

ljenom, ugljičnim dioksidom, halonom ili prahom). Vatrodojavni sustav u sklopu sa stacionarnim uređajem za gašenje, osim što otkriva požar, nadzire ispravnost elemenata stacionarnog uređaja i aktivira ga. Uređaj se aktivira automatski alarmom automatskog vatrodojavnika ili pomoću ručnih vatrodojavnika koji su tada posebno označeni. Uobičajeno je da se uređaj automatski aktivira alarmom najmanje dvaju automatskih vatrodojavnika u štitičnom prostoru.

V. Šesnić

LIT.: O. Heterich, Wasser als Löschmittel. Dr. Alfred Höthing Verlag GmbH, Heidelberg 1960. – H. B. Kaueeb, A. C. Meeb, B. L. Maksimob, G. I. Hobrob, B. K. Petrob, Пожарные машины и противопожарное оборудование. Стройиздат, Москва 1966. – H. Richter, Rohrhydraulik. Springer-Verlag, Berlin 1971. – R. Schlosser, Feuerlöscharmaturen. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1978. – J. Schütz, Feuerwehrfahrzeuge, Teil 1–2. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1979. – E. H. Ivanob, Противопожарное водоснабжение. Стройиздат, Москва 1986. – P. Nash, R. A. Young, Automatic Sprinkler for Fire Protection. National Fire Protection Association, 1989.

J. Deković I. Horvat V. Šesnić Z. Šmejkal

VATROSTALNI MATERIJALI, nemetalni proizvodi kojima su oblik i svojstva, zbog visoke temperature omekšavanja i vrlo visokog tališta, postojani do temperature od najmanje 1500 °C. Materijali s postojanošću do 1800 °C i većom smatraju se visokovatrostalnima. Vatrostalnim materijalima najviše se grade i oblažu ložišta industrijskih peći u metalurgiji, proizvodnji stakla, keramike i cementa, zatim ložišta parnih kotlova i generatora, mlaznice reaktivnih motora i raketa te dijelovi nuklearnih reaktora, a rabe se i u proizvodnji vatrostalnog posuda i pribora (lonci, tignjevi, cijevi itd.).

Većina sastojaka vatrostalnih materijala oksidni su spojevi visoka tališta. To mogu biti čisti oksidi (tabl. 1), gotovo čisti oksidi, spineli i mnogi silikati.

Tablica 1
TALIŠTA NEKIH TEŠKOTALJIVIH OKSIDA

Oksid	Talište °C	Oksid	Talište °C
ThO ₂	3 050	Al ₂ O ₃	2 050
MgO	2 800	TiO ₂	1 830
ZrO ₂ (stabiliziran)	2 690	Ta ₂ O ₅	1 800
CaO	2 572	SiO ₂	1 705
Cr ₂ O ₃	2 435	WO ₃	1 473
Y ₂ O ₃	2 410		

Razvitak vatrostalnih materijala povezan je s razvitkom metalurgije i drugih industrijskih grana u kojima su potrebne visoke temperature. Već su primitivne metalurške peći starih naroda bile obložene vatrostalnom glinom, a proizvodnja je tog materijala započela 70-ih godina XIX. stoljeća.

Jedini je proizvođač vatrostalnog materijala u Hrvatskoj »Zagorka« u Bedekovčini. Proizvodi šamotne opeke, vatrostalni pribor za keramičku industriju, vatrostalne betone i nabojne mase. Proizvodnja je 1990. godine, prije izbijanja rata u Hrvatskoj, iznosila 13 632 tone.

Vatrostalni se materijali mogu svrstati na različite načine. Prema svom vanjskom obliku dijele se na materijale određena oblika (opeke, blokovi, ploče, klinovi) te neoblikovane materijale (prah i granule za vatrostalnu žbuku i beton, premazna sredstva, mase za naštrcavanje i sl.).

Prema načinu vezivanja razlikuju se materijali koji se vežu pri sobnoj temperaturi (npr. magnezijevim solima ili vatrostalnim cementom) i pri visokim temperaturama (npr. staklenom fazom ili sinteriranjem).

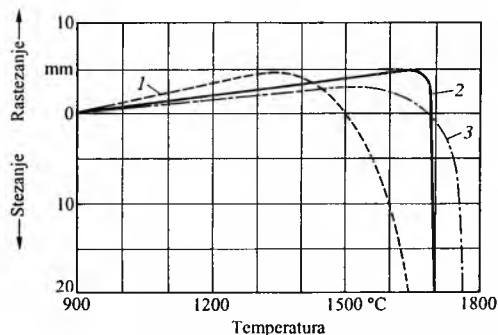
S obzirom na kemijsko ponašanje i reakciju razlikuju se kiseli, bazični i neutralni vatrostalni materijali. *Kiseli* su materijali oni koji sadrže mnogo silicijeva dioksida, a malo aluminijeva oksida, najviše do 45%, *neutralni* su oni s mnogo aluminijeva oksida, *bazični* kao glavne sastojke sadrže okside magnezija, kalcija i kroma (magnezit, dolomit, kromit).

U gornju se podjelu ne svrstavaju *specijalni* vatrostalni proizvodi na osnovi ugljika, cirkonijeva oksida, cirkonijeva silikata, silicijeva karbida itd.

SVOJSTVA VATROSTALNIH MATERIJALA

Osim vatrostalnosti, od vatrostalnih se materijala traži da su izdržljivi prema naglim temperaturnim promjenama, da su čvrsti te otporni prema kemijskim reagensima i na visokoj temperaturi.

Vatrostalnost. Pod vatrostalnošću se u prvom redu razumije sposobnost zadržavanja oblika pri visokoj temperaturi. Vatrostalni materijali nemaju točno određeno talište, već, kao i svi keramički materijali, postupno omekšavaju s povišenjem temperature. Temperatura omekšavanja određuje se pomoću *Segerovih čunjića*. H. Seger je 1886. načinio niz jednakih čunjića različita sastava, odabranog tako da čunjići omekšavaju pri sve višim, točno određenim temperaturama. Temperaturom omekšavanja (padanja) smatra se ona temperatura pri kojoj vrh čunjića u obliku trostrane piramide, savijajući se preko okomitog brida, dodirne ravninu osnove čunjića. Ta se temperatura određuje tako da se od tijela ili sirovine kojoj treba utvrditi vatrostalnost izrade čunjići jednakih dimenzija kao u mjernih čunjića, pa se u električnoj peći s programiranim porastom temperature uspoređuje njihovo ponašanje.



Sl. 1. Dijagram određivanja otpornosti na tlak pri povišenoj temperaturi. 1 šamotne opeke, 2 silika-opeke, 3 silimanitne opeke

Često se ispituje otpornost na tlak pri povišenoj temperaturi, dakle pri okolnostima pod kojima se vatrostalni proizvodi nalaze u praksi. Ispitno se tijelo (valjak visine 50 mm, promjera 50 mm) kontinuirano zagrijava pod propisanim tlakom od 0,2 MPa i bilježi se promjena njegove visine. Početni uspon krivulje nastaje zbog toplinskog rastezanja materijala, a zatim se omekšavanjem njegova visina smanjuje (sl. 1). Kao interval omekšavanja uzima se razlika između temperature najvećeg rastezanja (tabl. 2) i temperature pri kojoj se visina ispitnog tijela smanji za dogovoreni iznos. Taj je interval različit za različite materijale i to je veći što je veća viskoznost tekuće faze i što sporije raste njezin udio s porastom temperature. Stoga će smjese sa sastavom u blizini eutektika brzo omekšati kad postignu odgovarajuću temperaturu.

Tablica 2
POČETNA TEMPERATURA OMEKŠAVANJA NEKIH VATROSTALNIH MATERIJALA

Vatrostalni materijal	Početna temperatura omekšavanja °C
Šamotne opeke	1300...1550
Kromitno-magnezitne opeke	>1550
Kromitne opeke	>1600
Cirkonijevosilikatne opeke	>1600
Korundne opeke	1600...1750
Silika-opeke	>1660
Visokopečene kromitno-magnezitne opeke	>1700
Dolomitne opeke	>1700
Mulitne opeke	>1750
Magnezitne opeke (siromašne željezom)	>1750
Cirkonijevooksidne opeke	>1750

Osim spomenutih metoda određivanja svojstava u novije se vrijeme posebnim metodama još određuju omekšavanje pod tlakom, tečenje pod tlakom i savojna čvrstoća pri povišenoj temperaturi.

Toplinska svojstva. U mnogih je vatrostalnih materijala *linearno toplinsko rastezanje* s porastom temperature prilično jednolično i iznosi 1...2% do temperature 1400°C. Međutim, silika-opeke se zbog polimorfnih promjena faza do ~600°C vrlo jako rastežu, a pri višim temperaturama im je koeficijent linearnog toplinskog rastezanja vrlo malen i djelomično čak negativan. Zbog toga su silika-opeke pri temperaturama višim od 600°C vrlo otporne prema naglim temperaturnim promjenama.

Od povrativog rastezanja treba razlikovati nepovratnu promjenu duljine, odnosno promjenu obujma s temperaturom (naknadni rast ili naknadno stezanje). Takve pojave nastaju zbog nepotpunog sinteriranja (slabo pečenje), faznih promjena ili kemijskih reakcija. Zbog jakog se naknadnog stezanja stvaraju reške, pa se ozid razlabavi i postaje nestabilan. Ako se, međutim, vatrostalne opeke naknadno rastegnu, nastaju jake tlačne napetosti koje mogu razoriti ozid.

Vatrostalni su proizvodi često izloženi jakim temperaturnim oscilacijama pa u njima nastaju velike temperaturne razlike, koje zbog toplinskog rastezanja i mehaničkih napetosti mogu uzrokovati lom materijala. Zbog toga je *otpornost prema naglim temperaturnim promjenama* jedno od najvažnijih svojstava vatrostalnih materijala i o njemu uvelike ovisi trajnost peći i agregata za taljenje koji rade periodično. Općenito je materijal s manjim koeficijentom linearnog toplinskog rastezanja otporniji prema naglim temperaturnim promjenama.

Toplinska provodnost i *toplinski kapacitet* vatrostalnih materijala ovisе o kemijskom sastavu sirovina, granulometrijskom sastavu, ukupnoj poroznosti i veličini pora, temperaturi pečenja i okolnoj atmosferi (tabl. 3). Za materijale u kojima je udio kristalne faze velik, toplinska se provodnost s porastom temperature smanjuje, dok se za one s velikim udjelom staklene ili amorfne faze povećava. Kompaktni, gusti i teški vatrostalni materijali veće su toplinske provodnosti i većeg toplinskog kapaciteta, što je povoljno za većinu industrijskih peći i toplinskih regeneratora. Materijali s malim toplinskim kapacitetom prikladni su samo za peći koje ne rade kontinuirano.

Tablica 3
SREDNJI SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITETI NEKIH
VATROSTALNIH MATERIJALA

Vatrostalni materijal	Toplinski kapacitet pri navedenoj temperaturi kJ/(kg K)				
	20...200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
Silika-opeke	0,85	0,91	0,94	0,96	0,97
Šamotne opeke	0,90	0,96	1,00	1,03	1,04
Korundne opeke (99% Al ₂ O ₃)	0,93	1,01	1,07	1,10	1,13
Cirkonijevooksidne opeke	0,56	0,61	0,65	0,68	0,70
Silicijevokarbidne opeke	0,95	0,98	1,03	1,07	1,12
Magnezitne opeke	1,01	1,05	1,09	1,12	1,16
Kromitne opeke	0,79	0,83	0,86	0,88	0,89
Forsteritne opeke	0,93	0,97	1,01	1,05	1,08

Mehanička svojstva. Za vatrostalne se materijale općenito ne postavljaju visoki zahtjevi glede mehaničkih svojstava, jer je npr. u 30 m visokom ozidu predgrijača zraka na najnižim opekama tlačno opterećenje ~0,6 N/mm², dok je tlačna čvrstoća plastično oblikovanih šamotnih opeka ~10 N/mm², magnezitnih opeka 30...150 N/mm², a cirkonijevooksidnih opeka veća od 300 N/mm².

Tlačna čvrstoća povećava se s porastom temperature pečenja i važna je kada može nastati oštećenje habanjem, kao što je to u visokim i rotacijskim pećima kojima materijal prolazi tijekom pečenja. Zanimare li se kemijska djelovanja na vatrostalni materijal, otpornost prema habanju raste s porastom tlačne čvrstoće.

Svojina čvrstoća određuje se izlaganjem tijela u obliku štapa sve većem svojom opterećenju pri konstantnoj temperaturi, pa se tako dobivaju podaci o deformaciji vatrostalnih proizvoda pri visokim temperaturama.

S porastom temperature mijenja se *elastičnost* vatrostalnih materijala. Vrijednost modula elastičnosti najprije malo poraste,

a zatim opada zbog nastajanja rastaljene faze. Modul smičnosti ostaje stalan do ~800°C, a smanjuje se čim se pojavi rastaljena faza. Vatrostalni se materijali samo u malom području deformacije ponašaju posve elastično, a kako opterećenje raste, nastaju nepovratne deformacije.

U tablici 4 nalaze se vrijednosti nekih karakterističnih mehaničkih svojstava za određene vatrostalne materijale. Čvrstoća obično raste s porastom elastičnosti, a odstupanja nastaju, među ostalim, zbog različite poroznosti.

Tablica 4
MEHANIČKA SVOJSTVA NEKIH VATROSTALNIH MATERIJALA

Vatrostalni materijal	Tlačna čvrstoća N/mm ²	Modul elastičnosti GN/m ²	Modul smičnosti GN/m ²
Silika-opeke	15...50	13	5,2
Šamotne opeke	10...70	26...36	9,3...13,7
Korundne opeke	35...80	28...36	11,7...14,6
Lake šamotne opeke	2,5...12,5	6,6...8,4	2,8...3,8
Magnezitne opeke	30...150	115...140	45...54
Magnezitno-kromitne opeke	30...70	56...61	21...24,5
Kromitno-magnezitne opeke	15...45	43...59	16...23
Kromitne opeke	30...70	61...90	24...36
Forsteritne opeke	20...40	44...52	18...22

Poroznost i gustoća. Poroznost je važna karakteristika vatrostalnih materijala jer utječe na njihovu čvrstoću, toplinsku provodnost, otpornost prema naglim temperaturnim promjenama i kemijsku otpornost. Razlikuje se ukupna i otvorena (prividna) poroznost. *Ukupna poroznost* izražava se udjelom svih šupljina u materijalu, dok se *otvorena poroznost* izražava udjelom samo onih šupljina koje su dostupne izvana, a nisu obuhvaćene zatvorene šupljine. Razlika između ukupne i otvorene poroznosti obično nije velika i iznosi ~2%. Katkad je važno poznavati vrstu šupljina i razdiobu njihove veličine, jer o tome ovisi otpornost materijala prema djelovanju rastaljene troske, staklene taline, plinova i para. Općenito vrijedi da je vatrostalni materijal čvršći, otporniji, veće toplinske provodnosti i većeg toplinskog kapaciteta što mu je poroznost manja, što je gušći i kompaktniji. Porozni materijal lakše upija talinu, trosku i plinove koji na njega kemijski štetno djeluju.

Prividna gustoća materijala, ρ_p , omjer je mase i obujma uključujući i šupljine (tabl. 5). Određuje se hidrostatskom vagom, istiskivanjem živom ili vaganjem i mjerenjem obujma. *Prava gustoća*, ρ , ne uključuje šupljine u materijalu. Iz gustoća može se odrediti ukupna poroznost, P_{uk} , prema izrazu

$$P_{uk} = \frac{\rho - \rho_p}{\rho} \quad (1)$$

Tablica 5
PRIVIDNE GUSTOĆE NEKIH VATROSTALNIH MATERIJALA

Vatrostalni materijali	Prividna gustoća g/cm ³
Cirkonijevosilikatne opeke	3,5...3,7
Kromitno-magnezitne opeke	3,0...3,2
Korundne opeke (90% Al ₂ O ₃)	3,0...3,2
Magnezitne opeke	2,9...3,1
Cirkonijsko-kristobalitne opeke	2,6...2,8
Forsteritne opeke	2,7...2,8
Silimanitne opeke	2,6...2,7
Tvrde šamotne opeke	2,0...2,3
Opeke od kremenštine	2,0
Plastično oblikovane šamotne opeke	1,9...2,0
Silika-opeke	1,8...1,9
Lake šamotne opeke	<1,5

Otpornost prema nastajanju troske. Osim mehaničke korozije, u vatrostalnih se proizvoda pojavljuje i kemijska korozija i tom prilikom nastaje troska. Mogućnost kemijske reakcije može se procijeniti iz faznih dijagrama pojedinih komponenata te

na temelju podataka o temperaturi, sastavu vatrostralnog materijala i agresivnog medija. Korozivno je djelovanje mnogo jače ako je prisutna talina. Pritom nastaje to više troske što su rastaljene faze koje sudjeluju u reakciji manje viskoznosti. Preduvjet je za koroziju da troska dobro kvasi opeku, što je gotovo uvijek u oksidnih sustava. Brzina korozije ovisi o površini, pa se povećava s povećanom poroznošću.

Osim talina, na vatrostralni materijal djeluju plinovi i pare. Osobito su štetni redukcijski plinovi, jer redukcija silicijeva dioksida može uzrokovati drobljenje vatrostralnog materijala. Alkalijske pare pojačavaju nastajanje troske jer prodiru duboko u materijal.

POJEDINI VATROSTALNI MATERIJALI

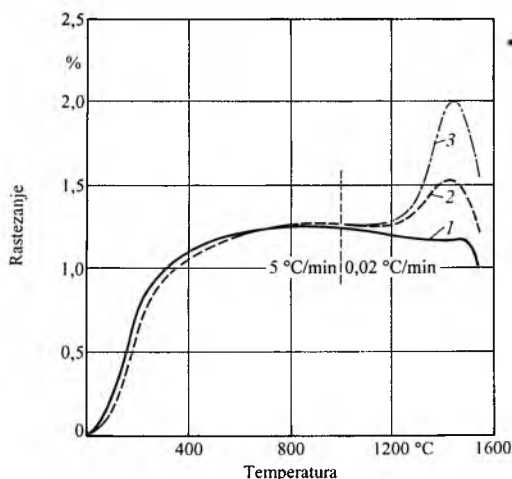
Silika-opeke. U vatrostralnim silika-opekama maseni je udio silicijeva dioksida, SiO₂, najčešće 96...98%. Ostatak su nečistoće iz sirovina, uglavnom aluminijev oksid, titanov dioksid, željezni trioksid i alkalije, te od veziva koja se dodaju tijekom proizvodnje. Međunarodna organizacija za normizaciju (ISO) razlikuje silika-proizvode (≥93% SiO₂) i dinas-proizvode (85% ≤ SiO₂ < 93%).

Kao sirovine upotrebljavaju se kvarcit i kremen pijesak, odnosno njihov osnovni sastojak kremen, koji se u prirodi javlja u mnogim oblicima (v. *Silicij*, TE 12, str. 81). Nakon čišćenja kremen se drobi i klasira, pri čemu je razdioba zrna od osobite važnosti za postizanje željene gustoće i kompaktnosti. Uobičajeni je granulometrijski sastav mase za silika-opeke: 30...35% čestica većih od 1 mm, 35...40% čestica od 0,9...1 mm, a ostatak čine čestice manje od 0,9 mm. Osim vode, sirovoj se masi kao vezivo (do 3%) dodaje kalcijev hidroksid (vapneno mlijeko) ili glina, pa se tako razlikuju silika-opeke (s kalcijevim hidroksidom) i dinas-opeke (s glinom).

Dobivena se mješavina najprije prerađuje u žrvnju, a zatim se preša hidrauličnim rotacijskim prešama, najčešće u obliku opeka. Ako treba izraditi komade posebnih oblika i dimenzija, može se oblikovati i ručnim pneumatskim nabijačima.

Nakon prešanja sirove se opeke suše u komornim sušarama, a zatim peku u tunelnim ili kružnim pećima (v. *Keramika*, TE 7, str. 63). Temperatura je u peći 1450...1500 °C, a pečenje traje 7...14 dana, već prema vrsti peći.

Tijekom pečenja, kao vezivna faza, nastaje volastonit, CaSiO₃, što opeki daje veću tlačnu čvrstoću. S povećanjem količine dodanoga kalcijeva hidroksida raste i savojna čvrstoća u sirovom stanju, pri čemu se vapnenim mlijekom postižu veće vrijednosti.



Sl. 2. Ovisnost naknadnog rastezanja silika-opeka o količini zaostaloga kremenja. 1 < 0,5%, 2 ~ 5%, 3 ~ 15% kremenja

Pečenjem niske temperature kremen prelazi u visokotemperaturne kristalne modifikacije kristobalita i tridimita (v. *Silicij*, TE 12, str. 81), pri čemu se povećava obujam, što treba uzeti u obzir pri izradbi kalupa. Nakon pečenja zaostaje i nešto nepretvorenog kremenja, koji poslije postupno prelazi u tridimit ili kristobalit, te uzrokuje naknadno rastezanje opeke (sl. 2). Zato bi

maseni udio zaostalog kremenja trebao biti manji od 1%. Međutim, katkad je naknadno rastezanje čak poželjno, kako bi svod (npr. poklopci električne peći) došao pod tlačno opterećenje.

Prosječni je sastav silika-opeka s 98% silicijeva dioksida nakon pečenja: 1% zaostalog kremenja, ~5% amorfnoga silicijeva dioksida te po 45...50% kristobalita i tridimita. Silika-opeke s manjim udjelom silicijeva dioksida imaju manje kristobalita (do 15%) i više tridimita (do 80%) zbog nečistoća u sirovinama (osobito alkalija).

Silika-opeke, posebno one s vapnenim vezivom, ističu se velikom tlačnom čvrstoćom pri visokoj temperaturi. Karakteristična je i razlika od samo 10 °C između početnog i potpunog omekšavanja (sl. 1), jer je čak i pri visokim temperaturama udio staklene faze malen. Pri 1600 °C maseni udio taline iznosi 10...20%, a naglo raste, već prema stupnju čistoće, tek na temperaturi višoj od 1650 °C, tako da omekšavanje započinje između 1650 i 1700 °C.

Silika-opeke izvanredno su otporne prema naglim temperaturnim promjenama na temperaturi višoj od 600 °C, pa se primjenjuju u agregatima koji su izloženi stalnim temperaturnim promjenama (koksne i plinske peći, predgrijači zraka i poklopci električnih peći). Mnogo se upotrebljavaju u metalurškim pećima, ali i u pećima za taljenje stakla, jer su otporne prema djelovanju staklenih talina. Međutim, zagrijavati ih treba vrlo oprezno i temperaturu povisivati postupno, zbog njihova vrlo jakog toplinskog rastezanja do 700 °C.

Poroznost silika-opeka iznosi 16...25% i ovisi o pakiranju zrna. Osim toga, pri pretvorbi kremenja u kristobalit pojavljuje se dodatna poroznost, koja ovisi o vrsti sirovine.

Otpornost je silika-opeka prema većini talina i plinova dobra. Pare alkalija uzrokuju, međutim, jaku koroziju, jer alkalijski oksidi znatno snižuju temperaturu taljenja silicijeva dioksida.

Šamotni materijali. Šamotnim se materijalima nazivaju vatrostralni proizvodi izrađeni od gline, koji se, već prema sastavu, mogu primjenjivati pri temperaturama 1250...1850 °C. Osnovni su sastojci za šamotne proizvode pečena i sirova glina. Sirova se glina dodaje kao vezivo, a pečena se glina dobiva pečenjem i grubim mljevenjem vatrostralne gline i naziva se šamot. Omjer pečene prema sirovoj glini u šamotnim opekama iznosi 0,5...0,9. Kakvoća šamotnih proizvoda ovisi o sirovini. Upotrebljavaju se glineni škrljavci s velikim udjelom aluminijeva oksida, tzv. mršave gline, koje zbog velikog udjela kremenja smanjuju plastičnost, i plastične vezivne gline, koje se pretežno ili potpuno sastoje od finokristaliziranog kaolinita i ilitnih glinenih minerala. Za kvalitetne šamotne materijale mora maseni udio aluminijeva oksida u sirovini biti što veći, ali najviše do 45%, udio željeznog(III) oksida što manji (<4%), alkalijskih oksida <3% i zemnoalkalijevih oksida <1,5%. U neutralnom šamotnom materijalu količinski omjer Al₂O₃ i SiO₂ iznosi 1 : 2, kiseli sadrži više SiO₂ (najviše do 85%), a bazični više Al₂O₃.

Šamotni se materijali proizvode suhim, polusuhim i plastičnim postupkom te lijevanjem (tabl. 6).

Tablica 6
NAČIN PROIZVODNJE I KARAKTERISTIKE ŠAMOTNIH OPEKA

Proizvodni postupak	Maseni udio vezivne gline %	Maseni udio vlage %	Linearno stezanje %	Stabilnost oblika	Oblikovanje
Suhi	5...15	3...5	0...1	vrlo dobra	visokotlačne preše, vibriranje, nabijanje
Polusuhi	20...30	4...6	0...3	dobra	visokotlačne preše
Plastični	35...50	12...16	6...8	umjerena	preša za istiskivanje, naknadno prešanje ili ručno oblikovanje
Lijevanje	30...50	10...20	0...3	umjerena do dobra	gipsani kalupi

Pri izradbi mase suhim ili polusuhim postupkom vezivna se glina vlaži vodom i dodaje ostalim komponentama u miješalici. Masa se zatim oblikuje mehaničkim ili hidrauličnim tijesnicama.

Masa u plastičnom stanju dobiva se tako da se usitnjeni, pečeni i klasirani šamot i osušena i usitnjena glina najprije suho, a zatim uz dodatak vode intenzivno pomiješaju u pužnici ili protutruj-

nim miješalicama, a u pužnoj preši prerađuju i istiskuju u obliku jezgre velikog promjera. Od nje se režu komadi od 30...50 kg i ostavljaju da odleže uz povremeno vlaženje. Pošto je tako postala podatnija za oblikovanje, masa se prerađuje tijeskom za istiskivanje (ekstruderom), a zatim joj se mehaničkim ili hidrauličnim tijescima daje konačni oblik, ili se ručno prerađuje pneumatskim nabijačima.

Sirovi otpresci, nastali suhim, polusuhim ili plastičnim postupkom, oprezno se suše u kanalnim ili komornim sušarama i zatim peku u tunnelnim ili kružnim pećima (v. *Keramika*, TE 7 str. 63) pri temperaturi 1250...1500 °C. Optimalna temperatura ovisi o količini talitelja (oksidi željeza, kalcija, natrija i kalija) u sirovinama.

Lijevanje u kalupe primjenjuje se za posebne oblike šamotnih proizvoda kao što su lake šamotne opeke i tankostjene šamotne cijevi.

Lake šamotne opeke izolacijski su vatrostalni proizvod male gustoće. Prilikom njihove pripreve masi za prešanje dodaju se sagorive tvari, kao što je ugljena prašina, piljevina, ili druge organske tvari, koje nakon izgaranja za vrijeme pečenja ne daju mnogo pepela, a ostavljaju šupljine. Tako dobivene lake opeke gustoće su $1,5 \text{ g/cm}^3$. Još se manje gustoće postižu dodavanjem kemikalija koje u međusobnoj reakciji razvijaju plinove. Manje vrijedni laki vatrostalni materijali dobivaju se miješanjem i pečenjem vatrostalnih glina s dijatomejskom zemljom.

Vatrostalnost šamotnih opeka uvelike ovisi o prisutnosti *mulita*, $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$, koji nastaje pri pečenju, a ima veliku vatrostalnost, malen koeficijent linearnog toplinskog rastezanja i otporan je prema naglim temperaturnim promjenama. *Mulit* se počinje stvarati pri 950 °C, a njegovo nastajanje može pospješiti malim količinama oksida kalcija i magnezija. Na svojstva šamotnih materijala utječe i udio alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida u sirovinama, pa procese koji se zbivaju prilikom pečenja valja pratiti u faznom sustavu $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Posljedica prisutnosti spomenutih oksida jest staklena faza koja nastaje već pri temperaturi nižoj od 1000 °C, a određena količina preostaje i nakon pečenja. Već prema vrsti šamotnog materijala, udio te faze može dosegnuti i do 60%. Čak i u alkalijskim siromašnijim šamotnoj opeki s udjelom aluminijeva oksida ~42% ima ~15% staklene faze. Ostatak čini ~55% *mulita* i ~30% kristobalita.

Šamotni su materijali vatrostalni i pri povišenom tlaku i otporni su na kemijsko djelovanje taline. Otvorena poroznost šamotnih proizvoda iznosi 14...25%, a ovisi o načinu oblikovanja. Primjenom visokih tlakova pri oblikovanju dobiju se manje porozni proizvodi, a razmjerno tome mijenjaju se i vrijednosti tlačne čvrstoće (10...50 N/mm²).

Šamotni proizvodi od 1960. gube na važnosti, ali se još uvijek mnogo primjenjuju za oblaganje donjih dijelova visokih peći, komora u koksarama i plinarama, ložišta industrijskih peći, parnih kotlova, generatora, za izradbu opeka za saće staklarskih peći, u čeličarnama itd.

Vatrostalni materijali bogati aluminijevim oksidom. Za proizvodnju vatrostalnog materijala velike vatrostalnosti (s točkom omeškavanja >1750 °C) važan je velik udio aluminijeva oksida (>45%) pa se u tu svrhu, osim šamota, upotrebljavaju i sirovine kao što su silimanit, andaluzit, disten, *mulit*, boksit, čista glinica i korund.

Drugi glavni sastojak tih proizvoda jest silicijev dioksid. Udio nečistoća unesenih sirovinama, prije svega titanova(IV) oksida, željeznog(III) oksida i alkalija, ne smije prijeći vrijednost od ukupno 6%.

Silimanit, andaluzit i disten pečenjem prelaze u *mulit*, koji ima najbolja vatrostalna svojstva (v. *Silicij*, TE 12, str. 86). Za andaluzit i disten temperature su potpunog prijelaza u *mulit* 1300...1500 °C, a za silimanit >1500 °C.

Boksit se pretežno sastoji od aluminijeva oksida, a osim silicijeva dioksida glavne su primjese željezni(III) oksid i titanov(IV) oksid (v. *Aluminij*, TE 1, str. 224). Ako se boksit neposredno upotrebljava kao sirovina za vatrostalni materijal, treba sadržavati mnogo aluminijeva oksida, što manje željeznog(III) oksida i mora se dehidrirati prepečenjem.

Glinica je gotovo čisti aluminijev oksid koji se dobiva od boksita, a prerađuje se kalciniranjem i sinteriranjem, odnosno taljenjem.

Sinterirani i taljeni *mulit* dobiva se od prikladnih mješavina kaolina i kalcinirane glinice (v. *Silicij*, TE 12, str. 86).

Korund daje pečenom materijalu bolju otpornost na visokoj temperaturi, jer se na njegovoj površini stvaraju kristali *mulita*, dok od boksita nastaju samo fina zrna korunda. Stoga je tlačna čvrstoća pri povišenoj temperaturi mnogo bolja u korundne nego u boksitne opeke. Bolju otpornost prema habanju ima taljeni korund, dok sinterirani korund ima bolja svojstva u vrućem, jer glinica omogućuje jaču keramičku vezu.

Vatrostalni materijali bogati aluminijevim oksidom proizvode se istim postupcima kao i šamotni materijali i peku se u uobičajenim keramičkim pećima, ali su temperature pečenja mnogo više (1550...1700 °C).

Otpornost je vatrostalnih materijala bogatih aluminijevim oksidom prema djelovanju bazičnih troski i staklenih talina koje sadrže alkalije vrlo dobra, osim za troske s omjerom $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ većim od 1,6, jer su takvi materijali osjetljiviji prema djelovanju alkalija. Otpornost prema talinama željeza i čelika općenito je dobra i poboljšava se dodatkom kromnog(III) oksida. Povećanje trajnosti postiže se i natapanjem tih materijala katranom i smolama.

Vatrostalni materijali bogati aluminijevim oksidom najviše se upotrebljavaju u metalurgiji, proizvodnji cementa i stakla. Od boksitnih opeka izrađuju se poklopci i tave električnih peći, upotrebljavaju se i za oblaganje posuda za miješanje i transport rastaljenoga sirovog željeza, a silimanitni se materijali primjenjuju i u predgrijačima zraka.

Bazični vatrostalni materijali. Tipični je predstavnik te skupine *magnezitni materijal* koji se pretežno sastoji od magnezijeva oksida (>80%). Glavna je sirovina magnezijev karbonat (mineral magnezit). On se prvo zagrijavanjem na 800...900 °C prevodi u magnezijev oksid, koji se zatim sinterira u rotacijskim ili jamnim pećima na što višoj temperaturi (~1500 °C), po mogućnosti na onoj na kojoj će se poslije peći, kako bi stezanje pri pečenju bilo što manje i kako bi se dobio što kompaktniji proizvod.

Sinteriranom magnezijevom klinkeru dodaje se voda da bi se otopio kalcijev oksid, a zatim se usitnjuje valjkastim drobilicama i melje.

Od tako dobivenog sinteriranoga magnezijeva oksida priređuju se mješavine različite granulacije, dodaje se 2...3% vode i prikladno vezivo, a zatim se sve intenzivno miješa i strojno oblikuje pod tlakom. Zbog malog udjela vode suši se vrlo kratko. Sirove prešane opeke imaju malu čvrstoću, osobito na bridovima, pa s njima treba vrlo oprezno rukovati. Opeke se peku u tunnelnim ili kružnim pećima pri temperaturi višoj od 1500 °C. Kao talitelj pri pečenju djeluje željezni(III) oksid, kojeg udio može biti do 8% i koji reagira s magnezijevim oksidom tvoreći spinelnu strukturu. Time se poboljšava tlačna čvrstoća na visokoj temperaturi i otpornost prema nagloj promjeni temperature.

Ruda kromit, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, često se dodaje sinteriranom magnezitu, pa se, već prema udjelu kromnog(III) oksida (25...70%), dobivaju *kromitni* ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 25\%$, $\text{MgO} < 25\%$), *magnezitno-kromitni* ili *kromitno-magnezitni vatrostalni materijali* (25...55% MgO). Dodatak kromita povećava otpornost prema naglim temperaturnim promjenama i prema kemijskom djelovanju talina ili plinova.

Dolomitni vatrostalni materijal proizvodi se od dolomita, koji je od magnezita dostupniji i jeftiniji. Proizvodni je postupak za dolomitne opeke uglavnom jednak onome za magnezitne opeke. Sinterirani se dolomit miješa s katranom i tako se izrađuju nabojne mase kojima se pokrivaju podovi Siemens-Martinovih peći. Takve se mase sve češće upotrebljavaju za vruće popravke peći. Nedostatak je tog materijala što je neotporan prema atmosferilijama ako nije potpuno kompaktan i neporozan.

Forsteritni vatrostalni materijal nije zbog skupoće često u upotrebi, ali je njegov glavni sastojak, forsterit, $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, od svih magnezijevih silikata najstabilniji pri visokim temperaturama. Dobiva se žarenjem minerala olivina s magnezijevim oksidom, a upotrebljava se u prvom redu u indukcijским pećima za taljenje obojenih metala.

Specijalni vatrostalni materijali. Osim uobičajenih vatrostalnih materijala postoji i niz specijalnih materijala koji se grubo mogu podijeliti na oksidne i neoksidne.

Ugljik ima među neoksidnim materijalima veliko praktično značenje, jer ima vrlo dobru vatrostalnost, ali mu je velik nedostatak što izgara u prisutnosti kisika. Amorfni ugljik počinje izgarati pri 400 °C, grafit pri 750 °C, a dijamant pri ~850 °C.

Ugljične se opeke sastoje od mješavine prirodnih ili umjetnih sirovina (koks, antracit, drveni ugljen) koje se povezuju katranom ili smolom, prešaju i peku pri 1300 °C bez prisutnosti zraka. Važna su svojstva tih opeka malen koeficijent linearnog toplinskog rastezanja i velika otpornost prema kiselim ili bazičnim troskama. Njihova je primjena pri visokim temperaturama moguća samo u odsutnosti ili uz vrlo malu koncentraciju kisika. Primjenjuju se u visokim pećima za oblaganje podova, gnijezda i sedla te u električnim pećima za taljenje metala.

Grafit se često dodaje drugim materijalima (u količini od 5·30%) radi povećanja otpornosti prema naglim temperaturnim promjenama i prema djelovanju troske. Grafitni lonci izrađuju se od jednog dijela grafita i 1·3 dijela vatrostalne gline, a ta se masa nakon sušenja peče bez pristupa zraka. Upotrebljavaju se za taljenje i legiranje čelika i drugih metala, a odlika im je, osim vatrostalnosti, što na talinu djeluju reduktivno i štite je od oksidacije.

Karborund se obično sastoji od 40·90% silicijeva karbida, SiC, a ostatak čine različita veziva. Pretežno se upotrebljavaju veziva na osnovi vatrostalne gline koja stvara keramičku vezu. Osim toga, moguće je i međusobno povezivanje čestica silicijeva karbida sinteriranjem te veza preko silicijeva nitrida Si₃N₄ i oksinitrida Si₃ON₂.

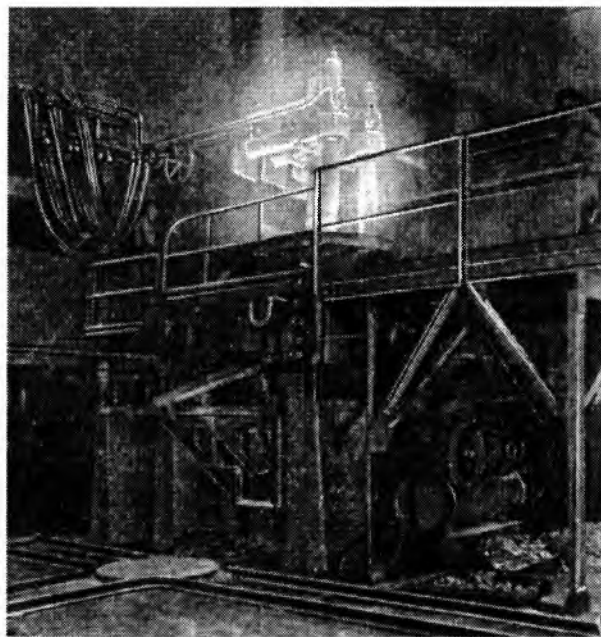
Tijekom oksidacijskog pečenja pri temperaturi 1400·1600 °C silicijev karbid se površinski mijenja. Nastaje silicijev dioksid koji oblaže ostala zrna silicijeva karbida i štiti ih od dalje oksidacije. Karborund se u oksidacijskoj atmosferi može primjenjivati do 1600 °C, a u neutralnoj i slabo redukcijskoj do 1700 °C. Pokazuje veliku savojnu čvrstoću u vrućem, dobru toplinsku provodnost, malen koeficijent linearnog toplinskog rastezanja i vrlo je otporan prema naglim temperaturnim promjenama, mehaničkom trošenju i prema talinama metala, pa se primjenjuje u gradnji peći s neizravnim loženjem i u izradbi posebnog vatrostalnog pribora (kapsule, lonci, cijevi).

Veliku važnost među specijalnim vatrostalnim materijalima imaju materijali na osnovi cirkonijeva silikata i cirkonijeva(IV) oksida. Cirkonijev silikat, ZrSiO₄, pojavljuje se u prirodi kao mineral cirkon. Rasпада se pri ~1700 °C na cirkonijev(IV) oksid i talinu silicijeva dioksida. Raspad može nastati i pri nižim temperaturama, što ovisi o količini primjesa. Temperatura pečenja cirkonijevosilikatne opeke niža je od temperature raspada (~1600 °C), a vezivo nije potrebno jer cirkonijev silikat jako rekristalizira. Zbog malog koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja otporan je prema naglim temperaturnim promjenama, a primjenjuje se u industriji stakla, i to uglavnom u kadnim pećima za taljenje borosilikatnog i opalnog stakla, te u čeličanicama za oblaganje ljevačkih lonaca i za izradbu izljevnih sapnica, ali samo za dijelove koji ne dolaze u izravan dodir s troskom.

Cirkonijev(IV) oksid, ZrO₂, upotrebljava se kao vatrostalni materijal razmjerno kratko vrijeme, ali je njegova primjena sve veća. Pri sobnoj je temperaturi stabilan u obliku monoklinskog minerala badelejita, koji pri 1100 °C prelazi u tetragonsku modifikaciju. Taj je prijelaz povrativ i povezan s velikom promjenom

peratura je pečenja viša od 1800 °C, kada nastaje jaka kristalizacija i rekristalizacija. Pojedina se zrna međusobno sinteriraju bez vezivne faze. Postiže se vrlo velika čvrstoća, pa je taj materijal vrlo otporan prema jakim mehaničkim i temperaturnim opterećenjima. Otporan je i prema djelovanju kiselih, a osobito bazičnih troski. Poboljšanje otpornosti prema koroziji postiže se dodatkom kromnog(III) oksida.

Zbog vrlo velike vatrostalnosti (talište ~2700 °C) cirkonijevooxidni vatrostalni materijal upotrebljava se za izradbu lonaca za taljenje plemenitih metala i za gradnju visokotemperaturnih peći koje rade na temperaturi višoj od 2000 °C, kao što je npr. indukcijska peć za taljenje platine, dok je u čeličanicama njegova primjena označila napredak u tehnologiji lijevanja čelika.



Sl. 3. Elektrolučna peć za proizvodnju elektrotaljenih vatrostalnih materijala

Elektrotaljeni vatrostalni materijali. Opisani silikatni, šarmotni, bazični i specijalni vatrostalni materijali proizvode se uobičajenim keramičkim postupcima, a većinom se oblikuju prešanjem prije pečenja. Međutim, neki se vatrostalni materijali oblikuju lijevanjem taline jer pri visokim temperaturama imaju dovoljnu električnu provodnost da se mogu taliti u elektrotopnim ili elektrolučnim pećima (sl. 3). Stoga se nazivaju elektrotaljenim vatrostalnim materijalima, a proizvode se od smjese praškastih suhih oksidnih sirovina koje se tale pri temperaturi višoj od 2000 °C. Grijači su elementi u elektrolučnim pećima grafitne elektrode, a jakost struje iznosi 3000·6000 A. Vanjski očvršnuti sloj taline djeluje i kao obloga peći. Talina se oblikuje lijevanjem u pješćane ili grafitne kalupe, u kojima za kratko vrijeme očvršne u kristalizirani blok.

Tablica 7
PRIMJERI SASTAVA ELEKTROTALJENIH VATROSTALNIH MATERIJALA

Proizvod	Kemijski sastav (maseni udio) %						Mineralni sastav (maseni udio) %				
	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	RO*	R ₂ O**	Mulit	α-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Staklo
Elektrotaljeni mulit	18·21	—	72·79	2·4	<1	1,5	50	20·25	—	—	20
Aluminijev-silicijev-cirkonijev- oksidna opeka	11	34	52	~0,8	<1	~2	—	40·45	—	27·35	25·30
Elektrotaljena korundna opeka	~1	—	98	~0,2	<1	~1	—	38	60	—	2
Elektrotaljena opeka od β-Al ₂ O ₃	—	—	~95	—	—	~5	—	—	~99,5	—	—

*RO=CaO, MgO

**R₂O=Na₂O, K₂O

obujma, koja se, međutim, može izbjeći dodatkom magnezijeva i kalcijeva oksida.

Za izradbu cirkonijevooxidnih opeka upotrebljava se fino-zrnati cirkonijev(IV) oksid kemijske čistoće veće od 98%. Tem-

Opisanim se načinom proizvode elektrotaljeni mulit (v. Silicij, TE 12, str. 86), elektrotaljeni materijal od aluminijeva oksida i alikalija (Na₂O), materijal koji sadrži smjesu oksida aluminija, silicija i cirkonija (tabl. 7) te elektrotaljeni korund (v. Aluminijevi

spojevi, TE1, str. 220), od kojega se izrađuju korundne opeke koje imaju vrlo visoku temperaturu omekšavanja (~1880 °C).

Sastav se elektrotaljenih vatrostralnih materijala može prilagoditi zahtjevima upotrebe. Gustoća je tih materijala mnogo veća, a kakvoća površine mnogo bolja nego u ostalih vatrostralnih materijala. Lakše se utječe na tvorbu njihovih kristala, a zbog povoljne strukture imaju veliku mehaničku i kemijsku otpornost. Otvorena poroznost im je praktički jednaka nuli, a i zatvorena je poroznost vrlo malena, pa su stoga vrlo otporni prema koroziji.

Glavni su nedostaci tih materijala: manja otpornost prema naglim temperaturnim promjenama, potrebna velika čistoća sirovina, teško provediva naknadna obradba zbog velike tvrdoće i otpornosti prema habanju, veća potrošnja energije pri njihovoj proizvodnji te visoka cijena.

Elektrotaljeni vatrostralni materijali pretežno se upotrebljavaju za gradnju bazena staklarskih peći, ali i u čeličanicama, za oblaganje metalurških peći itd.

Neoblikovani vatrostralni materijali. Uz najvažniju skupinu vatrostralnih proizvoda, oblikovane opeke, sve su važniji i neoblikovani materijali. Sastoje se od smjese vatrostralnih sirovina i veziva, a oblikuju se i toplinski obrađuju tek na mjestu primjene.

Kemijski sastav neoblikovanih vatrostralnih proizvoda i sirovina za njihovu proizvodnju jednaki su kao u oblikovanih proizvodima. Kriterij njihove podjele nije, međutim, kemijski sastav, nego primjena, pa se dijele na nabojne mase (neoblikovani proizvodi za gradnju monolitnih konstrukcija i za popravke), vatrostralne mortove i kitove, vatrostralna ljepila te materijale za premake i površinsku zaštitu.

Drugi je važan kriterij vrsta povezivanja među zncima sirovine. Konačni je rezultat povezivanja, kao i u opeka, keramička veza koja nastaje sinteriranjem tek pri visokoj temperaturi, dok su pojedina veziva djelotvorna u nižem temperaturnom području (tabl. 8). Međutim, nema postupnog prijelaza između razgradnje primarne veze i stvaranja keramičke veze. Stoga se s porastom temperature čvrstoća tih materijala najprije smanjuje na minimum, a zatim opet raste.

Tablica 8
VRSTE VEZE I TEMPERATURNOM PODRUČJE NJIHOVE
DJELOTVORNOSTI U NEOBLIKOVANIM VATROSTALNIM
MATERIJALIMA

Vrsta povezivanja	Područje djelotvornosti veziva	
	početak °C	kraj °C
Keramičko povezivanje sinteriranjem	1000	1200...1500
Hidraulično povezivanje	20	500...600
Povezivanje organskim vezivima	50	250
Povezivanje anorganskim vezivima	200...250	1000...1450
Povezivanje smjesom anorganskih i organskih veziva	50	1000...1450

Keramičko se povezivanje većinom postiže dodatkom vezivne gline. Stoga je čvrstoća na niskim temperaturama malena, jer se veza stvara tek na temperaturi višoj od 1000 °C, ali se dodacima za sinteriranje može prilagoditi svakoj svrsi. Međutim, sinteriranjem na nižim temperaturama snizuje se maksimalna temperatura primjene.

Hidraulično se povezivanje postiže cementom (v. *Cementi*, TE2, str. 585). Dodavanjem vode, smjese očvršćuju na sobnoj temperaturi, pri čemu nastaju mineralni hidrati. Sastav cementa znatno utječe na vatrostalnost proizvoda. Portland-cement dehidratira između 500 i 600 °C i pritom mu se smanjuje čvrstoća, ali zbog prisutnosti kalcijeva oksida može hidratirati pri hlađenju.

Aluminatni i taljeni aluminatni cementi postižu čvrstoću stvaranjem kalcijem bogatih hidroaluminata ili aluminijeva hidroksida. Pri grijanju dehidratiraju i smanjuje im se čvrstoća, ali se taj nedostatak može smanjiti povećanjem udjela aluminijeva oksida. S porastom udjela aluminijeva oksida temperatura primjene vatrostralnih betona doseže 1850 °C.

Dodatak organskih veziva, npr. sulfitnog ostatnog luga, katrana ili smola može znatno poboljšati vezivanje pri temperaturama do ~250 °C. Sušenjem se otopljeno vezivo izlučuje i sljepljuje zrna, no daljim zagrijavanjem organski dijelovi izgaraju

već pri razmjerno niskim temperaturama, tako da do temperature stvaranja keramičke veze ostaje razmjerno veliko područje vrlo male čvrstoće. Organska se veziva stoga većinom upotrebljavaju zajedno s anorganskim.

Kao anorganska se veziva najčešće upotrebljavaju aluminijev fosfat, alkalijski fosfati, fosforna kiselina i vodeno staklo, i to za sirovine s udjelom Al₂O₃ većim od 60%. Te su tvari postojeane do razmjerno visokih temperatura. Dodatak fosforne kiseline i fosfata masama iz sustava SiO₂-Al₂O₃ omogućuje početak djelotvornog očvršćivanja u temperaturnom području 200...250 °C, a veza se ostvaruje polikondenzacijom fosfata i reakcijom s aluminijevim oksidom iz osnovne sirovine.

Vodeno se staklo u prisutnosti tvari kiselog karaktera raspada, pri čemu nastaju reaktivne silikatne kiseline, koje kondenzacijom u polisilikatne kiseline djeluju očvršćujuće. Vlažne mase uz dodatak vodenog stakla ne očvršćuju bez zraka. Tek reakcijom s ugljičnim(IV) oksidom iz zraka raspada se vodeno staklo uz istodobno očvršćivanje mase.

Bazični materijal i mortovi sadrže slobodni magnezijev oksid, koji s kiselim kemijskim vezivima, kao što su otopine magnezijeva klorida, magnezijeva sulfata, te sumporne kiseline, očvršćuje uz nastajanje magnezijeva hidroksida i složenih magnezijevooksidnih spojeva. U početku se postiže velika čvrstoća, koja se s porastom temperature između 600 i 1200 °C jako smanjuje, a tek se na još višim temperaturama, pri nastanku keramičke veze, postižu početne vrijednosti.

Nabojne mase upotrebljavaju se za gradnju ili oblaganje monolitnih konstrukcija i agregata (npr. peći za taljenje) te za njihove popravke. Ugradnja im je jednostavna, a mogu se po potrebi ugrađivati i u vruće agregate. Ugrađuju se sipanjem, nabijanjem, prskanjem ili centrifugiranjem.

Gustoća je ugrađenih nabojnih masa manja od gustoće sirovih prešanih opeka. Te su mase poroznije i bolje izoliraju, a obično su otporne prema naglim temperaturnim promjenama. S druge pak strane, velika poroznost uzrokuje pojačano prodiranje talina i troske.

Većina se nabojnih masa izrađuje na osnovi glinice i silicijeva(IV) oksida. Područja su njihove primjene ista kao za odgovarajuće vatrostralne opeke. Za popravke elektrolyčnih peći, konvertera i sličnih uređaja upotrebljavaju se bazične mase od sinteriranog magnezita, dolomita ili kromita.

Vatrostralni mortovi i kitovi upotrebljavaju se za gradnju vatrostralnih opekama i za zatvaranje reški među opekama (tzv. fuge). Izrađuju se od fino-zrnatog vatrostralnog materijala, kojemu su kemijska i fizikalna svojstva jednaka svojstvima upotrijebljene vatrostralne opeke. Stoga se za svaku skupinu vatrostralnih opeka mora upotrijebiti odgovarajući mort i kit.

Dok vatrostralni mortovi očvršćuju keramičkom vezom tek pri visokim temperaturama, vatrostralni kitovi daju pri niskim i pri visokim temperaturama čvrsto povezan ozid. Kitovi su i mnogo otporniji prema koroziji, pogotovu prema djelovanju troske. Otpornost može biti čak bolja nego u opeka.

S porastom upotrebe keramičkih vlakana i drugih izolacijskih materijala raste i važnost *vatrostralnih ljepila*. Ona sadrže fino-zrnatu osnovnu supstanciju i kemijsko vezivo ili ljepilo koje očvršćuje već na sobnoj temperaturi, pa se njima izolacijski materijali mogu pričvrstiti na limene stijenke ili na ozid.

Vatrostalni premazi služe za zaštitu čeličnih dijelova na visokoj temperaturi od korozije te za zaštitu vatrootpornih obloga od djelovanja korozivnih plinova i prašine.

Keramička vatrostralna vlakna rezultat su najnovijeg razvoja u proizvodnji vatrostralnog materijala. Tehnologija njihove proizvodnje ista je ili vrlo slična tehnologiji proizvodnje staklenih vlakana (v. *Staklo*, TE12, str. 236; v. *Vlakna*). Kao sirovine upotrebljavaju se aluminijevi silikati (npr. kaolini) i aluminijev oksid. Proizvodi se izrađuju u obliku vune, rogožina, pustova, slojevitih blokova ili tzv. modula, ploča, papira, užadi i tkanja, a upotrebljavaju se za oblaganje peći za žarenje, tunelnih i komornih peći, kotlova i poklopaca. Papiri od keramičkih vlakana služe za brtvljenje reški, oblaganje izljevničkih žljebova, kalupa, laboratorijskih peći i kao zamjena za azbest. Konstrukcijski dijelovi od keramičkih vlakana primjenjuju se u industriji aluminija za sapnice, pločke, izljevne žljebove te za oblaganje razdjelnika.

LIT.: F. Harders, S. Kienow, Feuerfestkunde, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960. – W. Hinz, Silikate, Band 2. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1971. – Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merkmale. DIDIER Werke AG, Wiesbaden 1981. – H. D. Leigh, Refractories, W. C. Miller, Fibers, F. Rointari, Refractory Coatings, u djelu: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1982. – H. W. Hennicke, S. Kienow, Keramik, u djelu: K. Winnacker, L. Küchler, Chemische Technologie II. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1983. – H. Salmang, H. Scholze, Keramik, Teil 2, Keramische Werkstoffe. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1983. – W. Trier, Glasschmelzöfen. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1984. – PRE (Fédération Européenne des Fabricants de Produits Réfractaires), Refractory Materials, Recommendations, Zürich 1985. – F. Vollertsen, S. Vogler, Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1989. – H. A. Schaeffer, Feuerfeste Materialien, u djelu: Allgemeine Technologie des Glases. Universität Erlangen, 1990. – W. Schulle, Feuerfeste Werkstoffe, Feuerfestkeramik, Prüftechnische Beurteilung, Werkstofftypen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990.

R. Laslo

VEKTORI, MATRICE I TENZORI, osnovni pojmovi dijela matematike koji se danas naziva *linearna algebra*. Linearna algebra je u matematičkoj podjeli dio *algebre* (v. *Aritmetika i algebra*, TE 1, str. 371), grana matematike koja se bavi proučavanjem vektorskih prostora, matrica, linearnih sustava, linearnih, bilinearnih i multilinearnih preslikavanja. Uz *matematičku analizu*, linearna algebra čini osnovu tzv. više matematike. Razvojem novih numeričkih postupaka i posebice razvojem računalnih znanosti linearna algebra postaje sve važniji dio matematike.

Začeti se linearne algebre susreću pri rješavanju sustava linearnih jednadžbi u problemima koji su postavljeni još u staroegipatskoj matematici.

Gaussova metoda rješavanja linearnih sustava dobila je ime pošto ju je C. F. Gauss (1777–1855) opisao u članku u kojem je prikazao računanje orbite asteroida Pallas, iako je ta metoda upotrebljavana i mnogo ranije. Nadopunu Gaussova postupka opisao je 1888. godine W. Jordan, rješavajući simetrični sustav jednadžbi u primjenama u geodeziji.

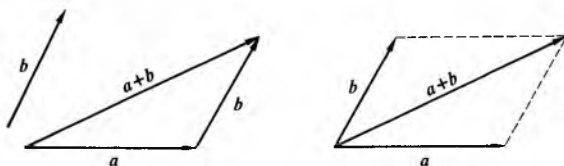
Naziv *matrica* prvi je put u matematičkoj literaturi spomenut 1850. u članku J. J. Silvestera. Matricno množenje prvi je (implicitno) upotrijebio Gauss 1801. godine u radu *Disquisitiones Arithmeticae* pri proučavanju kvadratnih formi. Inverzna se matrica prvi put spominje 1858. u članku *A Memoir on the Theory of Matrices* A. Cayleya, u kojem je on opisao osnovna svojstva matrica, povezujući ih sa sustavom linearnih jednadžbi. Pojam *ranga matrice* uveo je G. Frobenius 1879. preko minora matrice.

Cramerovo pravilo za rješavanje linearnih sustava navedeno je 1750. u radu G. Cramera, u kojem je on rješavao problem nalaženja ravninske krivulje koja prolazi zadanim skupom točaka. Za sustave reda 2 i 3 iste se formule nalaze u radovima C. Maclaurina objavljenim posmrtno 1848. godine. Svojstva determinanata utvrdili su između ostalih E. Bezout (1739–1784), A. T. Vandermonde (1735–1796) i P. S. Laplace (1749–1827). Samo ime, notaciju, pojam minora i razvoj po retcima ili stupcima dao je A. L. Cauchy 1812. godine.

Osnovu za skalarni i vektorski umnožak i pojam vektora postavio je W. R. Hamilton otkrićem kvaterniona 1843. godine, no u današnjem obliku prvi ih je upotrijebio J. W. Gibbs 1901. godine. Osnovne ideje *n*-dimenzijskog vektorskog prostora, linearne zavisnosti i nezavisnosti, potprostora i baze nalazimo 1862. u radu H. Grassmana *Ausdehnungslehre*. Apstraktnu definiciju vektorskog prostora prvi je dao G. Peano 1888. godine, kada je uveo i pojam dimenzije. Njegov je rad bio skoro zaboravljen, da bi se isti sustav aksioma pojavio 1918. u knjizi *Space-Time*-Matter H. Weyla. U istom je radu dana i suvremena definicija linearnog operatora.

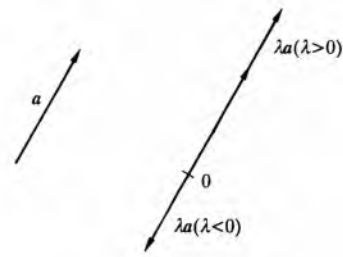
KLASIČNA ALGEBRA VEKTORA

Prostor V^3 . Skup vektora u trodimenzijskom prostoru naziva se klasičnim vektorskim prostorom i označuje se s V^3 . Pod klasičnim vektorom podrazumijeva se dužina kojoj je propisan smjer i orijentacija (strelica!), s time da početna točka vektora može biti bilo koja točka u prostoru. Operacije na njemu definirane su geometrijskim putem: zbroj dvaju vektora pravilom tro-



Sl. 1. Zbrajanje vektora, pravilo trokuta i pravilo paralelograma

kuta ili paralelograma (sl. 1), a umnožak skalara i vektora na prirodan način (sl. 2).



Sl. 2. Množenje vektora skalantom

Neka je *Oxyz* pravokutni Kartezijev koordinatni sustav u prostoru (v. *Analitička geometrija*, TE 1, str. 275), a *i, j, k* jedinični vektori u smjeru koordinatnih osi, tzv. *koordinatni vektori*. Tada se svaki vektor *a* iz V^3 može na jedinstveni način prikazati u obliku

$$a = a_x i + a_y j + a_z k. \tag{1}$$

Time je vektor *a* rastavljen u komponente po ortogonalnoj bazi *i, j, k*. Komponente a_x, a_y, a_z projekcije su vektora *a* na koordinatne osi. Ako su α, β, γ kutovi što ih zatvara vektor *a* s koordinatnim osima te $|a|$ duljina vektora, tada vrijedi

$$a_x = |a| \cos \alpha, \quad a_y = |a| \cos \beta, \quad a_z = |a| \cos \gamma, \tag{2}$$

s tim, da je uvijek

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1. \tag{3}$$

Operacije zbrajanja vektora i množenja vektora skalantom mogu se opisati pomoću njihovih komponenta:

$$a + b = (a_x + b_x)i + (a_y + b_y)j + (a_z + b_z)k, \tag{4}$$

$$\lambda a = (\lambda a_x)i + (\lambda a_y)j + (\lambda a_z)k.$$

Skalarni umnožak. Operacija *skalarnog umnoška* koja dvama vektorima pridružuje skalarnu veličinu definirana je u prostoru V^3 izrazom

$$a \cdot b := |a||b| \cos \varphi, \tag{5}$$

gdje je φ kut koji zatvaraju ti vektori. Taj umnožak ima sljedeća svojstva: $a \cdot a \geq 0$ (pozitivnost), $a \cdot b = b \cdot a$ (komutativnost), $(\lambda a) \cdot b = \lambda (a \cdot b)$ (homogenost) te $a \cdot (b + c) = a \cdot b + a \cdot c$ (distributivnost).

Kako su koordinatni vektori međusobno okomiti i jedinične duljine, vrijedi $i \cdot i = j \cdot j = k \cdot k = 1$, $i \cdot j = j \cdot k = k \cdot i = 0$. Zaključuje se da se skalarni umnožak može računati i pomoću izraza

$$a \cdot b = (a_x i + a_y j + a_z k) \cdot (b_x i + b_y j + b_z k) = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z. \tag{6}$$

Duljina vektora je

$$|a| = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}, \tag{7}$$

a kut među dvama vektorima

$$\cos \varphi = \frac{a \cdot b}{|a||b|} = \frac{a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2} \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}}. \tag{8}$$

Vektorski umnožak. Dok se skalarni umnožak može jednostavno poopćiti i na druge vektorske prostore, *vektorski umnožak* karakterističan je za trodimenzijski prostor. To je preslikavanje, nazvano još vanjsko množenje, koje dvama vektorima *a* i *b* različitim od nule pridružuje treći vektor *c* sa sljedećim svojstvima: $|c| = |a||b| \sin \varphi$, okomit je na *a* i na *b*, trojka *a, b, c* čini