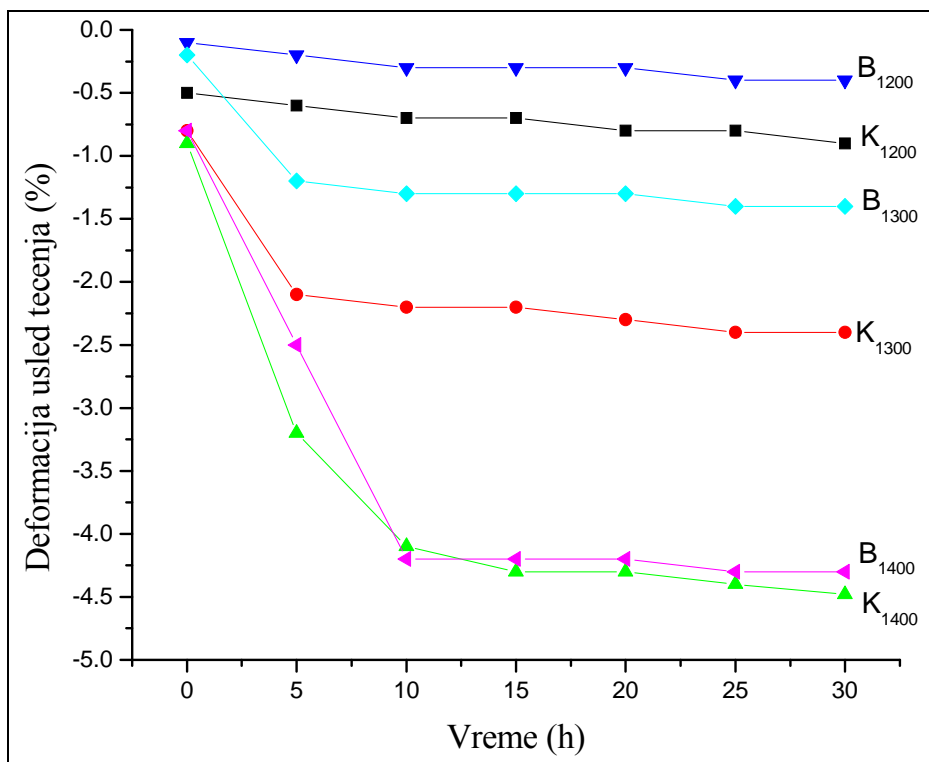
7.13. *Creep* (tečenje) vatrostalnih betona

Na uzorcima vatrostalnih betona B1 i K1 je ispitan *creep*, tj. tečenje. Sinterovanje je praćeno u toku faze sekundarnog *creep*-a, kada je deformacija usled tečenja minimalna i ne zavisi od vremena, što odgovara izotermskom tipu sinterivanja pod pritiskom. Jednačine sinterovanja se mogu primeniti na rezultate dobijene metodom ispitivanja *creep*-a.

Na Slici 43. je prikazan deo krivih tečenja za vatrostalne betone B1 i K1 koje se odnose na promenu deformacije usled tečenja u toku vremena. Deformacija (skupljanje) je zavisna od temperature i vremena i određena je po metodi opisanoj u poglavlju (6.4.5.).

Na Slici 43. prikazan je samo deo dijagrama koji se odnosi na slučaj ispitivanja tečenja pri konstantnom naponu i temperaturi. Deo dijagrama koji opisuje deformaciju do dostizanja temperature ispitivanja (1200, 1300 ili 1400 °C) je u ovom slučaju zanemaren jer nije od značaja za kvantifikaciju procesa sinterovanja. Isti način prikazivanja rezultata dobijenih ispitivanjem tečenja kod visoko-aluminatnih vatrostalnih materijala prisutan je u literaturi.^[22]

Ispitivanje je sprovedeno na tri temperature: 1200, 1300 i 1400 °C u trajanju od po 30 časova. Na početku ispitivanja (0 časova) postoji početna deformacija (L_0) koja je posledica skupljanja koje je nastalo u periodu do dostizanja konstantne temperature ispitivanja. Uređaj za određivanje tečenja je registrovao promenu karakteristične dimenzije (visine) uzorka, L_i . Deformacija usled tečenja je relativna promena izmerenih dimenzija ($\Delta L/L_i$).



Slika 43. Krive tečenja vatrostalnih betona B i K

Sa Slike 43. se može zaključiti da je deformacija usled tečenja uzoraka K1 za svaku od temperatura ispitivanja posle 30 časova veća nego deformacija usled tečenja kod odgovarajućeg uzoraka B1. Razlog veće deformacije pod pritiskom K1 betona jeste veličina pora: beton sa krupnijim porama se više deformiše kada je izložen sili pritiska. Deformacija pri tečenju pod pritiskom se povećava i sa povišenjem temperature ispitivanja. Oblik dobijenih krivih je sličan u sva tri slučaja ispitivanja.

Pretpostavka o visko-plastičnom ponašanju visoko-aluminatnog vatrostalnog betona sa dodatkom mulitnog agregata^[22] i vatrostalnog betona sa standardnim aluminatnim cementom (50 % Al₂O₃)^[51], može da se primeni i u slučaju betona B1 i K1: fina matrica, koja je smeštena u interagregatnom prostoru betona, menja se sa porastom temperature i pritiskom. Iznad 1200 °C viskoznost betonskog uzorka, koji se aproksimira visko-plastičnim modelom, se značajno smanjuje. Iz tog razloga je plastična deformacija merena na uzorcima betona B1 i K1 na 1400 °C veća od deformacije merene na 1200 i 1300 °C.

Na dijagramu se uočavaju dve faze *creep*-a: primarna i sekundarna. Primarna faza *creep*-a traje sve do postizanja približno konstantne deformacije. Prelaz primarnog *creep*-a u sekundarni je slabo uočljiv na 1200 °C za oba betona - K1 i B1, pa se usvaja da je trenutak prelaza nastupio posle 5 časova. Prelaz iz primarne u sekundarnu fazu *creep*-a na 1300 °C za betone B1 i K1 je nastupio posle 10 časova. Na 1400 °C se uočava prelaz za B1 nakon 10 časova, a za K1 nakon 15 časova, ali se zbog jednostavnosti poređenja usvaja da je za oba betona prelaz iz primarne u sekundarnu fazu nastupio posle 15 časova. Početak tercijarnog *creep*-a nije zabeležen zbog relativno kratkog vremena ispitivanja (30 časova).

U Tabeli 37. su prikazane relativne promene dimenzija, tj. deformacije usled tečenja uzoraka boksitnog i korundnog betona u trenutku prelaza iz primarne u sekundarnu fazu *creep*-a ($i = 5, 10, 15$ časova za temperature 1200, 1300 i 1400 °C, respektivno), deformacija na kraju ispitivanja (30 časova), kao i apsolutna vrednost razlike tih promena ($|\Delta L_{ih} - \Delta L_{30h}|$):

Tabela 37. Deformacije usled tečenja na kraju faze primarnog *creep*-a i posle 30 h i apsolutna vrednost razlike deformacija ispitana na uzorcima B1 i K1

	Vrsta betona					
	B1	K1	B1	K1	B1	K1
	na 1200 °C		na 1300 °C		na 1400 °C	
ΔL_{ih} (%)	-0,20	-0,55	-1,25	-2,20	-4,20	-4,30
ΔL_{30h} (%)	-0,40	-0,80	-1,45	-2,40	-4,25	-4,50
$ \Delta L_{ih} - \Delta L_{30h} $ (%)	0,20	0,25	0,20	0,20	0,25	0,30

Analizom krivih (slika 43. i tabela 37.) oba tipa betona zaključeno je da do maksimalne deformacije dolazi na 1400 °C. Maksimalna deformacija je 4,25 i 4,50 % za vatrostalne betone tipa B1 i K1, respektivno. Razlog veće deformacije u slučaju vatrostalnih betona K1 je u tome što su kod ove vrste betona pore krupnije, tako da dolazi do procentualno većeg sažimanja pod pritiskom i temperaturom. Ipak, treba napomenuti da razlika u deformaciji na 1400 °C između B1 i K1 u toku faze sekundarnog *creep*-a, koja je i najvažnija za primenu materijala, iznosi 0,05 %, tako da sa stanovišta industrijske primene i betoni K1 i B1 imaju slične performanse.

7.13.1 Kvantitativno formulisanje mehanizma procesa sinterovanja u toku sekundarne faze *creep*-a

Proces sinterovanja u toku sekundarnog *creep*-a je proučavan na osnovu promene karakteristične dimenzije uzoraka vatrostalnih betona B1 i K1 (visine uzoraka L_{ih} i L_{30h}) dobijenih tokom ispitivanja tečenja.

Brzina sinterovanja (v_s) je određena kao količnik promene dimenzije uzorka i vremena trajanja procesa sinterovanja ($v_s = \Delta L / \Delta t$). Korišćenjem jednačine (6.22) izračunat je koeficijent mehanizma procesa sinterovanja (n). Energija aktivacije (E_a) je izračunata pomoću jednačine (6.23), a dobijeni rezultati su potvrđeni primenom jednačine (6.26). Sličan princip proračuna n i E_a iz deformacije dobijene u toku ispitivanja *creep*-a se sreće u dostupnoj literaturi [21].

U Tabelama 38. i 39. prikazane su vrednosti koeficijenta mehanizma procesa sinterovanja (n) i brzine sinterovanja (v_s) za betone B1 i K1 za temperature 1200, 1300 i 1400 °C. Tip mehanizma procesa sinterovanja je određen na osnovu izračunate veličine (n) na osnovu literature [135].

Tabela 38. Vrednosti brzine sinterovanja u toku sekundarnog *creep*-a i koeficijent mehanizma procesa sinterovanja za beton B

T (°C)	n	$v_s \times 10^{-3}$ (mm/min)	Mehanizam procesa sinterovanja
1200	0,21	0,53	površinska difuzija
1300	0,34	0,63	difuzija duž granice zrna
1400	0,52	0,92	plastično viskozni tok

Tabela 39. Vrednosti brzine sinterovanja u toku sekundarnog *creep*-a i koeficijent mehanizma procesa sinterovanja za beton K

T (°C)	n	$v_s \times 10^{-3}$ (mm/min)	Mehanizam procesa sinterovanja
1200	0,13	0,62	površinska difuzija
1300	0,28	0,76	površinska difuzija
1400	0,39	1,02	difuzija duž granice zrna

Iz tabela 38. i 39. se može uočiti da su zastupljeni sledeći mehanizmi: površinska difuzija, difuzija duž granice zrna i plastično viskozni tok za boksitni beton na temperaturama 1200, 1300 i 1400 °C, respektivno; površinska difuzija na 1200 i 1300 °C i difuzija duž granice zrna na 1400 °C za korundni beton.

Bitno je istaći da je i ovim razmatranjem ukazano na veću vatrostalnost betona na bazi korunda, jer mehanizam sinterovanja viskoznim tokom nije zastupljen kod ovih betona ni na 1400 °C, za razliku od betona na bazi boksita gde se viskozni tok javlja na 1400 °C.

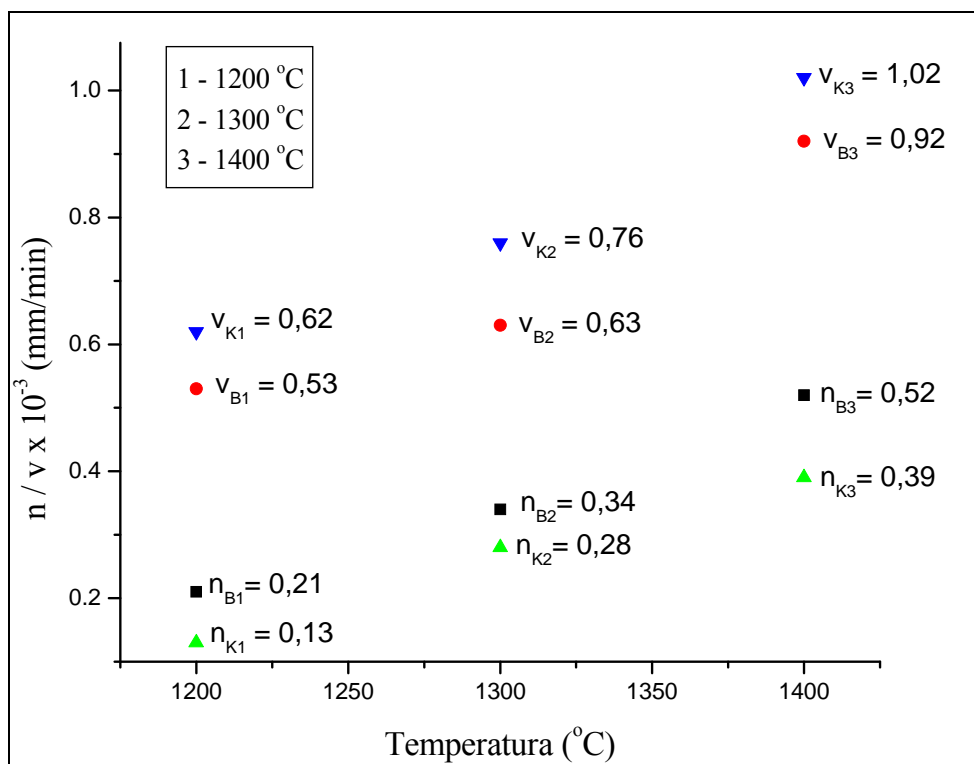
U tabeli 40. su date vrednosti energije aktivacije procesa sinterovanja.

Tabela 40. Energija aktivacije za B1 i K1

T (°C)	Temperatura 1300 °C	
	$E_{a,B}$ (kJ/mol)	$E_{a,K}$ (kJ/mol)
1200 - 1300	83,2	84,5
1300 - 1400	76,9	82,1

Energija aktivacije je veća za korundni beton, jer je temperatura topljenja korundnog agregata, koji predstavlja preovlađujuću komponentu, viša nego u slučaju boksitnog agregata. Dakle, korundni beton ima višu vatrostalnost, pa je za početak procesa sinterovanja potrebno "uložiti" veću količinu energije, tj. energija aktivacije je veća kod K betona u oba temperaturna intervala ispitivanja.

Podatci vezani za sinterovanje i mehanizam sinterovanja dobijeni iz prethodnih jednačina zbirno su prikazani na Slici 44. Proces sinterovanja se brže odvija u slučaju betona K1 zbog homogenijeg komponentnog sastava.



Slika 44. Rezultati analize procesa sinterovanja: koeficijent mehanizma procesa sinterovanja (n), brzina sinterovanja (v) i mehanizam sinterovanja za betone B i K:
 B1 – površinska difuzija, B2 – difuzija duž granice zrna, B3 – plastično viskozni tok, K1 - površinska difuzija, K2 - površinska difuzija i K3 - difuzija duž granice zrna.

Analizom rezultata dobijenih ispitivanjem *creep*-a i procesa sinterovanja, uzimajući u obzir i rezultate dobijene ispitivanjem poroznosti može se zaključiti sledeće:

- Veličina deformacije nastale u toku ispitivanja *creep*-a, tj. deformacije izazvane konstantnim pritiskom i temperaturom, je direktna funkcija poroznosti i mikroporslina koje se razvijaju u betonu. Naime, usled povećanja temperature i pritiska povećava se poroznost betona (Slike 24. i 25). Povećana poroznost utiče na smanjenje pritisne čvrstoće betona. Dugotrajno izlaganje konstantnom pritisku u betonskom uzorku izaziva nastanak difuzne mreže mikroporslina. Na svim temperaturama ispitivanja (1200, 1300, 1400 °C) u toku primarnog *creep*-a postoji samo "viskozna" deformacija, odnosno deformacija koja se povećava iako su temperatura i pritisak konstantni.

- U sekundarnoj fazi *creep*-a deformacija je "plastična", odnosno deformacija je nepovratna i gotovo konstantna u toku vremena. U ovoj fazi, uporedo sa tečenjem betona dolazi i do sinterovanja koje za posledicu ima "zatvaranje" pora. Pretpostavlja se da proces denzifikacije uslovljava "ravnotežu" u razvoju procesa tečenja, tj. deformacija se gotovo ne menja sa temperaturom, pritiskom i vremenom.

- Na Slici 43. se može uočiti razlika u ponašanju betona tretiranih na 1200 °C i betona tretiranih na 1300 i 1400 °C. Prelaz između primarne i sekundarne faze je izraženiji u slučaju tretiranja betona na višim temperaturama, što ukazuje na efekat koji ima proces sinterovanja na tečenje betona, tj. na smanjenje poroznosti i smanjenje brzine razvoja deformacije. Navedeni efekat je izraženiji na višim temperaturama zbog visoke vatrostalnosti betona B1 i

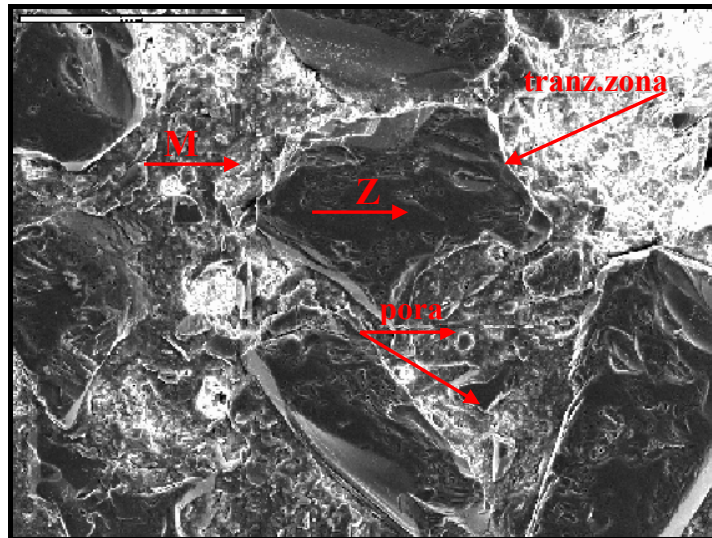
K1, tj. na 1200 °C se nije uspostavila prava "ravnoteža" između sinterovanja i tečenja jer se na toj temperaturi još uvek ne ispoljavaju efekti procesa sinterovanja ni u slučaju betona B ni K.

- Tercijarna faza *creep*-a nije zabeležena na dijagramu, ali se pretpostavlja da u toj fazi dolazi do poremećaja u ravnoteži ostvarenoj između procesa tečenja i procesa sinterovanja. Prethodno difuzno raspoređene mikroprslinae se grupišu u jednu veću prslinu koja uslovljava konačni lom materijala. Neposredno pre loma deformacija se naglo povećava.

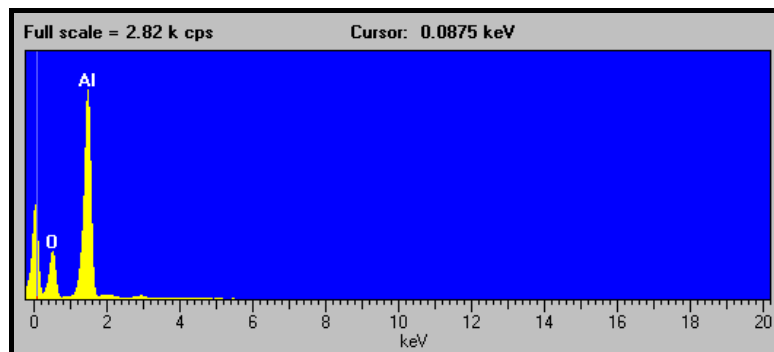
- Tercijarni *creep* se nije pojavio u toku 30 časova dugog ispitivanja, što se može protumačiti kao potvrda postojanja procesa sinterovanja. Naime, pretpostavka je da je proces sinterovanja "produžio" trajanje sekundarne faze *creep*-a, postojanje plastične deformacije u materijalu i odložio početak tercijarne faze *creep*-a i lom materijala.

7.14. Analiza uzoraka vatrostalnih betona skenirajućom elektronskom mikroskopijom i EDS analiza

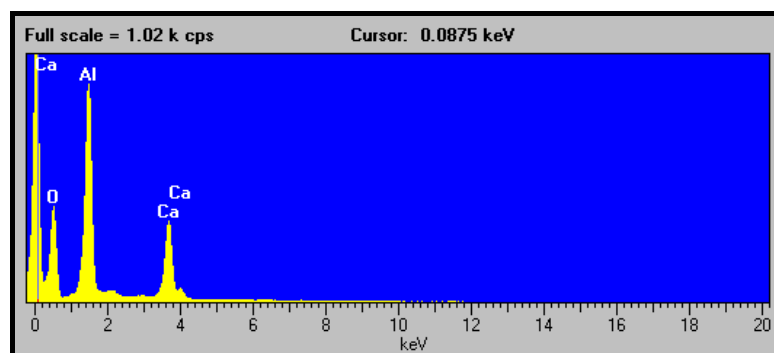
Na slikama 45., 48., 51., 53., 57. i 60. prikazani su SEM snimci poliranih uzoraka vatrostalnih betona K1 i B1, termički tretiranih na temperaturama 110, 1000 i 1500 °C. Uzorci su snimljeni sa uvećanjem 600 puta. Na slikama 46, 47., 49., 50., 52., 54., 55., 56., 58., 59., 61. i 62. su prikazani rezultati EDS analize primenjene na karakterističnim tačkama na uzorcima betona K1 i B1 (Z - zrno i M - matrica). SEM snimci uzoraka B2, B3, K2 i K3 i EDS analize karakterističnih tačaka dati su u Prilogu.



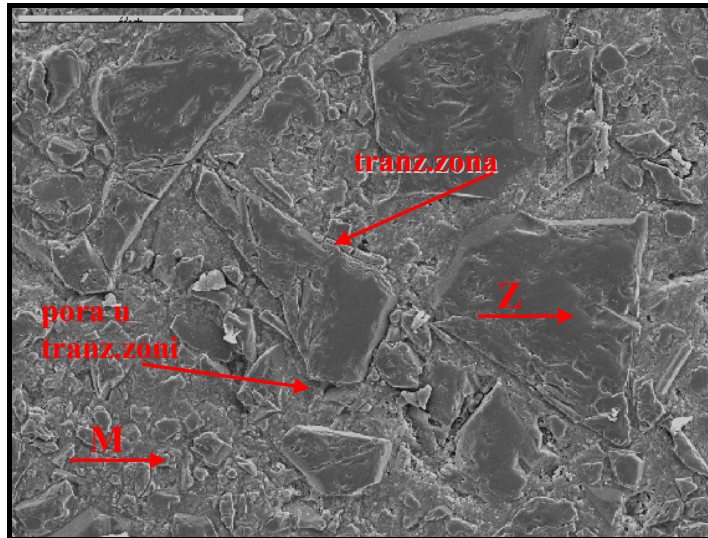
Slika 45. SEM betona K1 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200μm)



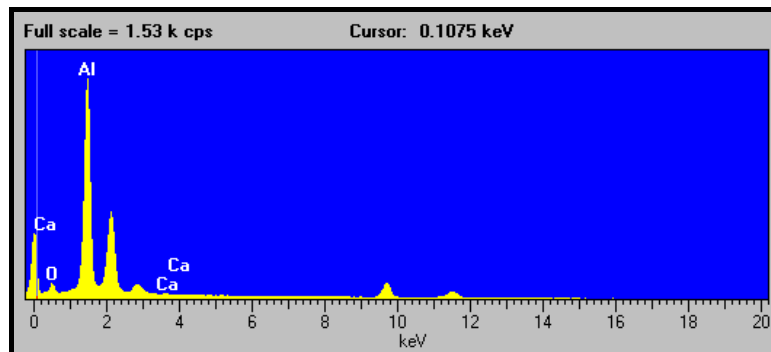
Slika 46. EDS analiza na zrnju (K1, 110 °C)



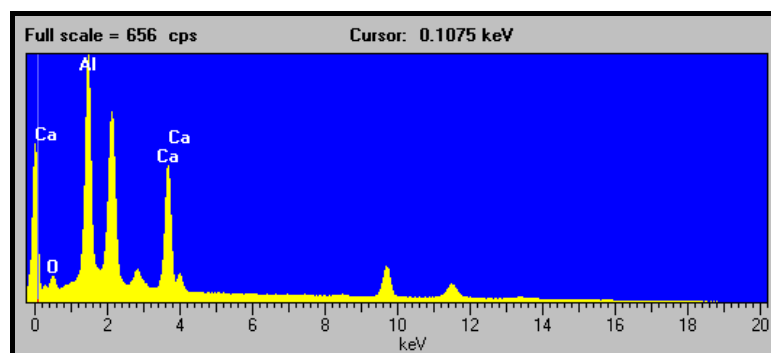
Slika 47. EDS analiza na matrici (K1, 110 °C)



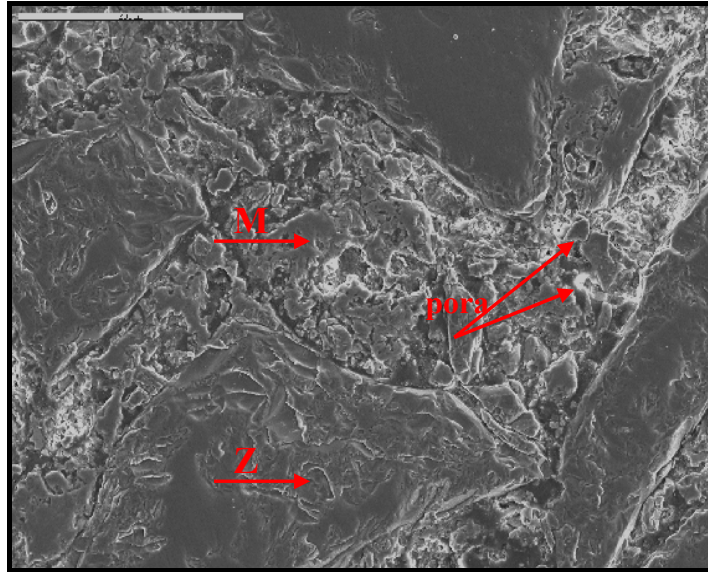
Slika 48. SEM betona K1 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200µm)



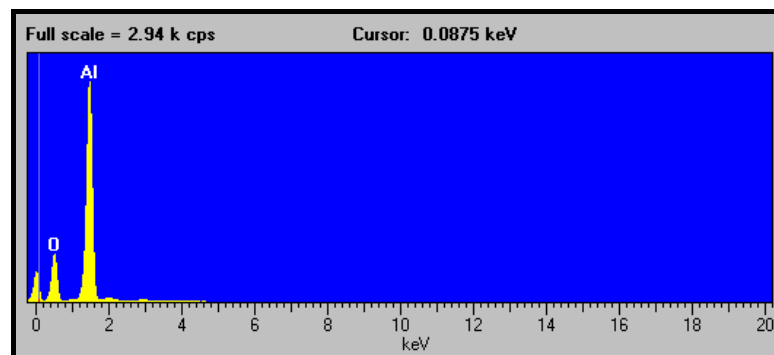
Slika 49. EDS analiza na zrnu (K1, 1000 °C)



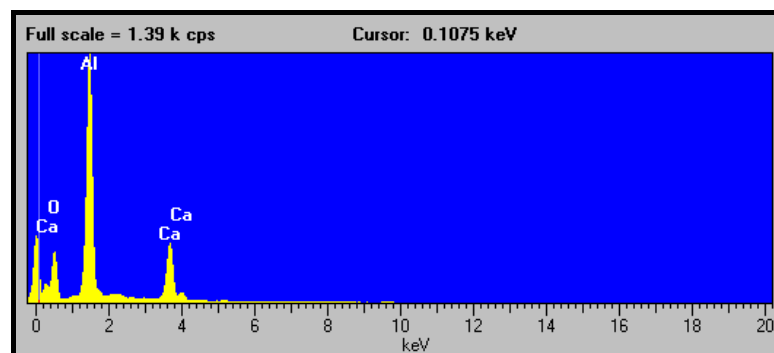
Slika 50. EDS analiza na matrici (K1, 1000 °C)



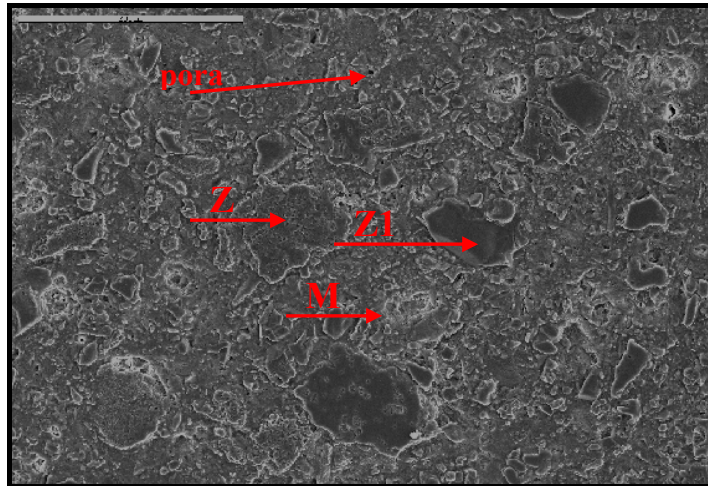
Slika 51. SEM betona K1 termički tretiranog na 1500 °C (bar = 200µm)



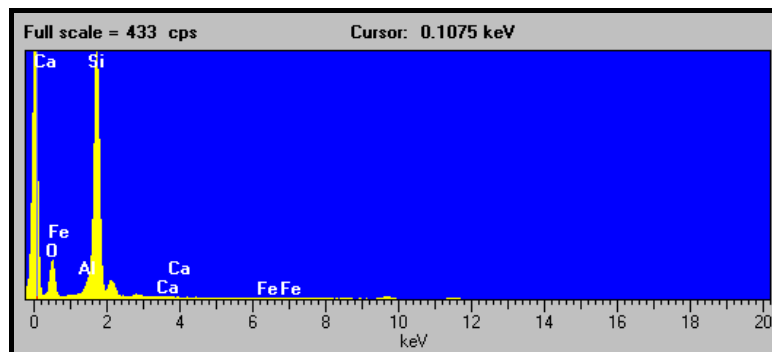
Slika 51. EDS analiza na zrnju (K1, 1500 °C)



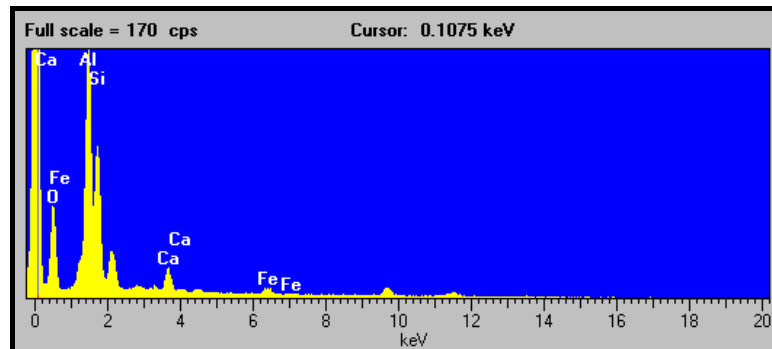
Slika 52. EDS analiza na matrici (K1, 1500 °C)



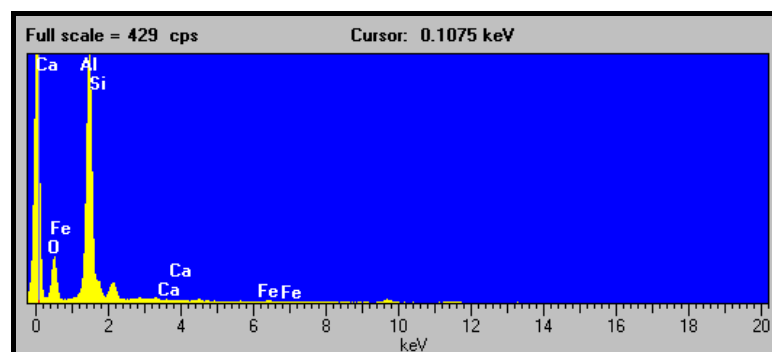
Slika 53. SEM betona B1 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200 μ m)



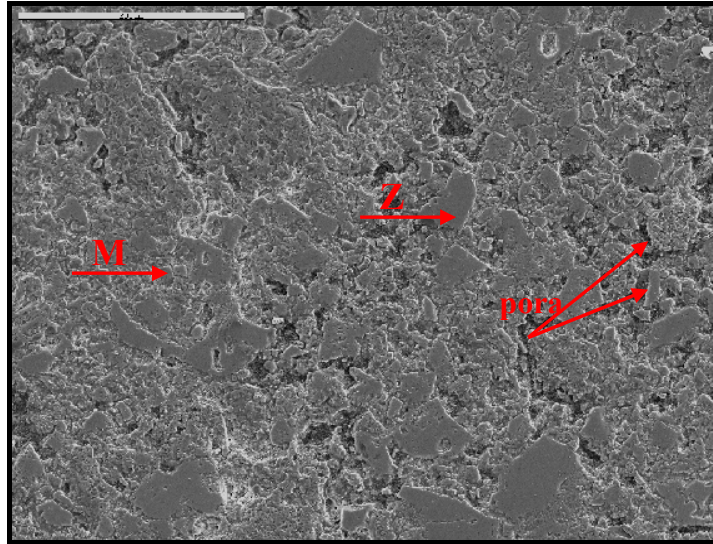
Slika 54. EDS analiza na zrnju (Z1) (B1, 110 °C)



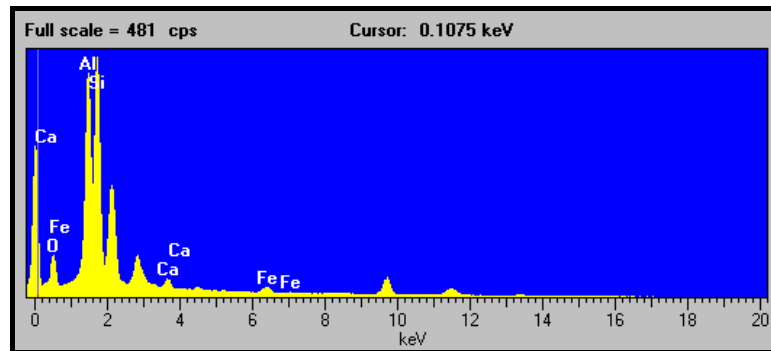
Slika 55. EDS analiza na matrici (M) (B1, 110 °C)



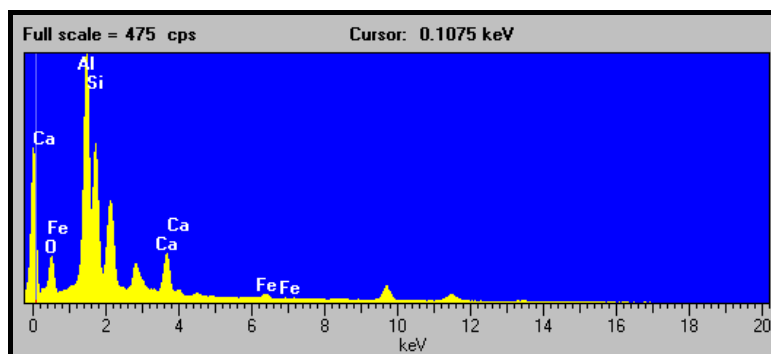
Slika 56. EDS analiza na zrnju (Z) (B1, 110 °C)



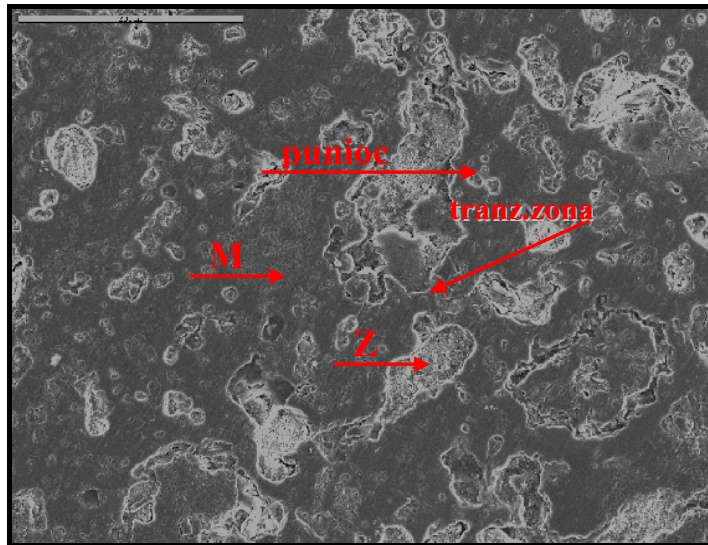
Slika 57. SEM betona B1 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200µm)



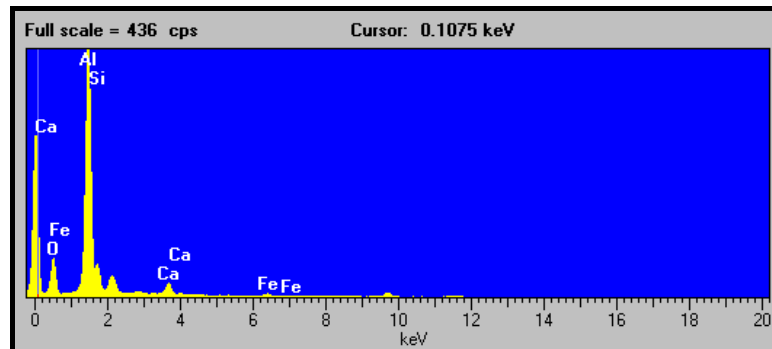
Slika 58. EDS analiza na zrnu (Z) (B1, 1000 °C)



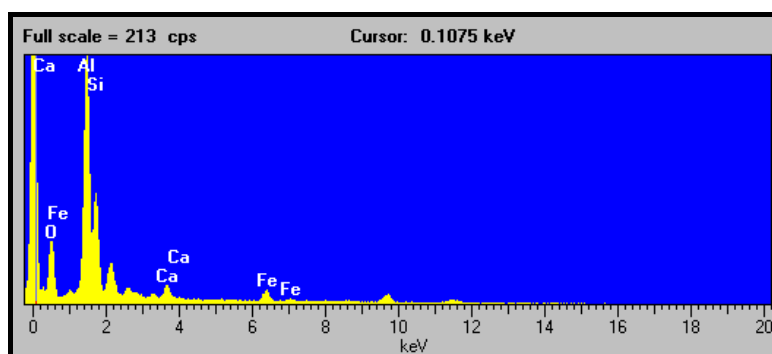
Slika 59. EDS analiza na matrici (M) (B1, 1000 °C)



Slika 60. SEM betona B1 termički tretiranog na 1500 °C (bar = 200µm)



Slika 61. EDS analiza na matrici (M) (B1, 1500 °C)



Slika 62. EDS analiza na zrnu (Z) (B1, 1500 °C)

Na slikama 45., 48., 51., 53., 57. i 60. može se uočiti struktura vatrostalnih betona K1 i B1 sa zrnima agregata različite veličine i oblika (Z), cementnom matricom (M) i porama.

Zrna korundnog agregata (slike 45., 48. i 51.) su krupnija od zrna boksita (slike 53., 57. i 60.) i imaju nešto oštrije ivice koje su posledica veće tvrdoće i većeg otpora pri usitnjavanju, kao što je to već bilo pretpostavljeno u prethodnim poglavljima. Na slici 60. se mogu uočiti i sitne frakcije zrna za koje se pretpostavlja da bi mogle biti punioc.

Pore su vidljivije kod betona K1 (slike 45. i 51.), nego kod B1 (slika 53.) usled razlike u veličini pora. *Image Pro Plus* analizom je već ustanovljeno da je srednji prečnik pora kod K1 veći nego kod B1.

Treći strukturni element koji je jasno uočljiv na svim priloženim SEM snimcima je očvrsla cementna matrica. Između matrice i zrna u toku očvršćavanja betona formira se prelazna (tranzitna) zona. U literaturi ^[16, 65, 72] se obično može sresti podatak da je širina tranzitne zone kod vatrostalnih betona aproksimativno 10 μm . Međutim, određivanje tranzitne zone je hipotetičko, jer se čak ni pri velikim uvećanjima na SEM-u ne može precizno utvrditi gde se tranzitna zona završava i prelazi u zonu očvrsele cementne paste. Oblast tranzitne zone bi trebalo da se smanjuje sa porastom temperature ^[16]. Na slikama 45., 48. i 60. je označena pretpostavljena tranzitna zona.

Jačina veze između cementne matrice i zrna vatrostalnog agregata određuje mehanička svojstva betonskog kompozita, pa je bitno utvrditi karakter veze agregat-cement koja se formira u toku očvršćavanja betonske mešavine. Jedan od problema koji se mogu javiti u oblasti prelazne zone jeste uvećana poroznost ^[44]. Na slici 48. je uočen slučaj postojanja pora na kontaktu cementne paste i agregata, tj. u tranzitnoj zoni. Poroznost u tranzitnoj zoni svakako postoji kod svih ispitivanih betona, jer je posledica nesavršenosti u pakovanju zrna agregata i cementa prilikom ugradnje betona. Međutim, na SEM snimcima se ni u slučaju B1 ni K1 betona ne uočava uvećana poroznost u tranzitnoj zoni.

Mala poroznost u tranzitnoj zoni se objašnjava pravilnim izborom CAC veziva. Naime, u toku procesa hidratacije koja se odvija u cementnoj pasti nastaju hidrati kao produkti tog procesa. Produkti hidratacije „rastu“ u svim pravcima, međutim u pravcu od cementne paste ka zrnima agregata tranzitna zona se ne popunjava dovoljno efikasno. Stoga, u zoni cementna matrica-agregat je moguća pojava uvećane poroznosti ^[65]. Kod posmatranih betona to nije slučaj, poroznost nije previše izražena. Produkti hidratacije koji se nalaze u tranzitnoj zoni u slučaju primene CAC veziva su kristali kalcijum-hidroksida (CH), koji u obliku rastvora ulaze u sistem pora prelazne oblasti. Kada rastvor postane presićen dolazi do nukleacije i rasta kristala CH ^[65].

Tokom termičke obrade i porasta temperature kristali CH prelaze u jedinjenja kalcijum-aluminata (kalcijum-aluminatne faze CA, C_{12}A_7 , C_2A_6). Smatra se da se produkti hidratacije cementa u procesu kristalizacije rastvora u porama vezuju za površinu zrna agregata. Na visokim temperaturama, iznad 1000 °C, kada je hidraulična veza u potpunosti zamenjena keramičkom, i kada je proces sinterovanja već uveliko započeo, trebalo bi da dođe do promena dimenzija (smanjenje) i oblika (zaobljavanje) pora. Pošto su uzorci betona tretirani do 1500 °C, a vatrostalnost betona je izrazito visoka (poglavlje 7.10) početak denzifikacije betona se ne može jasno uočiti na SEM snimcima.

Aditivi koji su dodati betonima u cilju poboljšanja svojstava, *Litopix* i silika prah, imaju isuviše male dimenzije u odnosu na zrna agregata i cementa, tako da se na SEM snimcima ne mogu videti. Primenjeni aditivi imaju ulogu da, između ostalog, popune nesavršenosti u zoni dodira čestica cementa i agregata i na taj način ojačaju celokupnu strukturu betona. Naročito dodatkom silika praha zrna agregata, koja su prvobitno imala ulogu inertnog punioca, preuzimaju ulogu uključka koji ojačava strukturu materijala. SEM snimci betona sa aditivima: B2, B3, K2 i K3, dati su u Prilogu, ali zbog isuviše malih dimenzija zrna aditiva se ne mogu jasno razlikovati na snimku. Bolja pritisna čvrstoća i manja poroznost

betona B3 i K3 u odnosu na ostale betone iz iste serije govore u prilog teoriji da čestice silika praha svoju ulogu ostvaruju baš u zoni veze matrice i zrna^[16].

EDS analiza uzoraka vatrostralnih betona serije K i B data je u Prilogu.

EDS analizom su određene srednje koncentracije elemenata u izabranim tačkama na površini uzorka. Nije bilo moguće precizno kvantifikovati iz koje komponente potiču identifikovani elementi, ali se iz oblika i teksture komponente vidljive na SEM snimku, kao i iz odnosa prisutnih elemenata moglo pretpostaviti poreklo: zrno ili cementna matrica.

Identifikovano je prisustvo Al, Si, Ca i Fe, pri čemu se njihov procentualni udeo menjao sa porastom temperature, usled odigravanja reakcija i faznih transformacija u toku termičkog tretmana. Fe i Si potiču iz boksita i šamota, Al iz korunda i cementa, a Ca iz cementa. EDS analiza je potvrdila pretpostavku porekla tačaka izabranih na SEM snimcima.

7.15. Ispitivanje faznog sastava vatrostralnih betona

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka.

XRD je kao glavnu kristalnu fazu identifikovao α - Al_2O_3 (korund) u slučaju sva tri uzorka korundnog betona K1, K2 i K3. α - Al_2O_3 vodi poreklo iz agregata - elektrotopljenog korunda i prisutan je na svim temperaturama ispitivanja. Prisutna je i minimalna količina faze β - Al_2O_3 . Na temperaturama 110 i 300 °C je prisutan i gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), koji je proizvod hidratacije aluminijum-oksida iz CAC. Na temperaturama višim od 600 °C hidrati nisu prisutni. Kristalizacija monokalcijum-aluminata ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - CA) i dikalcijum-aluminata ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ - CA_2) počinje na 900 °C i 1000 °C, respektivo. Iz reakcije ovih komponenti nastaje kalcijum-heksa-aluminat ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ - CA_6), tj. hibonit, koji kristališe iznad 1300 °C. Hibonit doprinosi povećanju pritiska čvrstoće na visokim temperaturama.^[65]

Fazni sastav uzoraka vatrostralnih betona K1, K2 i K3 je sličan. U slučaju betona K2 postoje slabi pikovi na 1500 °C, koji se dovode u vezu sa postojanjem AlPO_4 (primenjeni aditiv *Litopix* sadrži fosfate). Meta-fosfat iznad 1300 °C se razlaže na AlPO_4 , što je praćeno izdvajanjem gasovitog P_2O_5 . U slučaju betona K3 postoje mali pikovi za koje se pretpostavlja da odgovaraju nastanku mulita. Mulit kod betona K3 nastaje usled reakcije između silika praha i Al_2O_3 na temperaturama iznad 1300 °C. X-ray difraktogram korundnog betona K1 je prikazan na Slici 63.

Preovlađujuća kristalna faza uzoraka korundnog betona je kound, kao što je to već napomenuto. U svim analiziranim uzorcima postoji difrakcioni maksimum na oko $d = 11,4$ (Å) koji bi mogao da odgovara tobermoritskoj fazi ($\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ali njegovo prisustvo nije u potpunosti potvrđeno. Fazni sastav je zbog jednostavnosti i preglednosti prikazan u Tabeli 41.

Tabela 41. Razvoj mineralnih faza u betonima K1, K2 i K3 tokom termičkog tretmana, određenih pomoću XRD metode

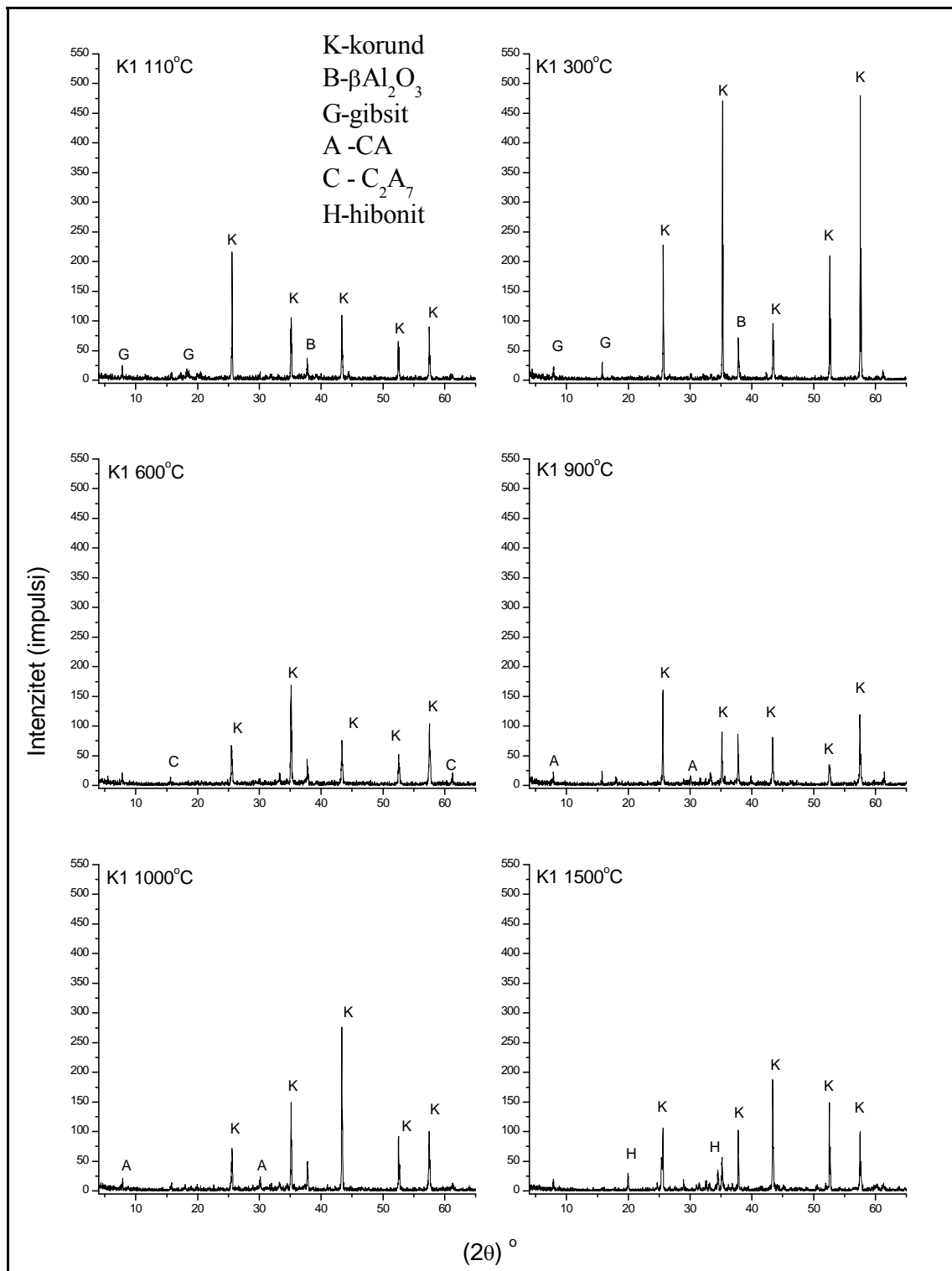
Mineralna faza (u K1, K2 i K3)	Temperatura (°C)					
	110	350	600	900	1000	1500
α -Al ₂ O ₃ -korund	+++	+++	+++	+++	+++	+++
β -Al ₂ O ₃	+	+				
Al(OH) ₃ - gipsit	++	+				
12CaO·7 Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇)			+			
CaO·Al ₂ O ₃ (CA)				++*	+++**	
CaO·2Al ₂ O ₃ (CA ₂) grosit					+	
CaO·6Al ₂ O ₃ (CA ₆) hibonit						+++
fosfat (samo u slučaju K2 betona)						+
mulit (samo u slučaju K3 betona)						+

(+) malo; (++) srednje; (+++) velika količina

* kristalizacija mono-kalcijum aluminata (CA)

** CaO·Al₂O₃ + Al₂O₃ → CaO·2Al₂O₃ (CA₂)

*** CaO·2Al₂O₃ + 4Al₂O₃ →^{1300 °C} CaO·6Al₂O₃ (CA₆)



Slika 63. X-ray difraktogrami betona K1, na temperaturama 110, 300, 600, 900, 1000 i 1500 °C

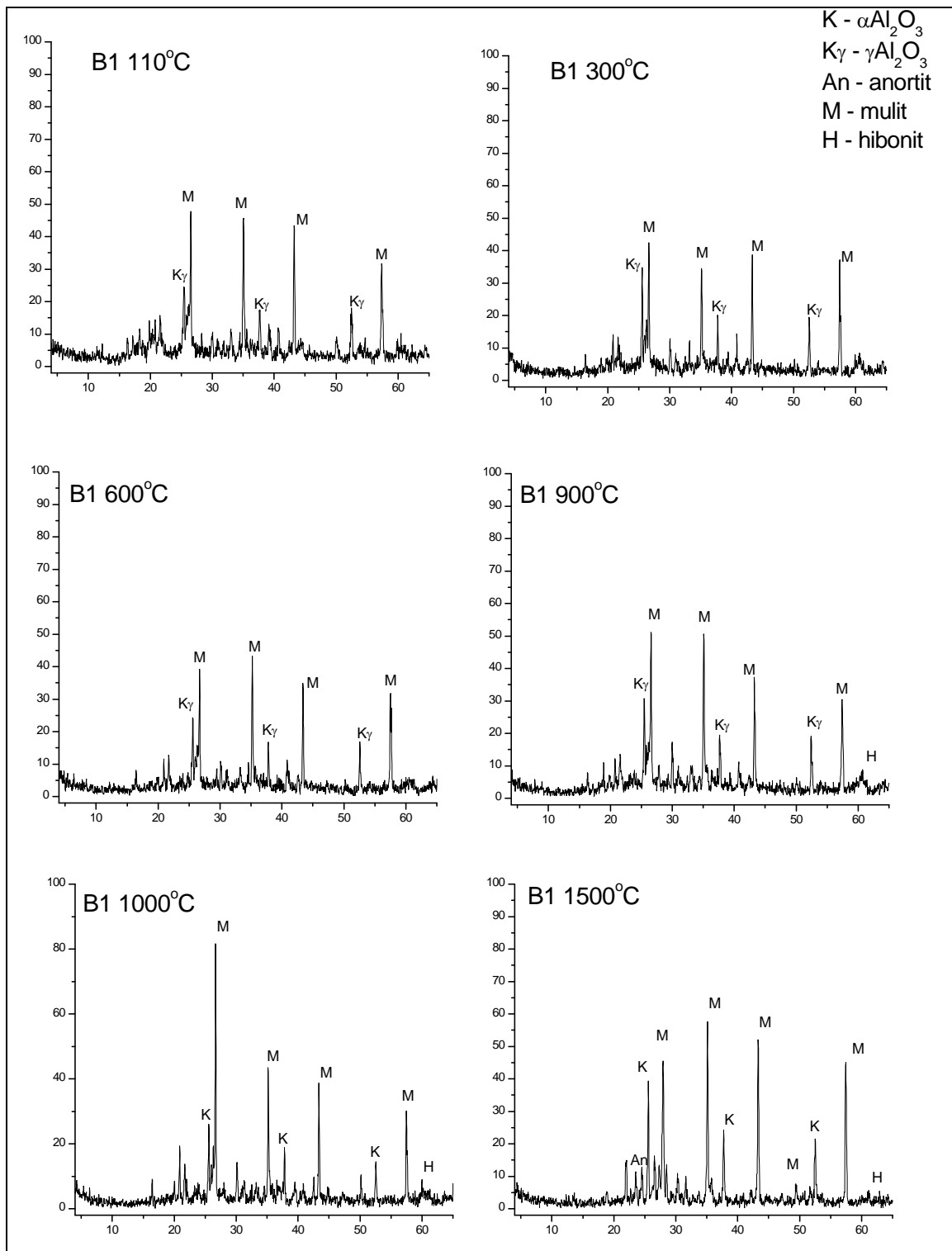
Fazni sastav vatrostalnih betona sa boksitnim agregatom u zavisnosti od temperature sinterovanja dat je u tabeli 42. i na slici 64. Rendgenskom difrakcijom je utvrđeno da su preovlađujuće kristalne faze prisutne u sva tri uzorka betona sa boksitom (B1, B2 i B3): α - Al_2O_3 (na 1000 i 1500 °C), γ - Al_2O_3 (na 110, 300, 600 i 900 °C), mulit, anortit i hibonit. Na nižim temperaturama konstatovano je prisustvo monokalcijum-aluminata ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - (CA)), vairakita i grosita nastalih kristalizacijom osnovnih komponenata prisutnih u visokoaluminatnom cementu u toku procesa dehidratacije i toplotnog tretmana. Na 900 °C iz monokalcijum-aluminata i dikalcijum-aluminata kristališe hibonit. Muilt je u manjoj količini prisutan u uzorcima ispitivanim na skoro svim temperaturama, a vodi poreklo iz šamota i kalcinisanog boksita. Muilt može nastati i reakcijom između SiO_2 i Al_2O_3 na temperaturama iznad 1300 °C. γ - Al_2O_3 je u sastav betona unet sa boksitom. Na temperaturama iznad 1000 °C γ - Al_2O_3 prelazi u α modifikaciju.

Tabela 42. Razvoj mineralnih faza u betonima B1, B2 i B3 tokom termičkog tretmana, određenih pomoću XRD metode

Mineralna faza (u B1, B2 i B3)	Temperatura (°C)					
	110	300	600	900	1000	1500
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)	+++	++				
$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ vairakit	+++	+				
$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) grosit			++			
CaSiO_3 volastonit	+	+				
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ anortit						+
$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ muilt *	+++	+++	+++	+++	+++	+++
SiO_2 kvarc	+	+	+			
$\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) hibonit				+	+	+
γ - Al_2O_3	+	+	+	+		
α - Al_2O_3 -korund					+	++
fosfat (samo u slučaju B2 betona)						+

(+) malo; (++) srednje; (+++) velika količina

* Sadržaj mulita je povećan na temperaturi 1500 °C za slučaj betona B3 usled reagovanja silika praha sa Al_2O_3



Slika 64. X-ray difraktogrami betona B1, na temperaturama 110, 300, 600, 900, 1000 i 1500 °C

Poređenjem XRD analize korundnog betona (Tabela 41.) i boksitnog betona (Tabela 42.) može se zaključiti da je fazni sastav ove dve vrste vatrostalnih betona različit, kao rezultat različitih polaznih komponenata. Beton K1 kao osnovnu fazu prisutnu na svim temperaturama sadrži $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tj. korund, a beton B1 sadrži mulit. Prisutni kalcijum-aluminati vode poreklo iz cementa i menjaju se u toku termičkog tretmana betona. Redgenskom analizom su potvrđeni rezultati EDS-a da Al vodi poreklo iz korunda i delimično cementa, Ca u potpunosti iz cementa, a Si iz boksita i šamota.

U slučaju uzoraka B2 i K2 na 1500 °C javlja se izvesna količina fosfata koji vodi poreklo iz aditiva *Litopix*-a. U slučaju betona K3 i B3 na 1500 °C je registrovan mulit. Kod betona K3 na temperaturama do 1500 °C mulit nije prisutan. U slučaju betona B3 mulit koji je prisutan na temperaturama nižim od 1500 °C vodi poreklo iz polaznih komponenata - boksita i šamota. Na 1500 °C kod B3 se registruje dodatna količina mulita. Muilt koji je prisutan na 1500 °C u uzorcima B3 i K3 je sekundarni mulit. Sekundarni mulit u strukturi posmatranih betona nastaje kao posledica reakcije silicijum-dioksida i aluminijum-oksida usled dodatka silika praha. Identifikovanjem sekundarnog mulita XRD metoda potvrđuje pretpostavku o prisustvu mulitnih igličastih tvorevina koje mikroarmiraju strukturu betona K3 i B3 i na taj način doprinose poboljšanju čvrstoće pri pritisku i smanjenju poroznosti.

8. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Predmet ovog doktorskog rada bilo je istraživanje u cilju dobijanja novih vrsta vatrostalnih betona, kao i unapređenje performansi postojećih, komercijalnih vatrostalnih betona primenom aditiva. Istraživanje se zasnivalo na praćenju mikrostrukturnih promena u vatrostalnim betonima i uticaja koje te promene imaju na svojstva ispitivanih vatrostalnih betona: mehanička, termo-mehanička, fizička, termička, itd. Veza između svojstava vatrostalnih betona i mikrostrukturnih promena ispitivana je pomoću standardnih destruktivnih metoda, metode analize slike *Image Pro Plus*, metode brzine ultrazvuka i metoda za mikrostrukturnu analizu (SEM) i određivanje faznog sastava (XRD).

Projektovane su dve vatrostalno-betonske mešavine: serija K sa sintetičkim vatrostalnim agregatom - elektro-topljenim korundom i serija B sa boksitom kao vatrostalnim agregatom i šamotnim brašnom kao vatrostalnim puniocem. Serija B predstavlja modifikaciju komercijalno dostupnog vatrostalnog betona. U obe serije projektovani sastav i svojstva su modifikovni dodavanjem hemijskog aditiva *Litopix*-a (betoni B2 i K2) i silika praha (betoni B3 i K3). Svi uzorci su podvrgnuti istom termičkom tretmanu na temperatura: 110, 300, 600, 900, 1000, 1300 i 1500 °C.

Prilikom projektovanja betonskih mešavina i određivanja optimalne konzistencije za ugradnju pokazalo se da B3 i K3 imaju najmanje vodo-cementne faktore. Količina vode neophodna za spravljanje betonske mešavine smanjena je dodatkom silika praha. Silika prah je na sobnoj temperaturi omogućio efikasnije „pakovanje“ komponentnih zrna, povećanje gustine betona, a samim tim i manju količinu vode potrebnu za betonsku mešavinu. *Litopix* je u manjoj meri doprineo smanjenju količine vode neophodne za postizanje optimalne konzistencije betona.

Poroznosti vatrostalnih betona B3 i K3 na 20 °C su bile manje od poroznosti betona B1 i B2, odnosno K1 i K2. Isti odnos postoji i između krajnjih vrednosti poroznosti merenih na 1500 °C.

Dodatak silika praha je na 20 °C doprineo „gustom pakovanju“ komponentnih zrna, ali efekat povećanja početne gustine betona ima uticaja i na poroznost na krajnjoj temperaturi ispitivanja. Pored toga, na visokim, radnim temperaturama silika prah je doprineo formiranju mreže igličastih čestica mulita koje su ispunile praznine prisutne među zrnima. Mulit ima ulogu mikro-armature, tj. ojačavanja strukture betona tako da betoni K3 i B3 pokazuju najveće pritisne čvrstoće na 1500 °C u poređenju sa ostalim betonima.

Aditiv *Litopix* nije uticao na promenu poroznosti, iako je doprineo smanjenju vodo-cementnog faktora kod betona B2 i K2. Na sobnoj temperaturi *Litopix* deluje i kao retarder, tj. odlaže proces očvršćavanja, pa su pritisne čvrstoće betona B2 i K2 na sobnoj temperaturi bile najniže u poređenju sa betonima iz pripadajuće serije. Uloga *Litopix*-a je u formiranju „lančastih“ tvorevina i „kompaktiranju“ strukture betona na povišenim temperaturama čime se sprečava pogoršanje mehaničkih svojstava betona. Pretpostavka je da bi beton sa dodatkom *Litopix*-a pokazao bolja svojstva prilikom postupka torkretiranja, nego pri ugradnji betona zbijanjem.

U slučaju korundnih vatrostalnih betona vrednosti poroznosti su za sve tri podvrste betona jako bliske na svim temperaturama ispitivanja, dok se kod boksitnih betona poroznosti

dosta razlikuju. Aditivi su imali veći uticaj na svojstva boksitnih betona upravo zbog prisustva više različitih frakcija agregata i punioca. Kod boksitnih betona postoji više mogućnosti za efikasnije „pakovanje“ i formiranje „kompaktnije“ mikrostrukture nego kod korundnih betona, kod kojih su zrna agregata krupnija, tvrđa i nepravilnijeg oblika i samim tim komplikovanija za „slaganje“. U korundnom betonu je zbog ovakvog oblika zrna verovatno zaostao veći broj zatvorenih pora koje primenjenim metodama nisu mogle biti identifikovane.

Poroznosti betona K i B serije počinju da se smanjuju u maloj meri iznad 1300 °C, što ukazuje na početak sinterovanja.

Primenom *Image Pro Plus* analize i poređenjem rezultata sa standardnom laboratorijskom metodom upijanja vode zaključeno je da je oblik zavisnosti ukupne površine pora na poprečnom preseku uzorka od temperature termičkog tretmana približno podudaran zavisnosti otvorene poroznosti od temperature. Uzimajući u obzir sistemsku grešku koju IPP analiza, kao i svaki računarski program poseduje, a koja se u ovom slučaju odnosi na neuzimanje u obzir veoma malih ili nedovoljno jasnih pora na snimku, IPP se sa zadovoljavajućom tačnošću može primeniti na određivanje karakteristika poroznosti kod vatrostalnih betona.

IPP analiza je pokazala da se srednji prečnik pora počeo smanjivati na temperaturama višim od 1000 °C, što je rezultat započetog procesa sinterovanja. Pored toga, IPP analiza je pokazala da boksitni betoni imaju manji srednji prečnik pora nego korundni betoni, a da B3 i K3 imaju najmanji srednji prečnik u pripadajućoj seriji, što je potvrdilo pretpostavku o uticaju oblika zrna agregata i aditiva na veličinu pora.

Vrednosti čvrstoće pri pritisku B betona, dobijene destruktivnom metodom su od ~ 45 MPa na 20 °C do 16 MPa na 1500 °C, a za K betone od ~ 46 MPa do 21 MPa. Betoni serije B i K su pokazali karakteristično smanjenje pritisne čvrstoće uslovljeno porastom temperature termičke obrade. Na osnovu vrednosti pritisnih čvrstoća na sobnoj temperaturi, betoni B i K se svrstavaju u kategoriju betona sa „normalnom“ pritisnom čvrstoćom (40-50 MPa), dok na temperaturi primene (1500 °C) svi ispitivani betoni imaju čvrstoću koja je zadovoljavajuća sa stanovišta industrijske proizvodnje i primene

Beton K3 je imao značajno veću polaznu pritisnu čvrstoću u odnosu na ostale betone iz obe serije, a razlog je u povoljnoj kombinaciji više faktora: niskog vodo-cementnog faktora, primene agregata visoke tvrdoće, pogodnog granulometrijskog sastava, adekvatno primenjenog CAC veziva, uticaja aditiva silika praha na efikasno „pakovanje“ čestica, male poroznosti, itd. Beton K3 je i na 1500 °C imao najveću pritisnu čvrstoću. Razlog za ovakvo ponašanje betona K3 je primena aditiva silika praha koji na visokim temperaturama reaguje sa aluminijum-oksidiom i gradi mulit.

Na temperaturama iznad 1300 °C pritisna čvrstoća obe serije betona je sporije opadala sa porastom temperature nego na nižim temperaturama. Povećanje čvrstoće kao rezultat procesa sinterovanja, povećanja gustine i smanjenja poroznosti se očekuje na temperaturama iznad 1500 °C.

Čvrstoće pri savijanju B betona su bile u intervalu od ~ 12,9 MPa na 20 °C do 6,1 MPa na temperaturi od 1500 °C, a za K betone od ~ 20,1 MPa do 8 MPa. Savojna čvrstoća, kao i pritisna, opada sa porastom temperature termičkog tretmana. Zavisnosti pritisne i savojne čvrstoće od temperature su iste, pa su i uzroci promena u betonu prilikom savijanja isti kao i u slučaju opterećenja pritiskom.

Rezultati dobijeni primenom metode brzine ultrazvuka pokazali su da se pritisna čvrstoća određena destruktivnom metodom razlikuje od vrednosti računskih pritisnih čvrstoća dobijenih nedestruktivnom metodom i kod K i kod B serije betona. Razlike između ove dve zavisnosti čvrstoća-temperatura koje su određene različitim metodama, ukazuju na činjenicu da MBUZ ne može dovoljno precizno da opiše tok promene pritisne čvrstoće u toku termičkog tretmana. Međutim, MBUZ daje krajnje vrednosti računске pritisne čvrstoće koje

su vrlo bliske realnim vrednostima određenim destruktivnom metodom, tako da se MBUZ, u slučaju određivanja pritiskne čvrstoća može koristiti za približno određivanje vrednosti čvrstoće ili potvrdu rezultata dobijenih destruktivnom metodom.

U slučaju određivanja poroznosti MBUZ može ukazati na odnos veličina poroznosti betona na određenim temperaturama ispitivanja, ali ne može precizno opisati promenu poroznosti u toku termičkog tretmana zato što se ultrazvučni talasi ne mogu ograničiti samo na praćenje poroznosti, već do promene u brzini ultrazvuka dolazi pri nailasku na bilo koji strukturni defekat. To objašnjava i odstupanja u računskim vrednostima čvrstoće pri pritisku od vrednosti dobijenih destruktivnom metodom: brzina ultrazvuka opada ne samo kada je poroznost u uzorku povećana, već i kada u uzorku postoji neka nehomogenost u vidu konglomeracije krupnih agregata, prslina i slično. B3 i K3 imaju najveće brzine longitudinalnih talasa i najmanje poroznosti, što je u skladu sa rezultatima dobijenim metodom "upijanja" vode, ali i sa pretpostavkom da veća poroznost uslovljava manju čvrstoću pri pritisku.

Imajući u vidu nedostatke MBUZ može se zaključiti da ova metoda nije dovoljno pouzdana za praćenje promene pritiskne čvrstoće i poroznosti u laboratorijskim uslovima. Svoju primenu MBUZ nalazi u lociranju oštećenja u konstruktivnim elementima ozida tako što smanjenje brzine ultrazvuka ukazuje na postojanje i poziciju makroprslina.

Korundni betoni imaju veću vatrostalnost od boksitnih betona. Većoj vatrostalnosti K serije betona doprinela je manja količina upotrebljenog cementa i veća vatrostalnost upotrebljenog agregata. Dodatak silika praha je kod B betona doprineo povećanju vatrostalnosti zbog formiranja mulita, ali silika prah ne doprinosi povećanju vatrostalnosti korundnih betona. Temperature početka (T_a) i kraja deformacije (T_e) su više za betone sa korundom nego za betone sa boksitom. Veća poroznost betonskog uzorka odgovara manjoj vrednosti temperatura T_a i T_e . Ispitivanjem skupljanja betona K i B pomoću termomikroskopa je pokazano da na temperaturama do 1450 °C nema bitnih promena u dimenzijama uzoraka. Sama ta činjenica ima značaja za primenu betona, jer malo skupljanje pri zagrevanju ukazuje na mogućnost primene ovih betona na visokim temperaturama (>1400 °C), što potvrđuje rezultate ispitivanja T_a i T_e .

Ispitivanjem *creep*-a zaključeno je da je linearna deformacija pri tečenju uzoraka K serije na 1200, 1300 i 1400 °C veća od deformacije uzoraka B serije. Krupnije pore prisutne kod K betona su razlog veće deformacije pod pritiskom. Deformacija pri tečenju pod pritiskom se povećavala sa temperaturaturom tako da su na dijagramu tečenja uočene dve faze: primarni i sekundarni *creep*. Prelaz primarnog *creep*-a u sekundarni na 1200 °C za betone K1 i B1 je nastupio posle 5 časova, na 1300 °C posle 10 časova i na 1400 °C posle 15 časova. Početak tercijarnog *creep*-a nije zabeležen, što se može protumačiti kao potvrda postojanja procesa sinterovanja. Naime, pretpostavka je da je proces sinterovanja "produžio" trajanje sekundarne faze *creep*-a, postojanje plastične deformacije u materijalu i odložio početak tercijarne faze *creep*-a i lom materijala. Energija aktivacije sinterovanja je veća za korundni beton. Utvrđeni su sledeći mehanizmi procesa sinterovanja: kod betona B na 1200 °C površinska difuzija, na 1300 °C difuzija duž granice zrna, a na 1400 °C plastično viskozni tok, dok je kod betona K na 1200 i 1300 °C površinska difuzija, a na 1400 °C difuzija duž granice zrna.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uzorcima vatrostalnih betona B i K uočena su zrna agregata različite veličine i oblika, cementna matrica, tranzitna zona i pore. Zrna korundnog agregata su vidno krupnija od zrna boksita i imaju oštrije ivice i nepravilniji oblik. Na snimcima B betona su uočene i sitne frakcije zrna punioca. Pore kod korundnih betona su krupnije nego kod boksitnih, čime su potvrđeni rezultati *Image Pro Plus* analize. Poroznost prisutna u tranzitnoj zoni nije izražena, što doprinosi dobrim mehaničkim svojstvima betona K i B. Mala poroznost u tranzitnoj zoni se objašnjava pravilnim izborom

veziva, jer proizvodi hidratacije kalcijum-aluminatnog cementa ispunjavaju pore u tranzitnoj zoni. Smatra se da se produkti hidratacije cementa u procesu kristalizacije rastvora u porama vezuju za površinu zrna agregata. Aditivi koji su dodati betonima u cilji poboljšanja svojstava imaju isuviše male dimenzije u odnosu na zrna agregata i cementa, tako da se na SEM snimcima nisu mogli videti.

Na visokim temperaturama, iznad 1000 °C, kada hidraulična veza više ne postoji i kada je proces sinterovanja započeo, trebalo bi da dođe do promena dimenzija (smanjenje) i oblika (zaobljavanje) pora. Pošto su uzorci betona tretirani do 1500 °C, a vatrostalnost betona je veća, početak denzifikacije betona nije mogao da se jasno uoči na SEM snimcima. EDS analizom su identifikovani Fe i Si koji potiču iz boksita i šamota, Al iz korunda i cementa, a Ca iz cementa. EDS analiza je potvrdila pretpostavku porekla tačaka izabranih na SEM snimcima.

XRD analizom je zaključeno da betoni K kao osnovnu fazu prisutnu na svim temperaturama sadrži α -Al₂O₃, tj. korund, a betoni B mulit. Prisutni kalcijum-aluminati vode poreklo iz cementa i menjaju se u toku termičkog tretmana betona. Redgenskom analizom su potvrđeni rezultati EDS-a da Al vodi poreklo iz korunda i delimično cementa, Ca u potpunosti iz cementa, a Si iz boksita i šamota.

Na osnovu navedenih rezultata zaključeno je da betoni serije K imaju veće krajnje pritisne i savojne čvrstoće, manju poroznost, višu vatrostalnost, veće *T_a* i *T_e* nego betoni B. Kod K betona prisutna je zatvorena poroznost i krupnije pore. Betoni K imaju nešto veću deformaciju pri tečenju od betona serije B. S obzirom da obe serije betona imaju zadovoljavajuće performanse sa stanovišta primene u metaluršim agregatima, zaključak je da betoni serije K imaju bolja svojstva i da je njihova primena isplativija. Najbolje karakteristike u pripadajućim serijama pokazuju betoni B3 i K3, što znači da su svojstva betona unapređena dodavanjem silika praha.

9. ZAKLJUČAK

Ispitano je šest vrsta vatrostralnih betona. Rezultati ispitivanja su pokazali da i komercijalni (B) i eksperimentalni (K) betoni svojim svojstvima i performansama zadovoljavaju zahteve industrijske primene i ugradnje u konstruktivne elemente metalurških agregata. K betoni imaju bolja svojstva od B betona. Svojstva komercijalno dostupnih B betona su poboljšana primenom aditiva *Litopix*-a i silika praha.

Dodatak silika praha je uticao na smanjenje vodo-cementnog faktora, omogućio je efikasnije pakovanje komponentnih čestica na sobnoj temperaturi i formiranje mulita na temperaturi primene 1500 °C. Silika prah je doprineo smanjenju poroznosti, povećanju pritisne i savojne čvrstoće za obe serije betona i povećanju vatrostralnosti i vatrostralnosti pod pritiskom (T_a i T_e) kod B betona.

Dodatak *Litopix*-a je formiranjem "lančastih" tvorevina omogućio stabilizaciju strukture betona nakon prestanka delovanja hidraulične veze, što je sprečilo pogoršanje mehaničkih svojstava betona i značajno povećanje poroznosti.

Najbolja termo-mehanička, mehanička i termička svojstva od svih ispitivanih betona ima beton K3, što pokazuje da silika prah ima veći pozitivan uticaj na svojstva betona od hemijskog aditiva *Litopix*-a.

Potvrđeno je da su svojstva vatrostralnih betona direktno određena karakteristikama mikrostrukture. Pritisna i savojna čvrstoća su zavisne od poroznosti, veličine pora, vodo-cementnog faktora, zapreminske mase, čvrstoće agregata, poroznosti u tranzitnoj zoni cementna matrica - agregat, prisustva zatvorenih pora, oblika zrna agregata, mineraloškog sastava komponenata i faza koje se javljaju u toku termičkog tretmana. Vatrostalnost i vatrostalnost pod pritiskom su takođe funkcija poroznosti, zatim hemijskog sastava komponenata i količine i vrste upotrebljenog veziva. Tečenje je funkcija poroznosti i vatrostralnosti komponenata.

Na temperaturama iznad 1300 °C poroznost se u maloj meri smanjuje, a mehaničke karakteristike se poboljšavaju, na osnovu čega je zaključeno da je u ispitivanim vatrostralnim betonima došlo do sinterovanja.

Sekundarna faza *creep*-a se pokazala kao uspešna aproksimacija izoternskog procesa sinterovanja pod pritiskom. Na osnovu rezultata koji su dobijeni ispitivanjem *creep*-a određeni su parametri sinterovanja: brzina sinterovanja, energija aktivacije i mehanizmi sinterovanja na 1200, 1300 i 1400 °C.

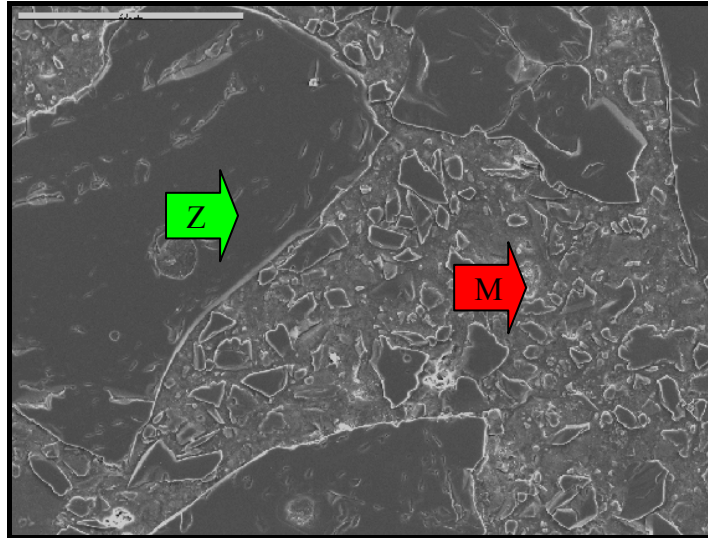
Metoda brzine ultrazvuka se nije pokazala uspešnom u opisivanju promene poroznosti i pritisne čvrstoće sa temperaturom, ali je zaključeno da se ova metoda može koristiti pri proveru rezultata dobijenih destruktivnim metodama i pri lociranju oštećenja u betonu *in-situ*.

Primena metode za analizu mikrostrukture (SEM) i za metoda za određivanje hemijskog i faznog sastava (EDS i XRD) je potvrdila pretpostavke vezane za uticaj mikrostrukture na svojstva vatrostralnih betona: oblik zrna, veličinu pora, prisustvo pora u tranzitnoj zoni, prisustvo mulita na visokim temperaturama, itd.

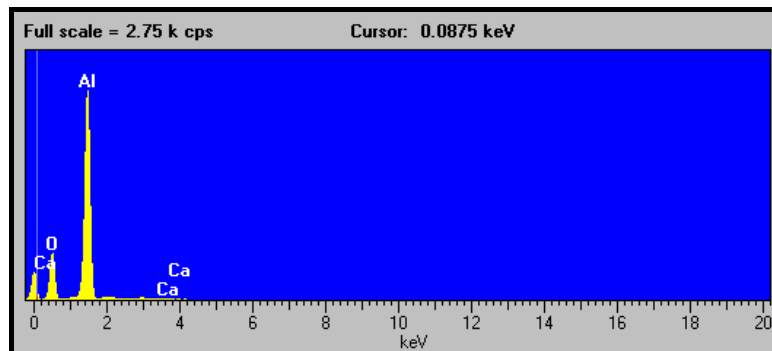
Image Pro Plus metoda za analizu slike potvrdila je rezultate dobijene standardom laboratorijskom metodom ispitivanja poroznosti, pa se ova metoda može primenjivati u proučavanju mikrostrukture vatrostralnih betona.

10. PRILOG

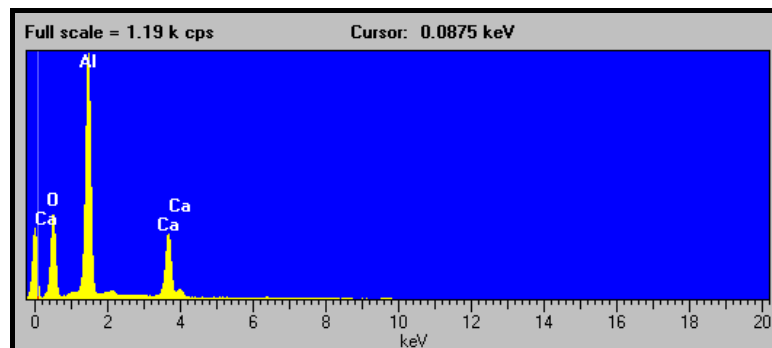
10.1. SEM snimci i EDS analiza betona K2, K3, B2 i B3 termički tretiranih na 110, 1000 i 1500 °C



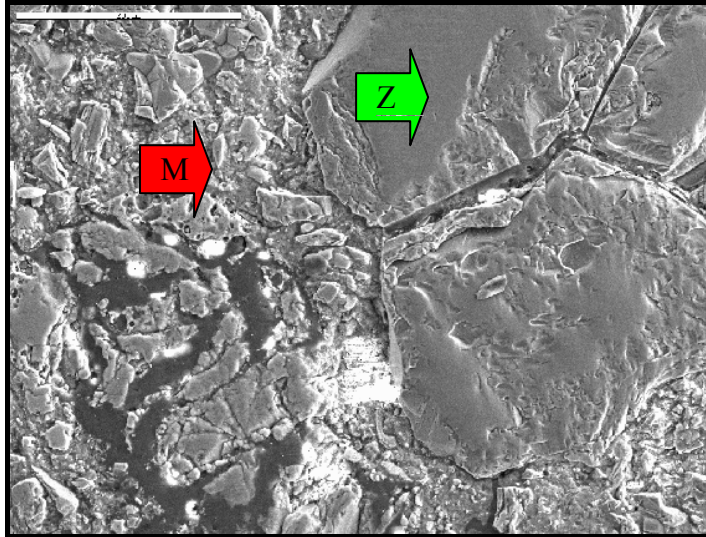
Slika 65. SEM betona K2 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200µm)



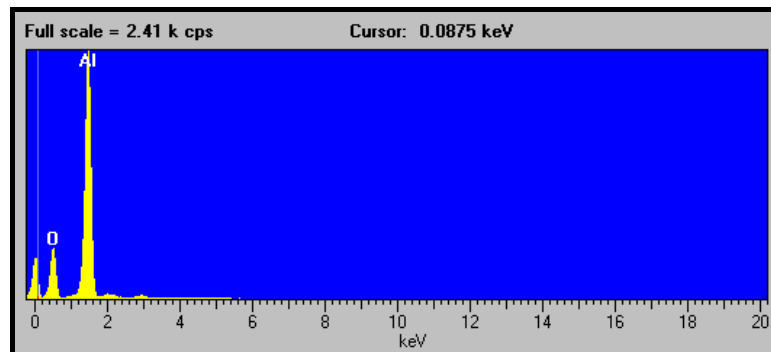
Slika 66. EDS analiza na zrnju (Z) (K2, 110 °C)



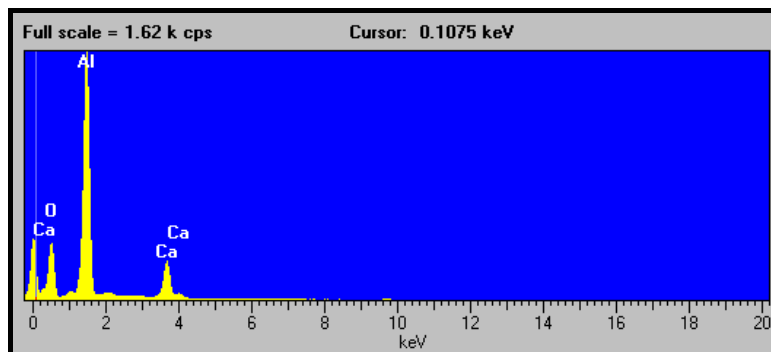
Slika 67. EDS analiza na matrici (M) (K2, 110 °C)



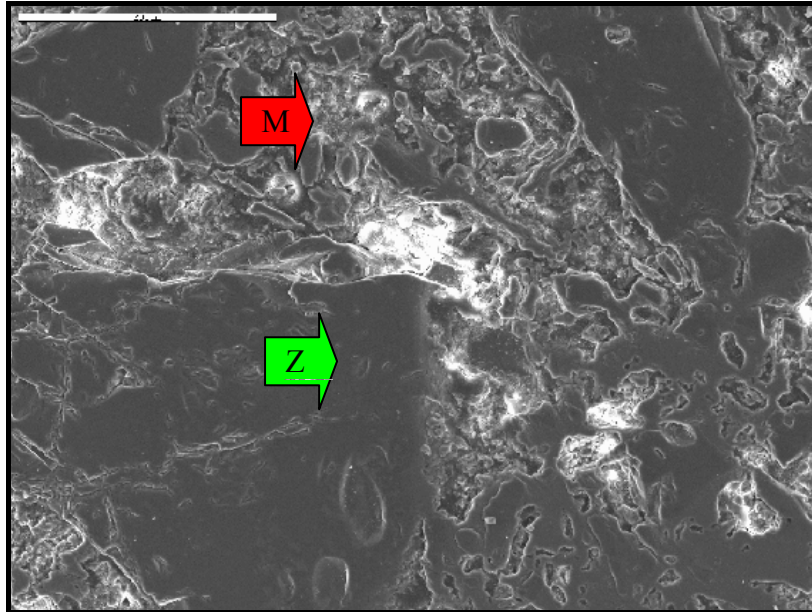
Slika 68. SEM betona K2 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200μm)



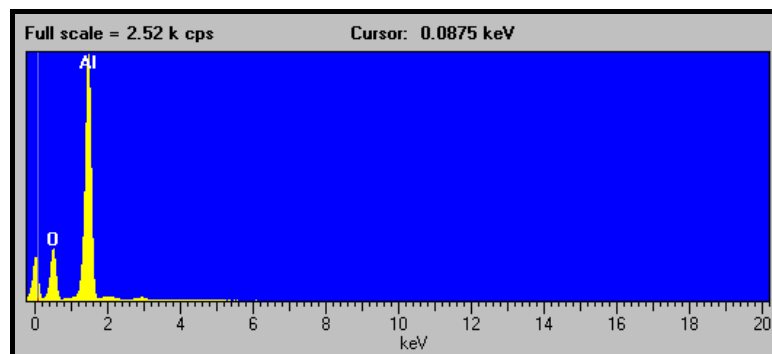
Slika 69. EDS analiza na zrnju (K2, 1000 °C)



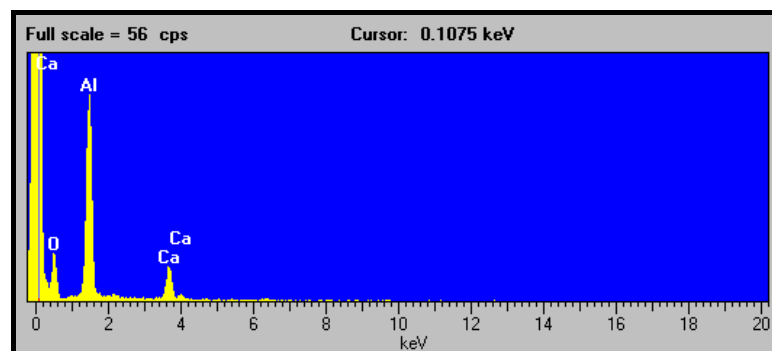
Slika 70. EDS analiza na zrnju (K2, 1000 °C)



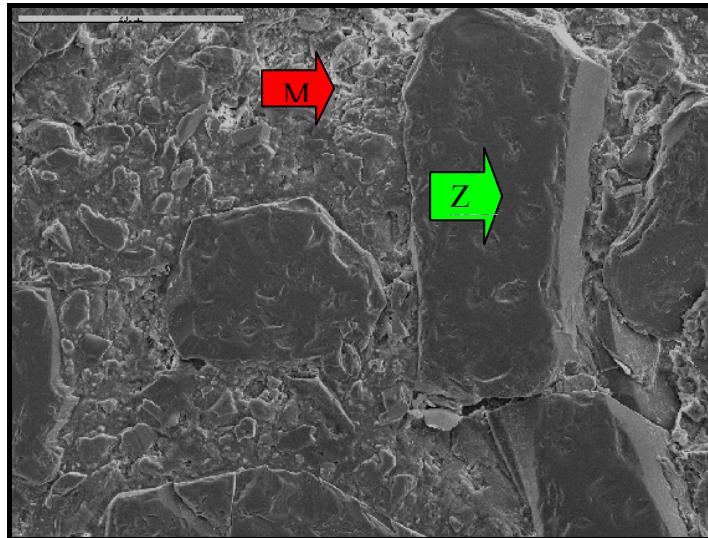
Slika 71. SEM betona K2 termički tretiranog na 1500 °C (bar = 200μm)



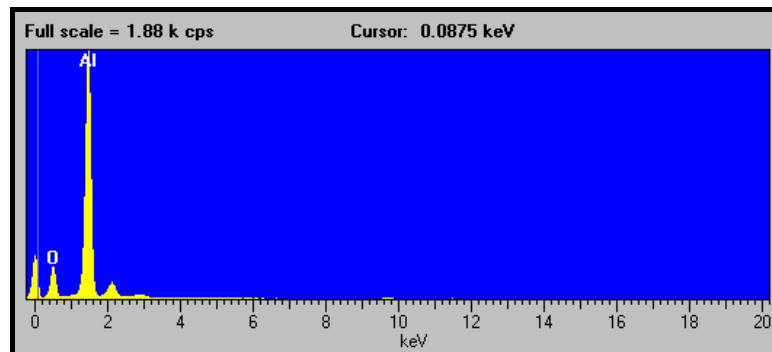
Slika 72. EDS analiza na zrnu (K2, 1500 °C)



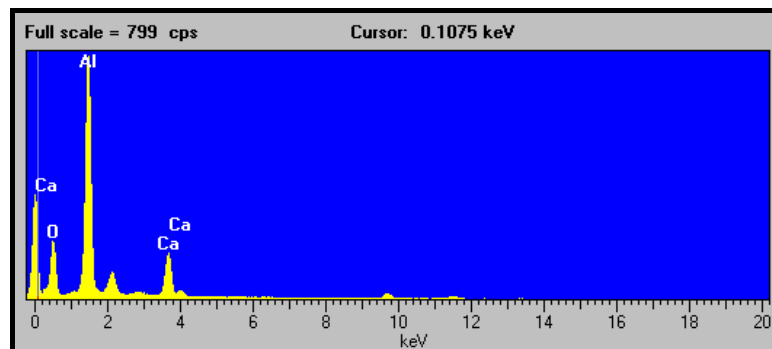
Slika 73. EDS analiza na matrici (K2, 1500 °C)



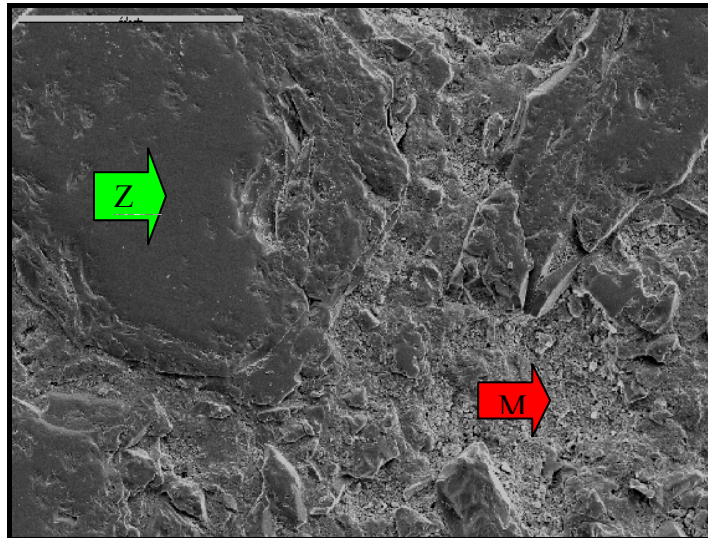
Slika 74. SEM betona K3 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200μm)



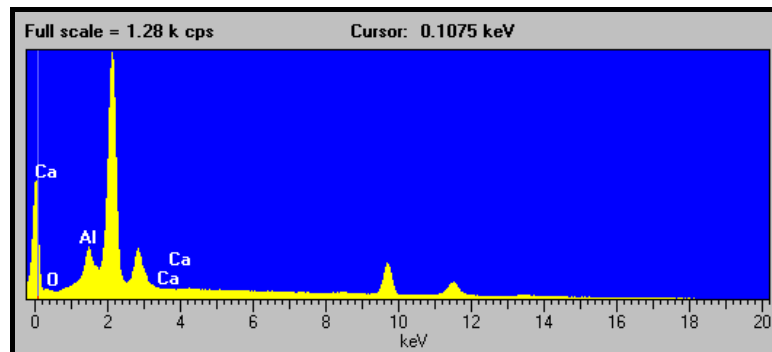
Slika 75. EDS analiza na zrnju (K3, 110 °C)



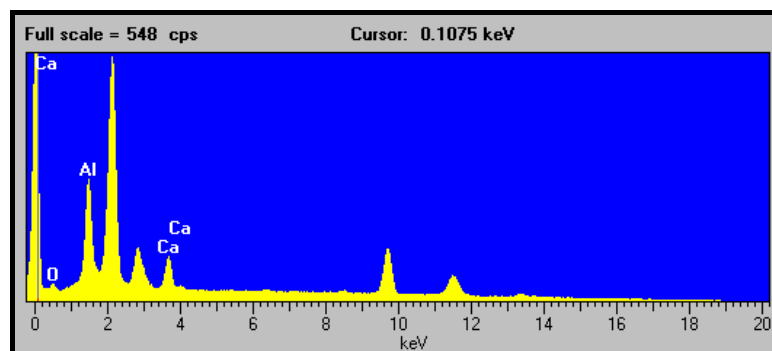
Slika 76. EDS analiza na matrici (K3, 110 °C)



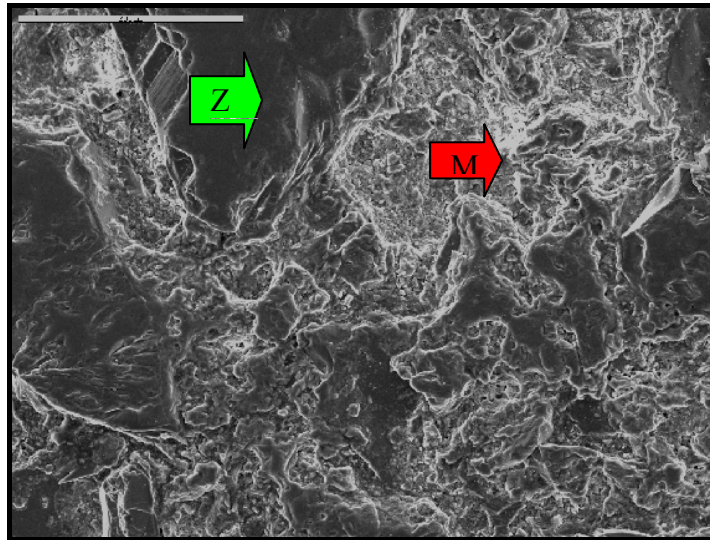
Slika 77. SEM betona K3 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200μm)



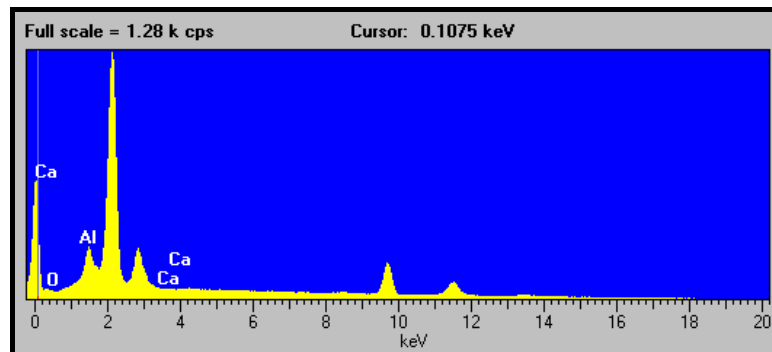
Slika 78. EDS analiza na zrnju (K3, 1000 °C)



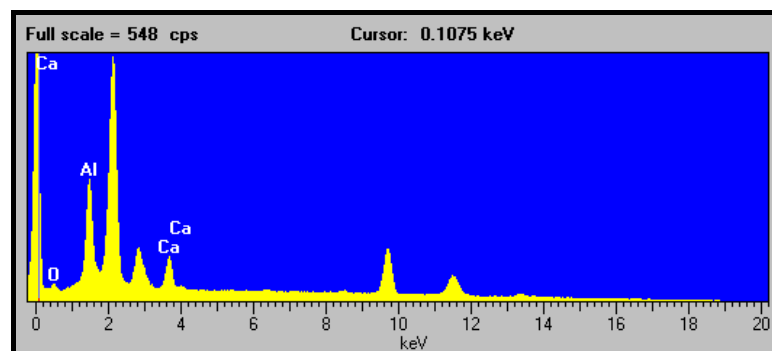
Slika 79. EDS analiza na matrici (K3, 1000 °C)



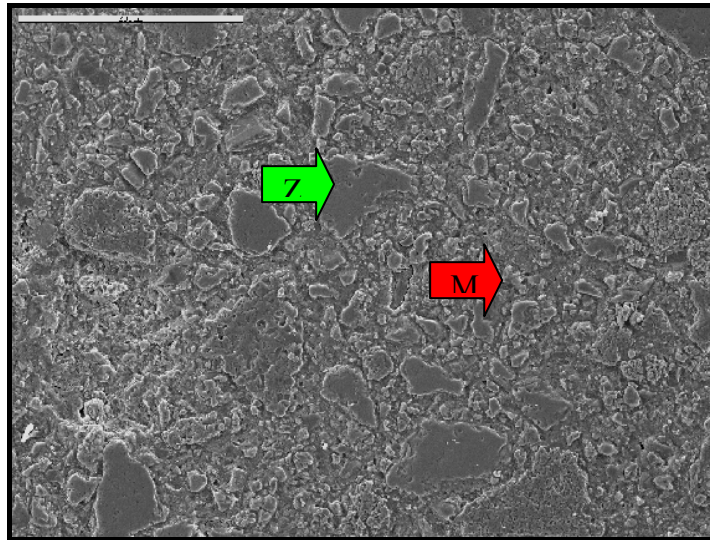
Slika 80. SEM betona K3 termički tretiranog na 15000 °C (bar = 200μm)



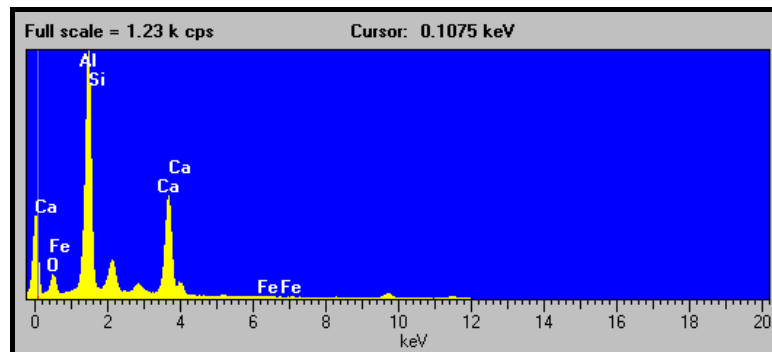
Slika 81. EDS analiza na zrnju (K3, 1500 °C)



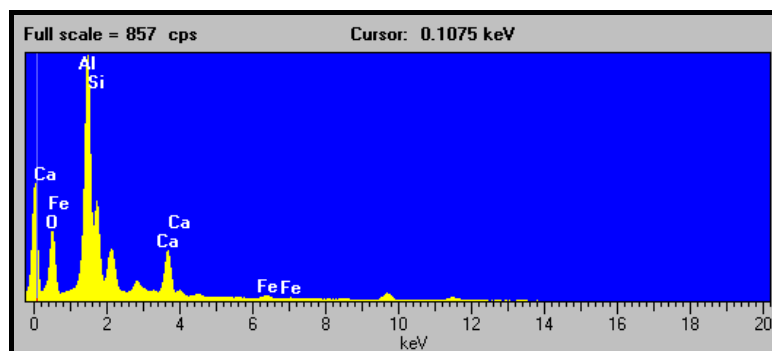
Slika 82. EDS analiza na matrici (K3, 1500 °C)



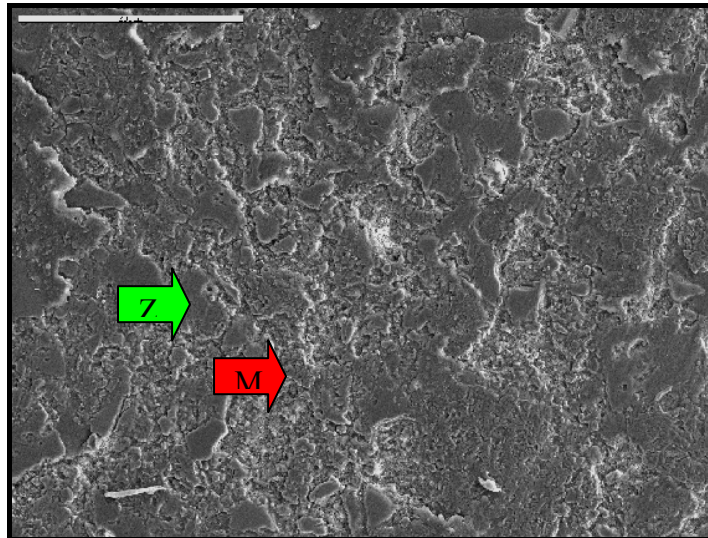
Slika 83. SEM betona B2 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200μm)



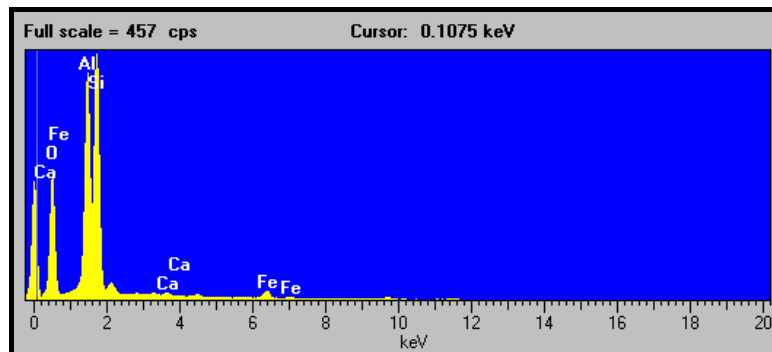
Slika 84. EDS analiza na zrnju (Z) (B2, 110 °C)



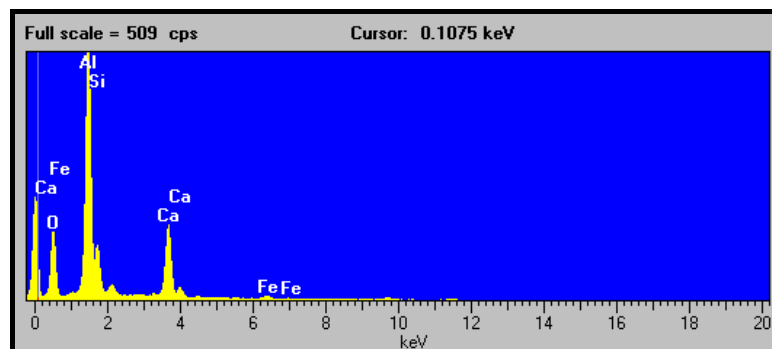
Slika 85. EDS analiza na matrici (M) (B2, 110 °C)



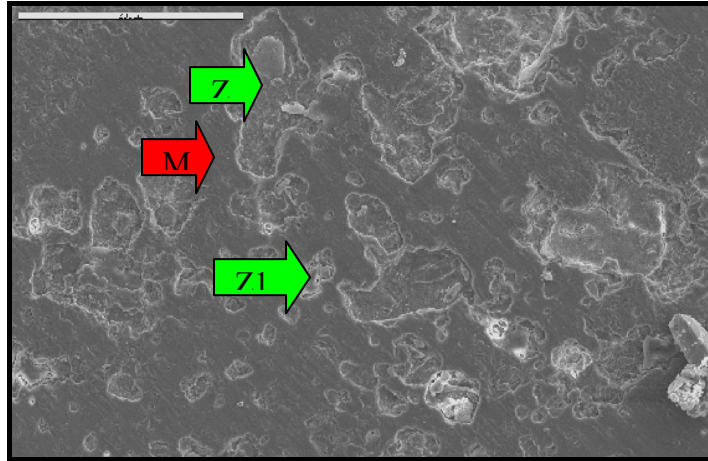
Slika 86. SEM betona B2 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200μm)



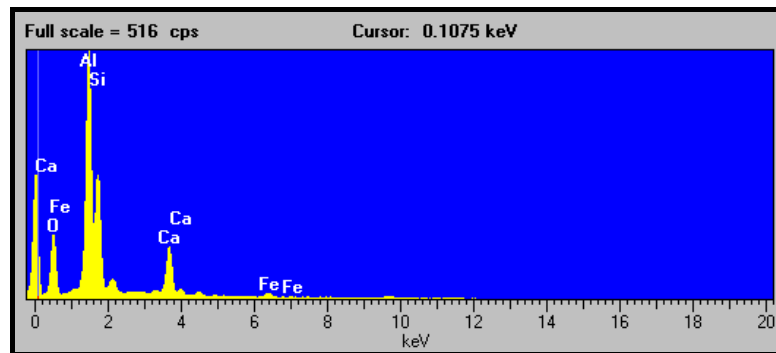
Slika 87. EDS analiza na zrnu (Z) (B2, 1000 °C)



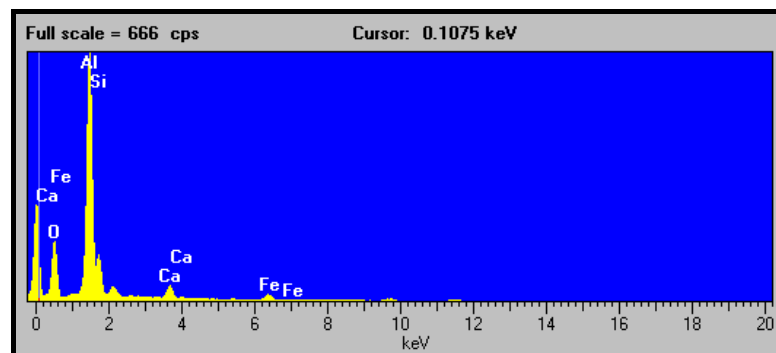
Slika 88. EDS analiza na matrici (M) (B2, 1000 °C)



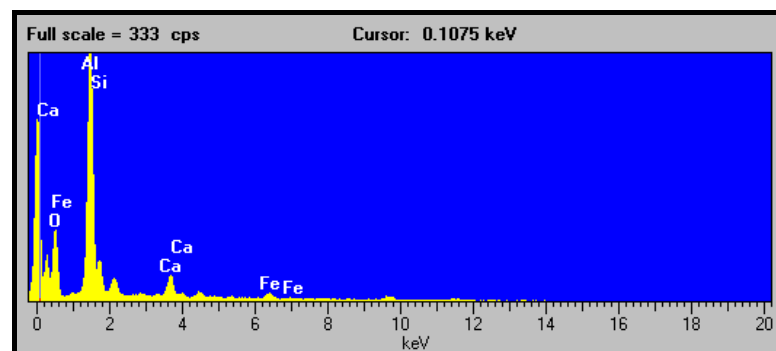
Slika 89. SEM betona B2 termički tretiranog na 1500 °C (bar = 200µm)



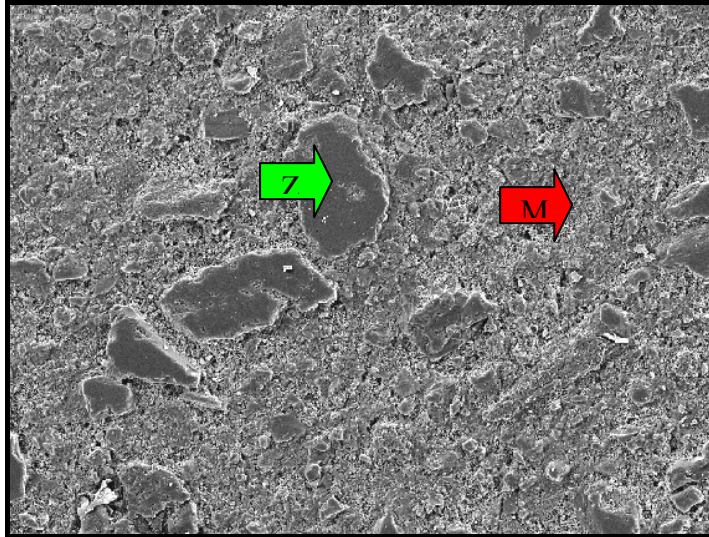
Slika 90. EDS analiza na matrici (M) (B2, 1500 °C)



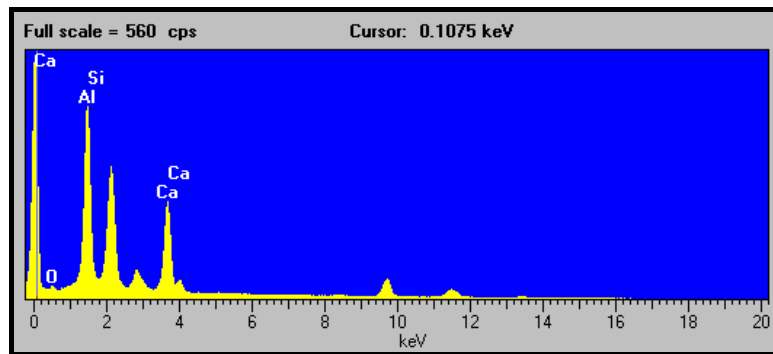
Slika 91. EDS analiza na zrnu (Z) (B2, 1500 °C)



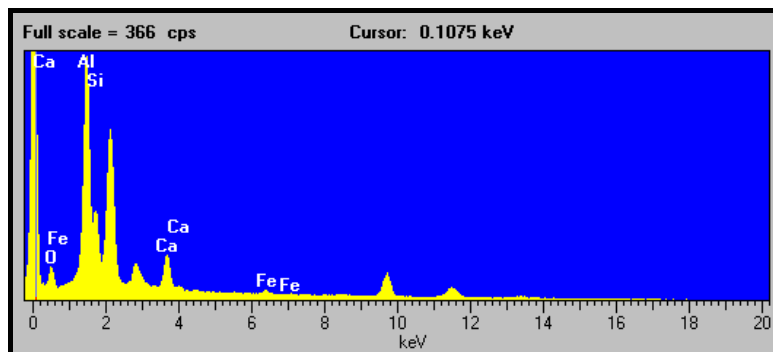
Slika 92. EDS analiza na zrnu (Z1) (B2, 1500 °C)



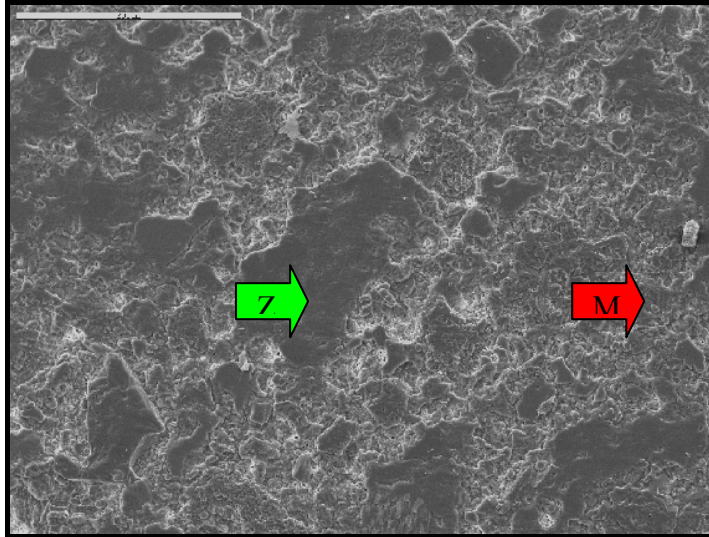
Slika 93. SEM betona B3 termički tretiranog na 110 °C (bar = 200 μ m)



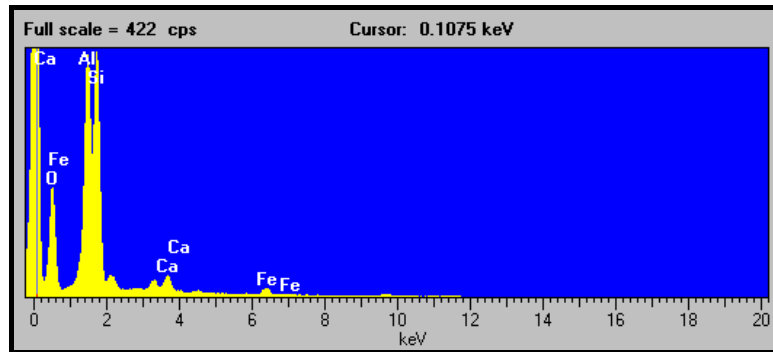
Slika 94. EDS analiza na zrnju (Z) (B3, 110 °C)



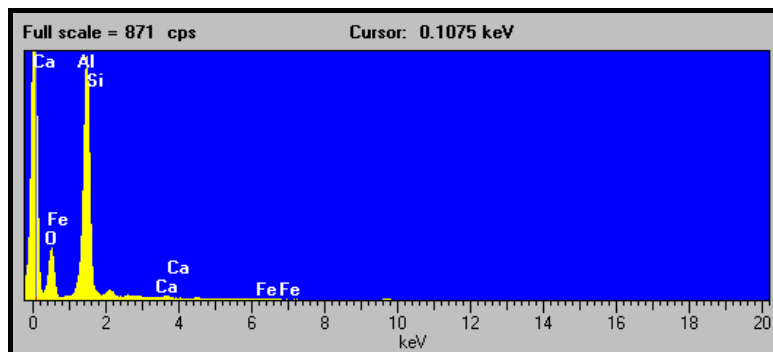
Slika 95. EDS analiza na matrici (M) (B3, 110 °C)



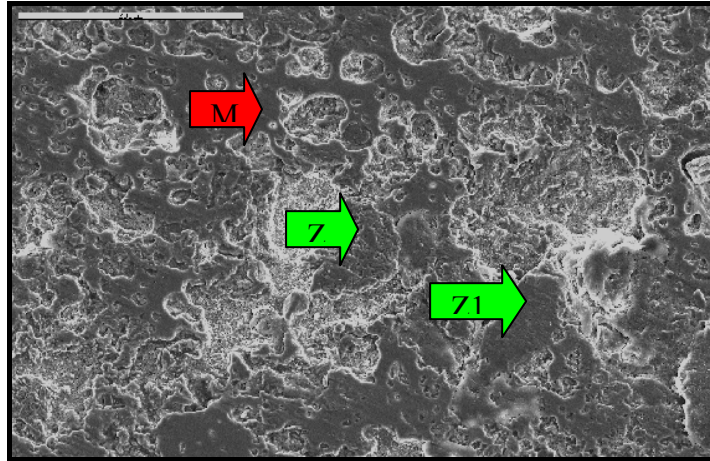
Slika 96. SEM betona B3 termički tretiranog na 1000 °C (bar = 200µm)



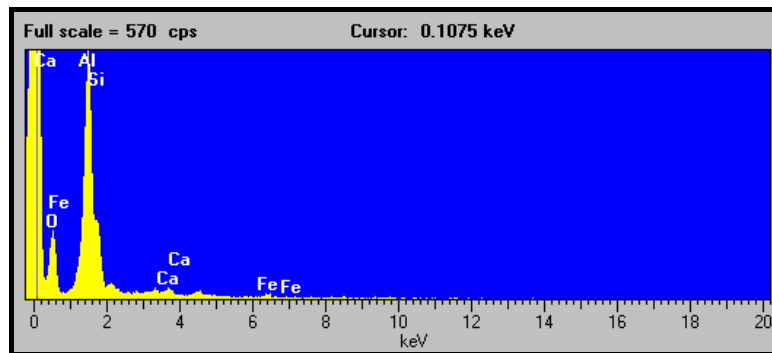
Slika 97. EDS analiza na zrnu (Z) (B3, 1000 °C)



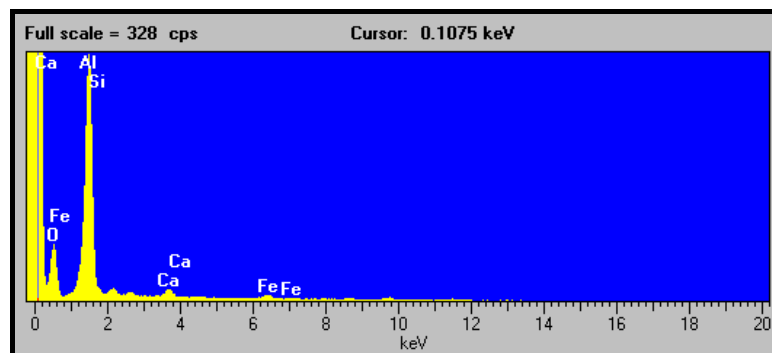
Slika 98. EDS analiza na matrici (M) (B3, 1000 °C)



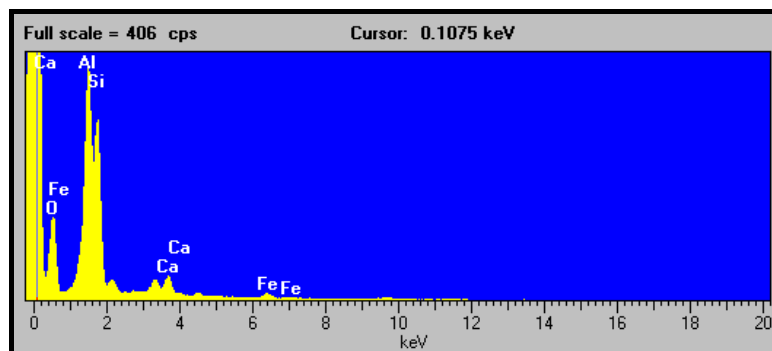
Slika 99. SEM betona B3 termički tretiranog na 1500 °C (bar = 200µm)



Slika 100. EDS analiza na zrnju (Z1) (B3, 1500 °C)



Slika 101. EDS analiza na zrnju (Z) (B3, 1500 °C)



Slika 102. EDS analiza na matrici (M) (B3, 1500 °C)

10.2 EDS analiza betona K i B termički tretiranih na 110, 1000 i 1500 °C

Tabela 41. Rezultati EDS analize na uzorcima korundnog betona

Uzorak/Temperatura:	Mesto ispitivanja:	Element:	Udeo (%)
K1, 110 °C	Z	Al	52,93
		O	47,07
	M	Al	54,10
		Ca	38,65
K1, 1000 °C	Z	O	7,25
		Al	96,80
		Ca	0,61
	M	O	2,50
		Al	52,06
		Ca	42,90
K1, 1500 °C	Z	O	5,04
		Al	99,99
		Ca	0,01
	M	Al	63,26
		Ca	30,63
		O	6,11
K2, 110 °C	Z	Al	90,82
		Ca	0,05
		O	9,13
	M	Al	67,61
		Ca	28,64
		O	3,75
K2, 1000 °C	Z	Al	96,25
		O	3,75
	M	Al	72,52
		Ca	22,16
		O	5,32
K2, 1500 °C	Z	Al	92,26
		O	7,74
	M	Al	72,0
		Ca	24,0
		O	4,0
K3, 110 °C	Z	Al	97,0
		O	3,0
	M	Al	70,0
		Ca	25,37
		O	4,63
K3, 1000 °C	Z	Al	87,00
		O	6,41
		Ca	6,59
	M	Al	58,0
		O	5,83
		Ca	36,17
K3, 1500 °C	Z	Al	82,21
		O	2,65
		Ca	1,14
	M	Al	71,0
		O	4,88
		Ca	24,12

Tabela 42. Rezultati EDS analize na uzorcima boksitnog betona

Uzorak/Temperatura:	Mesto ispitivanja:	Element:	Udeo (%)
B1, 110 °C	Z1	Al	0,45
		Si	98,67
		Ca	0,23
		Fe	0,65
	M	Al	41,11
		Si	44,64
		Ca	9,08
		Fe	5,18
	Z	Al	77,71
		Si	19,69
		Ca	0,77
		Fe	1,82
B1, 1000 °C	Z	Al	32,25
		Si	60,04
		Ca	3,45
		Fe	4,26
	M	Al	39,47
		Si	43,14
		Ca	13,76
		Fe	3,63
B1, 1500 °C	M	Al	68,83
		Si	21,98
		Ca	6,82
		Fe	2,37
	Z	Al	47,49
		Si	37,79
		Ca	5,27
		Fe	9,46
B2, 110 °C	Z	Al	55,97
		Si	5,69
		Ca	38,16
		Fe	0,18
	M	Al	46,77
		Si	33,10
		Ca	17,65
		Fe	2,48
B2, 1000 °C	Z	Al	33,00
		Si	60,14
		Ca	1,23
		Fe	5,63
	M	Al	51,68
		Si	19,33
		Ca	26,51
		Fe	2,47
B2, 1500 °C	M	Al	42,88
		Si	36,69
		Ca	3,52
		Fe	16,91

B2, 1500 °C	Z	Al	62,87
		Si	24,51
		Ca	6,26
		Fe	6,36
	Z1	Al	62,94
		Si	21,58
		Ca	10,18
		Fe	5,30
B3, 110 °C	Z	Al	51,01
		Si	7,09
		Ca	41,58
		Fe	0,33
	M	Al	49,03
		Si	32,86
		Ca	14,65
		Fe	3,47
B3, 1000 °C	Z	Al	34,60
		Si	55,36
		Ca	5,36
		Fe	4,68
	M	Al	86,01
		Si	10,54
		Ca	2,09
		Fe	1,36
B3, 1500 °C	Z1	Al	60,91
		Si	31,70
		Ca	4,39
		Fe	3,00
	Z	Al	80,62
		Si	8,80
		Ca	5,42
		Fe	5,17
	M	Al	38,60
		Si	50,01
		Ca	7,60
		Fe	3,79

11. OZNAKE VELIČINA UPOTREBLJENIH U DISERTACIJI

IPP - Image Pro Plus metoda
MBUZ - Metoda brzine ultrazvuka
 q - količina toplote
 $f_{k,28}$ - laboratorijska vrednost čvrstoće pri pritisku
 MB_{proj} - projekovana marka betona
 k_{km} - parametar koji zavisi od projektovane konzistencije mešavine
 m - masa
 D - prečnik
 k_{km} - parametar konzistencije mešavine
 v - brzina
 v_s - brzina *creep*-a
 v - oznaka za vodu
 a - oznaka za agregat
 c - oznaka za cement
 p - oznaka za pore
 γ - zapreminska masa
 V - zapremina
 A - površina
 L - dimenzija
 K_d - koeficijent difuzije
 K^* - koeficijent samodifuzije
 E_p - površinska energija
 V_{pr} - zapremina atomske praznine
 t - vreme
 k - Bolcmanova konstanta
 C - koncentracija praznina
 G - modul istezanja
 T - temperatura
 T_a - temperatura početka deformacije pri statičkom opterećenju od 0,2 MPa
 T_e - temperatura kraja deformacije
 J - fluks praznina
 n - koeficijent mehanizma procesa sinterovanja
 E_a - energija aktivacije
 ρ - gustina
 K_s - konstanta brzine sinterovanja
 P - poroznost
 U - upijanje vode
 Q_g - količina gasa
 p - pritisak
 N - broj pora
 η - dinamička viskoznost gasa
 R - gasna konstanta
 S_p - specifična površina
 S_v - unutrašnja specifična površina
 F - sila
 σ - napon
 σ_p - čvrstoća pri pritisku

σ_s – čvrstoća pri savijanju
 σ_i - čvrstoća pri istezanju
 E_{dyn} – modul elastičnosti
 ε – relativna deformacija
W- otporni momenat za dati presek
M - moment savijanja
K - krtost
 μ_{dyn} – Poasonov koeficijent
R – gasna konstanta
 α - linearni koeficijent termičkog širenja
 β - zapreminski koeficijent termičkog širenja
 λ – koeficijent toplotne provodljivosti
A - ukupno propuštanje toplote
HM - hidraulični modul
w - vodocementni faktor
 D_{max} - maksimalan prečnik pora
 D_{min} - minimalan prečnik pora
 D_{sr} - srednji prečnik pora
R - sferičnost pora
f – frekvencija
Z - zamor materijala

12. LITERATURA

1. T. Volkov – Husović, Vatrostalni materijali – svojstva i primena, Beograd, TMF, 2004.
2. S. Drljević, Teoretske i tehnološke osnove proizvodnje vatrostalnog materijala, Zenica, Fakultet za metalurgiju i materijale, 1999.
3. Z. Bazant, M.F. Kaplan, Concrete at High Temperatures, Material Properties and Mathematical Models, Concrete Design and Construction Series, Longmann Group, London, UK, 1996.
4. M. Muravljev, Građevinski materijali, Građevinski fakultet - Grosknjiga, Beograd, 1998.
5. D. Jevtić, Dodatci betonu, Građevinski kalendar 1983, Savez građevinskih inženjera, Beograd, 1983.
6. D. Jevtić, Svojstva svežeg i očvrslog betona u funkciji termohigrometrijskih parametara sredine, Monografija, Građevinski fakultet, Beograd, 1996.
7. M. Muravljev, Specijalni betoni i malteri – Monografija, Građevinski fakultet, Beograd, 1999.
8. M. Muravljev, D. Jevtić, Građevinski materijali 2, Građevinski fakultet, Beograd, 1999.
9. M. Muravljev, Osnovi teorije i tehnologije betona, Građevinska knjiga, Beograd, 1991.
10. S. Banerjee, Monolithic Refractories, The American Ceramic Society, OH, USA, 1999.
11. M. Tecilazić – Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Beograd, TMF, 1990, ISBN 86-7401-065-2.
12. Momčilo M. Ristić, Principi nauke o materijalima, SANU, Beograd, 1992, ISBN 86-7025-175-2.
13. T. Volkov – Husović, Ispitivanja vatrostalnih materijala, TMF, Beograd, 2004, ISBN 86-7401-188-8.
14. S. Mukhopadhyay, S. Sen, T. Maiti, M. Mukherjee, R. N. Nandy, B.K. Sinhamahapatra, In situ spinel bonded refractory castables in relation to co-precipitation and sol-gel derivated spinel forming agents, *Ceramics International* 29 (2003), 857 – 868.
15. S. Mukhopadhyay, P.K. Das Poddar, Effect of performed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castables, *Ceramics International* 30 (2004) 369-380.
16. S. Kumar, S.K. Das. P.K. Das Poddar, Thermo-mechanical behavior of low cement castables derived from mullite aggregates synthesised from beach sand Sillimanite, *Ceramics International* 29 (2003) 139-144.
17. M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of European Ceramic Society* 28 (2008) 1275–1278.
18. T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Thermal stability of alumina-based refractory, *American Ceramic Society Bulletin* 85 [3] (2006) 354-362.
19. D.N. Boccaccini, M. Canio, T. Volkov Husovic, Service Life Prediction for Refractory Materials, *Journal of Material Science* 43 [12] (2007) 4079-4090.
20. T. Volkov Husovic, R. Jancic, D. Mitrakovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories, *American Ceramic Society Bulletin* 84 [10] (2005) 1–5 .
21. J. Dusza, J. Kovalčik, P. Hvizdoš, P. Šajgalik, M. Hnatko, M. Reece, Creep behavior of carbon-derivated $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite, *Journal of European Ceramic Society*, in press.

22. C. Wolf, R. Kauermann, H. Hubner, J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli Effect of Mullite-Zirconia Additions on creep behavior of high alumina refractories, *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995) 913-920.
23. K. Sankaranarayane, P. Singh, Creep studies on Tabular Alumina Based Self Flowing Castables, *Interceram, Refractories Manual 2003*, 52 -58.
24. M. Kewalramani, R. Gupta, Concrete compressive strength prediction using ultrasonic pulse velocity through artificial neural networks, *Automation in Construction* 15 (2006) 374 – 379.
25. M. Nehdi, H.E. Chabib, A. Naggar, Predicting performance of selfcompacting concrete mixtures using artificial neural networks, *ACI Materials Journal* 98 [5] (2001) 394–401.
26. G. Trtnik, F. Kavcic, G. Turk, Prediction of concrete strength using ultrasonic pulse velocity and artificial neural networks, *Ultrasonics* 49 (2009) 53–60.
27. G.I. Crawford, Guide to Nondestructive Testing of Concrete, Technical Report No. FHWA-SA-97-105, U.S. Department of Transportation, September, 1997.
28. E. Ohdaira, N. Masuzawa, Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete – the possibility of NDE, *Ultrasonics* 38 (2000) 546–552.
29. M. Bernardo, Application of through transmission ultrasonics to determine the moisture content in concrete, B.Sc. Thesis, Brisbane, October, 2003.
30. V. Malhotra, N. Carino, CRC handbook on nondestructive testing of concrete, Boca Raton, FL: CRC Press; 1991.
31. S. A. Abo-Qudais, Effect of concrete mixing parameters on propagation of ultrasonic waves, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 257–263.
32. D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, E. Kamseu, P. Veronesi, C. Leonelli, G.C. Pellacani, Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 [2/3] (2007) 1859–1863.
33. F. Aly, C.E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 [12] (1985) 1555–1558.
34. Long T. Pahn, Nicholas J. Carino, Fire Performance of High Strength Concrete: Research Meets, *Advance Technology in Structural Engineering, ACSE/SEI Structures, Congress 2000, Proceedings, May 8-10, 2000, Philadelphia, USA.*
35. L.B. Prata, W. Libardi, J.B. Baldo, The Effect of Aggregate aspect ratio and temperature on the fracture toughness of a low cement refractory concrete, *Materials research* 6 (4) (2003) 1-5.
36. I.A. Altun, Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1233-1237
37. M.A Serry, N.M. Khalil, M.F. Zawrah, Bauxite based low and unltra low cement castables, *British Ceramic Transactions* 101 (4) (2002) 165-168.
38. M.A Serry, N.M. Khalil, M.F. Zawrah, Phase Evolution and hydraulic properties of low cement castable matrixes, *British Ceramic Transactions* 100 (4) (2001) 171-176.
39. N.M. Khalil, Refractory concrete based on barium aluminate-barium zirconate cements for steel-making industries, *Ceramics International* 31 (2005) 937-943.
40. F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, Room temperature quasi-brittle behavior of an aluminous refractory concrete after firing, *Journal of European Ceramic Society* 22 (2002) 165-172.
41. P. Pilate, J. Tirlocq, F. Cambier, Refractory Castables: an Overview, *Process Engineering*, 84 (2007) No 6, 43-48.
42. F. Ballani, D. J. Daley, D. Stoyan, Modelling the microstructure of concrete with spherical grains, *Computational Material Science* 35 (2006) 399-407.

43. H. Sarpoolaky, K.G. Ahari, W.E. Lee, Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories, *Ceramics International* 28 (2002) 487-493.
44. R. Demirboga, Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures, *Building and Environment* 42 (2007) 2467-2471.
45. I. Turkmen, Influence of different curing conditions on the physical and mechanical properties of concretes with admixtures of silica fume and blast furnace slag, *Materials Letters* 57 (2003) 4560-4569.
46. M.F.M. Zawrah, N.M. Khalil, Effect of mullite formation on properties of refractory castables, *Ceramics International* 27 (2001) 689 – 694.
47. C. Parr, B. Valdelievre, C. Wohrmeyer, Application of Calcium Aluminate cement to dense low water demand refractory castables, *Refractories Application and News* 7 No. 3 (2002) 17-23.
48. S. Ghosh, R. Majumdar, B.K. Sinhamahapatra, R.N. Nandy, M. Mukherjee, Microstructure of refractory castables prepared with sol-gel additives, *Ceramic International* 29 (2003) 371-677.
49. M.R. Ismael, R. Salomao, V.C. Pandolfelli, Refractory Castables based on colloidal silica and hydratable alumina, *American Ceramic Society Bulletin* 86 No 9 (2007) 58-62.
50. M.R. Ismael, R. Salomao, V.C. Pandolfelli, Colloidal Silica as a nonstructured binder for refractory castables, *Refractory Application and News* 11, No 4 (2006) 16-20.
51. F. Thummen, C. Olagnon, N. Godin, Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory, *Journal of European Ceramic Society* 26 (2006) 3357-3363.
52. Tarek K. Khalil, Aldo R. Boccaccini, Heating Microscopy study of the Sintering Behavior of Glass powder compacts in the binary system SiO₂ – TiO₂, *Materials Letters* 56 (2002) 317 – 321.
53. V. Adll, C.R. Cheeseman, M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, A.R. Boccaccini, Characterizing the sintering behavior of pulverized fuel ash using heating stage microscopy, *Materials Characterization* 58 (2007) 980 – 988.
54. M.D.M. Innocentini, R.G. Pileggi, F.T. Ramal Jr., V.C. Pandolfelli, Permeability and Drying Behavior of PSD - Designed Refractory Castables, *American Ceramic Society Bulletin*, July 2003, 9401-9406.
55. F. Cardoso, M. Innocentini, M. Miranda, F. Valenzuela, V. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *Journal of European Ceramic Society* 24 (2004) 797-802.
56. Z. Bazant, M.F. Kaplan, *Concrete at High Temperatures, Material Properties and Mathematical Models*, Concrete Design and Construction Series, Longmann Group, London, 1996
57. Z. Bažant, M. Asce, W. Thonguthai, Pore pressure and drying of concrete at high temperatures, *Journal of the Engineering, Mechanical Division*, 1978.
58. Z. Bažant, Mathematical model for creep and thermal shrinkage of concrete at high temperature, *Nuclear Engineering and Design* 76 (1983) 19-31.
59. Z. Bažant, J.K. Kim, S.E. Jeon, Cohesive fracturing and stress caused by hydration heat in massive concrete wall, *Journal of Engineering Mechanics* 5 (2003) 96-110.
60. M. Bugajski, R. Schwaiger, Self-flowing castables – A new type of unshaped refractory products, *Veitsch-Radex Rundsch, Austria* 1, p. 44-52, 1996.
61. C. Parr, E. Spreafico, T.A. Bier, A. Mathieu, Calcium Aluminates Cements (CAC) for Monolithic Refractories, Technical paper References F 97, LAFARGE Aluminates, 75782 Paris, Cedex 16, 1997.
62. H. Feldborg, B. Mzhre, A.M. Hundere, Use of microsilica in a light-weight self-flowing refractory castable, UNITECR '99, Berlin, Verlag Stahleisen: Dusseldorf, Germany, 1999.

63. EN 13501 – 1:2002 Fire classification of construction products and building elements – Part 1: Classification using data from reactions to fire tests.
64. V. C. Pandolfelli, V.R. Salvini, P.O. Brant, R.T.T. Noronha, U. Mattos, Influence of Mullite – zirconia Aggregate addition on the Thermomechanical Properties of High-alumina Refractories, Proc. Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR 93, Brazil, 1993.
65. F.Sinonin, C. Olgonon, S. Maximilien, G. Fantozzi, Thermomechanical Behavior of High-Alumina Refractory Castables with Synthetic Spinel additions, J. Am. Ceram Soc 83 (10) (2000) 2481-2490.
66. P. Korgul, D.R. Wilson, W.E. Lee, Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 77-84.
67. Z. E. Pvininskii, New Refractory Concretes and Binding Systems: Basic Trends of Development, Production and Use of the Refractories in 21st Century, Refractory Ind. Ceram. 39, 1998.
68. D. Jensen, S. Chatterji, State of the art report on micro-cracking and life-time of concrete Rilem Technical Comitties, TC-122-MLC, Materials and Structures 29 (1996) 3-8.
69. E.Antczak, D.Defer, M.Elaomi, A.Chauchois, B.Duthoit, monitoring and thermal characterisation of cement matrix materials using non-destructive testing, NDT&E International 40 (2007) 428-438.
70. W.N. Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal properties of the conventional refractory concrete, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1369-1378.
71. M.I. Khan, Factors affecting the thermal properties of concrete and applicability of its prediction model, Build Environ 37 (2002) 54-68.
72. A. Altun, Microstructural studies on nauxite and fused corundum based self-flowing refractory castables, Cement and Concrete Technology in 2000s, Second International Symposium, Istanbul, Turkey, 2000.
73. T. Long, N. Carino, Fire performance of high strength concrete: research needs, ASCE/SEI Structures Congress, Philadelphia, USA, 2000.
74. W.N. de Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal properties of a conventional refractory concrete, Journal of European Ceramic Society 23 (2003) 1850-1862.
75. K.Y. Shin, S.B. Kim, J.H. Kim, M. Chung, P.S. Jung, Thermo-physical properties and transient heat transfer of concrete at elevated temperatures, Nuclear Engineering and Design 212 (2002) 36-46.
76. R. Salomao, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolefelli, A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables, Ceramics International 33 (2007) 26-34.
77. E. Blond, N. Schmitt, F.Hild, Ph. Blumefeld, J.Poirer, Modelling of high temperature asymmetric creep behavior of ceramics, Journal of European Ceramic Society 25 (2005) 1362-1376.
78. N.Hipedinger, A. Scian, E.Aglietti, Magnesia ammonium phosphate bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties, Cement and Concrete Research 34 (2004) 157-164.
79. E. Karadeniz, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, Properties of alumina based low-cement self flowing castable refractories, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1849-1853.
80. M. Boussuge, Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: the French programme PROMETHEREF, Journal of Material Science, 43 [12] (2008) 4069-4078.

81. D.L.Y Kong, JG Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, *Journal of Material Science* 43 [3] (2008) 824-831.
82. V.W.Y. Tam, C.M. Tam, Assessment of durability of recycled aggregate concrete produced by two-stage mixing approach, *Journal of Material Science*, 42 [10] (2007) 3592-3602.
83. B.T. Tamtsia, JJ. Beaudoin, J. Marchand, The early-age short-term creep of hardening cement paste: AC impedance modeling, *Journal of Material Science*, 38 [10] (2003) 2247-2257.
84. D.D.L. Chung, Review: Improving cement-based materials by using silica fume, *Journal of Material Science*, 37 [4] (2002) 673-682.
85. A.A. Wereszczak, TP. Kirkland, WF. Curtis, Creep of CaO/SiO₂-containing MgO refractories, *Journal of Material Science*, 34 [2] (1999) 215-227.
86. D. N. Boccaccini, C. Leonelli, T. Volkov Husović, Quality control and thermal shock damage characterization of cordierite-mullite refractory plates by ultrasonic pulse velocity testing, *Acta Materialia* (2006) in press
87. T. Volkov Husović, R.M. Jančić Heinemann, D. Mitrović, Z. Aćimović Pavlović, K. Raić, Korišćenje programa za analizu slike za određivanje stepena oštećenja vatrostalnog uzorka pri termošoku, *Tehnika*, 2006.
88. L. Biolzi, S. Cattaneo, G. Rosati, Evaluating residual properties of thermally damaged concrete, *Cement and Concrete Composites* 30 [10] (2008) 907-916.
89. M. Krauß, K. Hariri, Determination of initial degree of hydration for improvement of early-age properties of concrete using ultrasonic wave propagation, *Cement and Concrete Composites* 28 [4] (2006) 299-306.
90. C. Maierhofer, Non-destructive testing of concrete material properties and concrete structures, *Cement and Concrete Composites* 28 (4) (2006) 297-29.
91. T. Voigt, Z. Sun, S.P. Shah, Comparison of ultrasonic wave reflection method and maturity method in evaluating early-age compressive strength of mortar, *Cement and Concrete Composites* 28 (4) (2006) 307-316.
92. A. Savva, P. Manita, K.K. Sideris, Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concretes prepared with limestone and siliceous aggregates, *Cement and Concrete Composites* 27 (2) (2005) 239-248.
93. D.G. Aggelis, Shiotani T, Repair evaluation of concrete cracks using surface and through-transmission wave measurements, *Cement and Concrete Composites* 29 (9) (2007) 700-711.
94. F.Y. Fu, Wong YL, Tang CA, Poon CS, Thermal induced stress and associated cracking in cement-based composite at elevated temperatures—Part II: thermal cracking around multiple inclusions, *Cement and Concrete Composites* 26 (2) (2004) 113-126.
95. S. A. Abo-Qudais, Effect of concrete mixing parameters on propagation of ultrasonic waves, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 257-263
96. L. Zuda, R. Černý, Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000°C, *Cement and Concrete Composites*, In Press, 2009
97. Y. Lin, C.P. Lai, T. Yen, Prediction of ultrasonic pulse velocity (UPV) in concrete, *ACI Mater. J.* 100 (1) (2003) 21-28.
98. G.C. Hoff, A. Bilodeau, V.M. Malhotra, Elevated temperature effects on HSC residual strength, *Concr. Int.* 22 (4) (2000) 41-47.
99. C.H. Chiang, C.C. Yang, Artificial neural networks in prediction of concrete strength reduction due to high temperature, *ACI Mater. J.* 102 (6) (2005) 3-102.

100. M.T. Liang, J. Wu, Theoretical elucidation on the empirical formulae for the ultrasonic testing method for concrete structures, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1763–1769.
101. Volkov Husovic, T., Thermal stability testing of refractory specimen. *J. Test. Eval.* 35 (1) (2006) 1–5.
102. T. Volkov Husovic, R. Jancic, D. Mitrakovic, Using the image analysis program for prediction of thermal stability behavior of refractory specimen, *Mater. Sci. Forum*, 492/493 (2005) 561–566.
103. N. Richard, N. Leguenh, Heat treatment of calcium aluminate cements, in: *Proceedings of 5th ECERS'97*, vol. 3, Versailles, France, (1997), pp. 1858–1862.
104. Image-Pro Plus, Version 4.0. for windows, Media Cybernetics, Silver Spring.
105. S. Xu, Manufacture of Refractory Material Having High Wear and Thermal Shock Resistance for Kiln Furniture, *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* 7 pp., 2006.
106. T. J. Baker, J. Zimba, E. T. Akpan, I. Bashir, C. T. Watola, and W. O. Soboyejo, Viscoelastic Toughening of Aluminosilicate Refractory Ceramics, *Acta Material*, 54 (2006) 2665–2675
107. J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, M. Rigaud, Elevated Temperature Thermal Shock Parameters for Refractories, *Interceramics*, 51 [5] (2002) 322–326.
108. S.D. Vaidya, N.V. Thakkar, Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 977–986.
109. Z. Li, G. Ye, Bonding and recent progress of monolithic refractories, *Interceram.* 41 (3) (1992) 169–172
110. A.R. Studart, F.S. Ortega, M.D.M. Innocentini, V.C. Pandolfelli, Gelcasting high alumina refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 81 (2) (2002) 42.
111. M.D.M. Innocentini, A.R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, B.A. Menegazzo, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, Permeability of high alumina refractory castables based on various hydraulic binders, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (6) (2002) 1517–1521.
112. J. Mori, W. Watanabe, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, Material design of monolithic refractories for steel ladle, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (7) (1990) 1172–1176.
113. G. MacZura, J. Kopanda, F. Rohr, Calcium aluminate cements for emerging castable technology, in: R.E. Fisher (Ed.), *Advances in Ceramics*, Vol. 13, *New Development in Monolithic Refractories*, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1985, pp. 285–304.
114. Y.E. Pivinskii, New refractory concretes and binding systems, *Refract. Ind. Ceram.* 39 (314) (1998) 91–99.
115. N. Bunt, Advanced techniques for measuring rheology of cementbased refractories, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 73 (3) (1994) 81–84.
116. B. Myhre, *The Effect of Particle Size Distribution on Flow of Refractory Castables*. Elkem Refractories, International Ceramics, Norway, 1994.
117. D.R. Dinger, J.E. Funk, Particle packing II: review of packing of polydisperseparticle systems. *Interceramic* 41 (1992) 95–97.
118. L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon CS, Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete, *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 271–83.
119. A. Goldman, A. Bentur, Effects of pozzolanic and non-reactivemicrofillers on the transition zone in high strength concretes In: Maso JC, editor. *Interfaces in cementitious composites*, RILEM, Toulouse, 1992. London: reprinted by E& FN Spon; 1993. p. 53–61.
120. A. R. Studart, R. G. Pileggi, and V. C. Pandolfelli, High-Alumina Multifunctional Refractory Castables, *Am. Ceram.Soc. Bull.* 80 [11] (2001) 34-39.
121. G. MacZura, *Refractory Cements*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 4 [1-2] (1983) 46.

122. C. Parr, R. Roesky, C. Wöhrmeyer, Calcium Aluminate Cements for Unshaped Refractories, CN Refractories Special Issues 5 (2001) 6-12.
123. P. Bonadia, A.R. Studart, R.G. Pileggi, S.L. Vendrasco and V.C. Pandolfelli, Applying MPT Principle to High-Alumina Castables, Am. Ceram. Soc. Bull. 78 (1999) [3] 57-60.
124. RSPS B.C1.015
125. RSPS B.D6.101
126. RSPS B.D8.100
127. RSPS B.D8.300
128. RSPS B.D8.312
129. RSPS B.D8.304
130. RSPS B.D8.321
131. RSPS D.B8.121
132. RSPS B.D8. 301
133. RSPS B.D8. 303
134. RSPS B.D8. 318
135. M.M. Ristić, G.V. Samsonov, Metalurgija praha - fizički i fizičko-hemijski osnovi, Elektronski fakultet, Niš, 1973.
136. R. Petrović, Đ. Janačković, B. Božović, S. Zec, Lj. Lostić-Gvozdenović, Densification and crystallization behavior of colloidal cordierite-type gels, J. Serb. Chem. Soc 66 (5) (2001) p. 335-343
137. A. Petzold, M. Rohrs, Concrete for High Temperature, Maclaren and sons, London, 1970.
138. M. Heikal, M. Saad Morsay, Effect of Polycarboxylate Superplasticizer on Hydration Characteristics of Cement Pastes containing Silica Fume, Ceramics, Slikaty 50 (1) 5-14 2006
139. S. Banerjee, Monolithic Refractories, Answer Technology INC., Illinois, USA, 1998.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

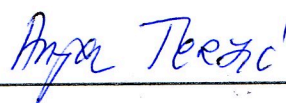
Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Утицај микроструктуре на својства ватросталних бетона

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 25.03.2014.



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај микроструктуре на својства ватросталних бетона

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Anga Terzić

У Београду, 25.03.2014.

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.