

Nghiên cứu chế tạo cốt liệu chịu lửa cao nhôm thiêu kết cao cấp tabular cho ngành công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa từ nguồn nguyên liệu trong nước

Nguyễn Thị Thu Hà^{1*}, Trần Thị Minh Hải¹, Hoàng Lê Anh¹

¹ TT.Vật liệu chịu lửa và chống cháy, Viện Vật liệu Xây dựng

TỪ KHOÁ

Vật liệu chịu lửa
Cốt liệu chịu lửa,
Tabular

TÓM TẮT

Cốt liệu chịu lửa để sản xuất vật liệu chịu lửa cao cấp trong nước hiện nay đều phải nhập khẩu trong khi nguồn nguyên liệu trong nước sẵn có. Cốt liệu chịu lửa cao nhôm cao cấp Tabular có thành phần chính là ôxít nhôm được tổng hợp theo phương pháp thiêu kết ở nhiệt độ cao, có các ưu điểm đặc biệt nổi trội như: mức độ đồng nhất cao, ít tạp chất, độ cứng và độ bền sốc nhiệt cao, độ xốp và độ hút nước thấp. Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu lựa chọn nguyên liệu, ảnh hưởng của độ mịn phối liệu, nhiệt độ nung, phụ gia thiêu kết đến khả năng chế tạo cốt liệu tabular. Cốt liệu tabular chế tạo từ nguyên liệu oxit và hydroxit nhôm Nhân Cơ có khối lượng thể tích > 3,5 g/cm³, độ xốp < 3 %, độ cứng 9 Mohs, được ứng dụng chế tạo bê tông chịu lửa sử dụng tại vị trí làm việc khắc nghiệt trong lò quay xi măng, lò luyện thép cho tuổi thọ tương đương với bê tông được chế tạo từ cốt liệu Tabular nhập khẩu. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng sử dụng nguyên liệu trong nước chế tạo cốt liệu chịu lửa cao cấp phục vụ cho ngành công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa, luyện kim, xi măng.

KEYWORDS

Refractory material
Refractory aggregates
Tabular

ABSTRACT

Refractory aggregates for the production high-grade refractory materials in the country currently must be imported while domestic raw materials are available. Tabular high-grade alumina refractory aggregate, whose main component is aluminum oxide, is synthesized by the method of agglomeration at high temperature, with special advantages such as: high degree of homogeneity, low impurities, high hardness and thermal shock resistance, low porosity and water absorption. This paper presents the results of study on the selection of raw materials, the influence of aggregate fineness, heating temperature, sintering additives on the ability to produce tabular. The topic has selected the main production materials are Nhan Co aluminum oxide and hydroxide for research. The research product sample achieved requirements such as density > 3,5 g/cm³, porosity < 3 %, hardness 9 Mohs. The product of the project is applied to manufacture refractory castable used at locations subject to harsh conditions in cement rotary kilns, steel furnaces. The results of the study show the potential of using domestic materials to manufacture high-grade refractory aggregates for the refractory, metallurgy, and cement industries.

1. Giới thiệu

Ngành công nghiệp luyện kim và công nghiệp xi măng là ngành kinh tế quan trọng của Việt Nam và cũng là hai ngành tiêu thụ vật liệu chịu lửa (VLCL) lớn nhất. Hiện nay, ngành luyện kim và xi măng vẫn đang được đầu tư mạnh, hiện mỗi năm tiêu thụ hàng nghìn tấn bê tông chịu lửa (BTCL) cao cấp các loại. Con số này sẽ tăng nhanh do tốc độ đầu tư chuyển đổi công nghệ theo hướng sử dụng BTCL cao cấp do có những ưu điểm thời gian thi công sửa chữa lò nhanh, chi phí thấp; sử dụng cho các vị trí, cấu kiện dị hình, khó xây bằng gạch; chế tạo các sản phẩm đúc sẵn (pre-cast), dị hình đồng thời tạo ra thể vật liệu chịu lửa toàn khối vững chắc [2,8,9].

Trong bê tông chịu lửa, thành phần chính là cốt liệu chịu lửa chiếm khoảng 80 %, với nhu cầu sử dụng bê tông chịu lửa cao cấp

ngày càng tăng lên thì nhu cầu sử dụng các cốt liệu chịu lửa cao cấp như cốt liệu tabular, spinel cũng tăng nhanh chóng.

Cốt liệu chịu lửa cao nhôm cao cấp Tabular có thành phần chính là ôxít nhôm (Al₂O₃ > 99 %) có mức độ đồng nhất cao; ít tạp chất và dễ kiểm soát về chất lượng; độ cứng và độ bền sốc nhiệt cao; độ xốp và độ hút nước thấp,.. Các sản phẩm chịu lửa chế tạo từ cốt liệu chịu lửa Tabular có các tính năng vượt trội (độ chịu lửa, độ bền sốc nhiệt, độ chịu mài mòn, độ bền dao nhiệt,..) [7,16]. Cốt liệu Tabular thường được sử dụng để chế tạo bê tông chịu lửa, gạch chịu lửa và các phụ kiện chịu lửa cao cấp khác sử dụng xây lót tại các vị trí quan trọng trong lò công nghiệp. Hiện nay để sản xuất bê tông chịu lửa, gạch chịu lửa các nhà máy sản xuất đều phải nhập khẩu nguyên liệu tabular từ nước ngoài. Việc nghiên cứu chế tạo được loại cốt liệu này sẽ giúp các nhà máy sản xuất chủ động hơn trong sản xuất và cạnh tranh được giá

*Liên hệ tác giả: hasilicat@gmail.com

Nhận ngày 23/09/2021, sửa xong ngày 21/10/2021, chấp nhận đăng 04/11/2021

với các nhà cung cấp vật liệu chịu lửa trên thế giới.

Cốt liệu chịu lửa Tabular đi từ nguyên liệu chính là hydroxit nhôm hoặc ô xít nhôm kỹ thuật sẵn có từ hai nhà máy alumina Nhân Cơ và Tân Rai với công suất 1,3 triệu tấn/năm.

Đề tài nghiên cứu chế tạo cốt liệu chịu lửa cao nhôm thiêu kết Tabular từ nguồn nguyên liệu và điều kiện công nghệ sẵn có trong nước có giá thành cạnh tranh, có thể cung cấp cho các nhà máy sản xuất vật liệu chịu lửa, bê tông chịu lửa.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

a) Ôxít nhôm và hydroxit nhôm

Sử dụng hydroxit nhôm và oxit nhôm của nhà máy alumina Nhân Cơ có thành phần và tính chất như Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần và tính chất của ô xít nhôm và hydroxit nhôm.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả	
			Hydroxit nhôm	Ôxít nhôm
1	MKN (LOI)	%	33,45	0,93
2	Fe ₂ O ₃	%	0,07	0,00
3	Al ₂ O ₃	%	65,87	98,65
4	K ₂ O	%	0,01	0,00
5	Na ₂ O	%	0,25	0,28

b) Nguyên liệu khác

- Phụ gia giảm nhiệt độ thiêu kết: Sử dụng phụ gia TiO₂ loại R902 của hãng Dupont (Mỹ). Bột TiO₂ là dạng bột mịn màu trắng, hàm lượng TiO₂ > 91 %.

- Chất liên kết tạm thời: Chất kết dính được sử dụng để liên kết các hạt bột ôxít nhôm, chúng được sử dụng để tạo hình sản phẩm ban đầu (sản phẩm mộc). Chất kết dính phải có đặc điểm là sau khi thiêu kết, chất kết dính cháy hết và không còn nằm trong sản phẩm gốm, đề tài sử dụng lignosulfonat làm chất kết dính.

2.2. Phương pháp nghiên cứu.

- Phương pháp tiêu chuẩn: TCVN 6530:2016 (1,3); TCVN 6533:1999; JIS R2554; ISO 1927-4; TCVN 6415-18.
- Phương pháp phi tiêu chuẩn
 - + Phân tích thành phần hạt bằng thiết bị Lazer
 - + Phân tích thành phần pha: Bằng nhiễu xạ tia X trên máy D8 advance của hãng Brucker (Đức).
 - + Phân tích hình ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét SEM.

3. Nghiên cứu chế tạo tabular từ ôxít nhôm Nhân Cơ

3.1. Khảo sát các thông số công nghệ ảnh hưởng đến khả năng chế tạo tabular

a) Quy trình thí nghiệm mẫu

Mẫu ôxít nhôm được kiểm tra thành phần hóa học và cỡ hạt sau đó nung sơ bộ để chuyển khoáng γ sang α -Al₂O₃. Bột sau khi nung nghiền ướt trong máy nghiền bi, sấy hồ sau nghiền ở nhiệt độ 110°C, đánh tơi bột. Bột ôxít nhôm sau sấy tạo ẩm trộn với keo kết dính và tạo hình ép bán khô. Mẫu sau tạo hình sấy để loại bỏ ẩm và đưa vào nung. Kiểm tra các tính chất cơ lý của mẫu sau nung: khối lượng thể tích, độ xốp, độ co, ngoại quan.

b) Khảo sát khả năng nghiền mịn ôxít nhôm Nhân Cơ

Một trong các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng kết khối của ôxít nhôm chính là độ mịn. Để khảo sát khả năng nghiền của ôxít nhôm, đề tài tiến hành nghiền ướt ôxít nhôm đã nung sơ bộ trong máy nghiền bi siêu mịn với cùng một điều kiện nhưng thời gian nghiền khác nhau: 20 phút, 40 phút, 60 phút. Kết quả được đưa ra trong Bảng 2:

Bảng 2. Phân bố cỡ hạt của ôxít nhôm sau thời gian nghiền khác nhau.

TT	Phần % lọt tích lũy	Kích thước, (μ m)			
		Chưa nghiền	20 phút	40 phút	60 phút
1	Kích thước trung bình D50, μ m	85,4235	17,6829	9,6238	6,7733
2	Kích thước chiếm % lớn nhất, μ m	93,2531	24,3512	10,8283	7,1972

Kết quả phân tích cỡ hạt của các mẫu oxit nhôm với thời gian nghiền khác nhau cho thấy mẫu sau thời gian nghiền 20 phút độ mịn đã giảm đáng kể so với mẫu chưa nghiền. Tuy nhiên tiếp tục tăng thời gian nghiền độ mịn giảm chậm thể hiện qua D50 của các mẫu nghiền.

Để đánh giá ảnh hưởng của độ mịn đến khả năng chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular đề tài tiến hành tạo mẫu sau khi nghiền và ép mẫu ở cùng áp lực ép 80 MPa và nung cùng nhiệt độ 1600 °C, lưu 5 giờ để đánh giá khả năng tạo tabular. Kết quả đưa ra trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả mẫu sau nung ở 1600 °C.

TT	Ký hiệu	Viên ép	Viên nung	
		Khối lượng thể tích g/cm ³	Khối lượng thể tích, g/cm ³	Độ xốp %
1	M1(d50 = 85,4235 μ m)	1,32	2,28	40,2
2	M2(d50 = 17,6829 μ m)	1,52	2,52	31,9
3	M3(d50 = 9,6238 μ m)	1,71	2,75	27,8
4	M4(d50 = 6,7733 μ m)	1,86	2,92	24,4

Với các số liệu trên cho thấy mẫu có độ mịn càng cao thì khối lượng mộc càng tăng lên. Phối liệu có cỡ hạt mịn hơn cho mẫu sau nung có khối lượng thể tích cao hơn và độ xốp của mẫu cũng thấp hơn. Như vậy có thể thấy mẫu có độ mịn càng cao thì phản ứng kết khối diễn ra càng mạnh.

c) Ảnh hưởng lực ép tạo hình

Phối liệu chế tạo cốt liệu chịu lửa Tabular là phối liệu dạng hạt mịn không dẻo, kích thước hạt mịn, áp lực tạo hình dao động từ 50 đến 200 MPa[1]. Để đánh giá ảnh hưởng của lực ép tạo hình đến chất lượng của sản phẩm để tài tiến hành tạo mẫu từ 3 mẫu M2, M3, M4 với các áp lực nén khác nhau và nung ở nhiệt độ 1600 °C, lưu 5 h.

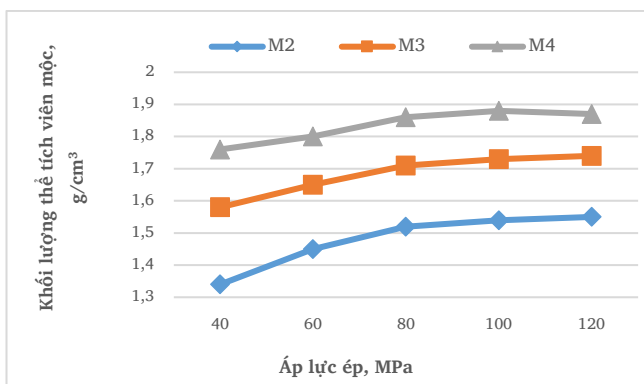
- Khối lượng thể tích viên mộc tăng mạnh khi lực ép tăng từ (40 ÷ 80) MPa, từ (80 ÷ 120) MPa tăng không đáng kể. Các mẫu có áp lực ép trên 100 MPa xảy ra hiện tượng nứt ngang. Vì vậy để tránh hiện tượng phân lớp khi ép dễ gây nứt mẫu sau khi ép và thiêu kết thì lực ép không được chọn quá cao nhưng cần phải đảm bảo mật độ mộc không quá thấp. Vì vậy lực ép hiệu quả là 80 MPa.

- Kết quả Hình 1 cũng cho thấy, với độ mịn khác nhau thì khi tăng lực ép đều làm tăng khối lượng thể tích của mẫu kể cả mẫu sau sấy và mẫu sau khi nung. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng áp lực ép thì khối lượng thể tích của mẫu hầu như không thay đổi hoặc tăng không đáng kể. Sự thay đổi khối lượng thể tích của mẫu có thể được giải thích dựa trên nguyên lý lực ép tăng làm giảm độ xốp của vật liệu, đồng thời làm tăng liên kết giữa các hạt liệu. Mặt khác, với vật liệu dạng bột nói chung và vật liệu ôxit nhôm nói riêng khi ép không thể loại bỏ được hoàn toàn lỗ xốp và mức độ giảm đến giới hạn nhất định thì có tăng áp lực ép cũng không làm khối lượng thể tích của vật liệu tăng lên.

Do đó, với áp lực ép duy trì từ 80 đến 100 MPa là đảm bảo được công nghệ tạo hình và chất lượng của gốm ôxit nhôm.

d) Khảo sát chế độ sấy

Để nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sấy mẫu, nhóm nghiên



cứ sử dụng mẫu M4 làm chuẩn, các chỉ tiêu công nghệ như sau: lực ép là 80 MPa, với các nhiệt độ sấy là 90 °C, 100 °C, 120 °C, 130 °C và thời gian lưu mẫu ở các nhiệt độ sấy trên là 24 giờ.

- Độ ẩm còn lại của mẫu sau sấy

Khi sấy ở nhiệt độ cao thời gian sấy sẽ dài hơn, đồng thời khả năng thoát hơi ẩm trong viên mộc tốt hơn do tính chất đối lưu của khí và hơi ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ sấy trên 110°C thì độ ẩm còn lại trong viên mộc gần như không thay đổi. Với giá trị độ ẩm còn lại ≈ 1 % là phù hợp cho quá trình nung thiêu kết sản phẩm.

Ở nhiệt độ sấy 90 °C và 100 °C, thời gian sấy ngắn hơn, nhiệt ẩm thoát ra ngoài ít hơn. Kết quả độ ẩm trong mẫu cao, không đáp ứng được yêu cầu cho việc nung thiêu kết sản phẩm.

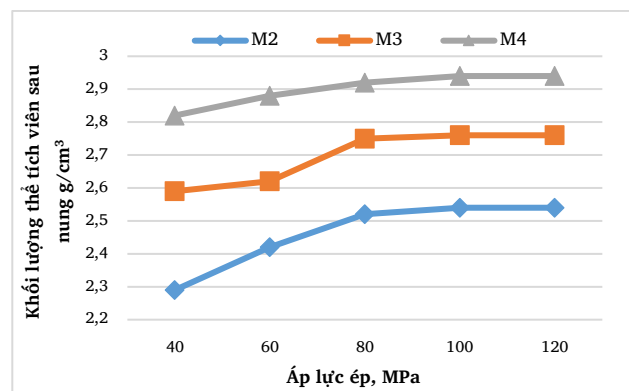
- Bề mặt của các mẫu sau sấy

Bề mặt mẫu bị ảnh hưởng rất nhiều bởi nhiệt độ sấy. Kết quả cho thấy, các mẫu sấy ở chế độ nhiệt 120 °C cho chất lượng bề mặt xấu: xuất hiện vết nứt, vết tách, bong tróc vật liệu trên bề mặt. Còn các mẫu sấy ở nhiệt độ 90 °C, 100 °C, 110 °C hầu như không xuất hiện vết nứt trên, bề mặt mẫu khô đều, cấu trúc chắc. Nguyên nhân chính dẫn đến hiện tượng này là quá trình thoát hơi nước ở nhiệt độ 115 đến 120 °C kèm theo hiện tượng sôi. Khi đó xuất hiện ứng suất bên trong làm nứt, tách và bong tróc vật liệu ở bề mặt.

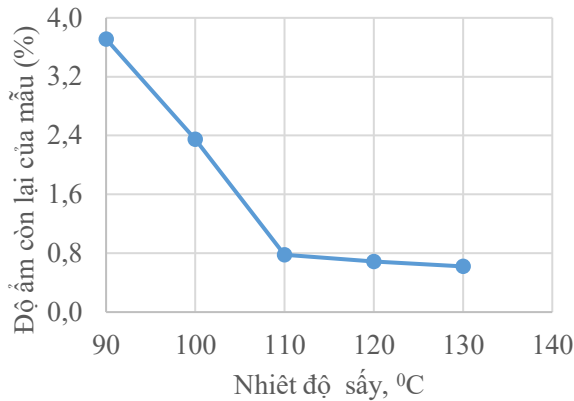
Như vậy nhiệt độ sấy phù hợp là 110°C với thời gian lưu nhiệt là 24 h.

e) Ảnh hưởng nhiệt độ nung

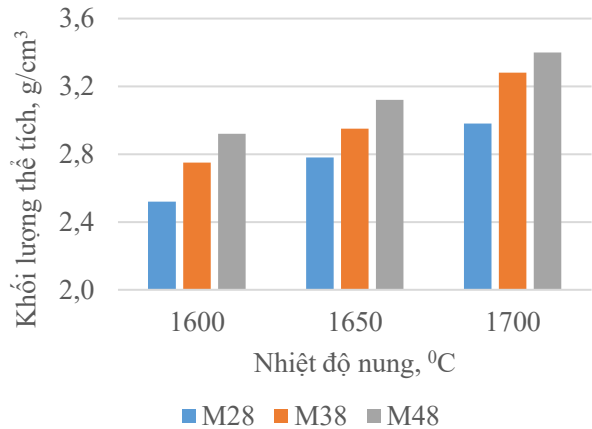
Mẫu khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến chất lượng tabular được chế tạo từ mẫu đã nghiền mịn với các độ mịn khác nhau, tạo hình ở áp lực 80 MPa, sau đó sấy mẫu ở nhiệt độ 110°C, lưu 24 h và nung ở nhiệt độ 1600 °C, 1650 °C, 1700 °C và lưu ở nhiệt độ cuối trong 5 h. Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ nung thì khối lượng thể tích, độ co của các mẫu đều tăng lên và độ xốp giảm đi. Ở nhiệt độ 1700 °C, mẫu M48 khối lượng thể tích gần đạt nhưng độ xốp vẫn còn cao. Mẫu nung ở nhiệt độ 1700 °C chắc, nặng. Bề mặt mẫu không bị rạn nứt.



Hình 1. Ảnh hưởng của lực ép tạo hình đến khối lượng thể tích viên mộc và sau nung.



Hình 2a. Độ ẩm còn lại của mẫu sau khi sấy ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 2b. Khối lượng thể tích ở các nhiệt độ nung khác nhau.

f) Ảnh hưởng nhiệt độ nung

Mẫu khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến chất lượng tabular được chế tạo từ mẫu đã nghiền mịn với các độ mịn khác nhau, tạo hình ở áp lực 80 MPa, sau đó sấy mẫu ở nhiệt độ 110 °C, lưu 24 h và nung ở nhiệt độ 1600 °C, 1650 °C, 1700 °C và lưu ở nhiệt độ cuối trong 5 h. Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ nung thì khối lượng thể tích, độ co của các mẫu đều tăng lên và độ xốp giảm đi. Ở nhiệt độ 1700 °C, mẫu M48 khối lượng thể tích gần đạt nhưng độ xốp vẫn còn cao. Mẫu nung ở nhiệt độ 1700 °C chắc, nặng. Bề mặt mẫu không bị rạn nứt.

3.2. Nghiên cứu chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular

a) Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia TiO₂ đến khả năng kết khối của ôxit nhôm

Đề tài tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia TiO₂ đến khả năng chế tạo cốt liệu chịu lửa Tabular của mẫu M48. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂ 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 %; 1,0 %.

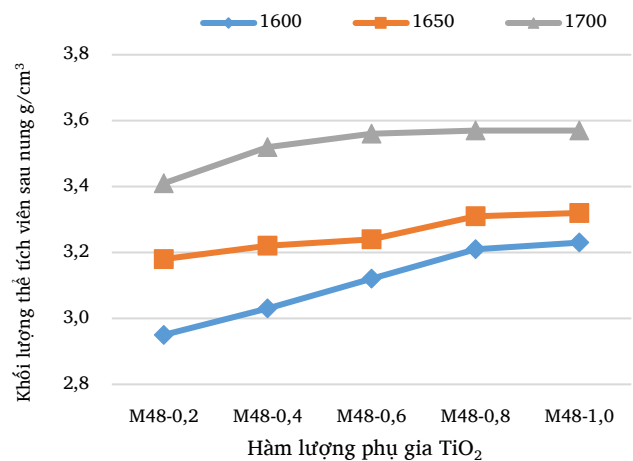
Nhận xét:

- Ảnh hưởng của phụ gia TiO₂ đến khối lượng thể tích và độ xốp của ôxit nhôm được đưa ra trong Hình 3. Xu hướng chung có thể quan sát thấy là khối lượng thể tích của ôxit nhôm tăng lên khi nhiệt độ thiêu kết tăng trong dải nhiệt độ từ 1600°C đến 1700°C đối với hầu hết các mẫu chứa phụ gia.

Ở nhiệt độ 1700 °C, các mẫu có bổ sung TiO₂ hàm lượng ≥ 0,4 % đều đạt khối lượng thể tích và độ xốp.

- Độ xốp biểu kiến giảm khi hàm lượng TiO₂ tăng lên ở hầu hết nhiệt độ nung khảo sát, khối lượng thể tích cũng tăng tuyến tính khi tăng hàm lượng phụ gia.

- Ngoại quan mẫu: Các mẫu có khối lượng thể tích > 3,5 g/cm³ bề mặt nhẵn bóng, chắc và nặng.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂.

b) Ảnh hưởng thời gian nung

Mẫu nung có bổ sung hàm lượng TiO₂ 0,4 % được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu nhiệt khi nung ở 1600 °C, 1650 °C, 1700 °C. Đề tài tiến hành lưu mẫu với thời gian khác nhau (lưu 3 giờ, 5 giờ và 7 giờ), kết quả được thể hiện ở Bảng 4.

Từ Bảng kết quả trên cho thấy khi thời gian nhiệt tăng từ 3h lên đến 7h thì độ xốp giảm đáng kể, khối lượng thể tích của các mẫu cũng tăng lên. Ở thời gian lưu nhiệt 5 giờ và 7 giờ khối lượng thể tích tăng chậm nhưng độ xốp giảm mạnh. Với thời gian lưu nhiệt ≥ 5h mẫu chứa 0,4 % TiO₂ đạt chỉ tiêu đề ra khi nung ở 1700 °C. Do vậy với điều kiện thực tế cần phải nung mẫu ở nhiệt độ tối đa với thời gian lưu nhiệt ít nhất 5h.

Kết luận: Từ nguyên liệu ôxit nhôm Nhân Cơ để sản xuất được cốt liệu chịu lửa tabular cần thực hiện quá trình nung ở nhiệt độ cao 1700 °C với thời gian lưu nhiệt ít nhất 5 giờ và sử dụng phụ gia TiO₂ với hàm lượng từ 0,4 %, mẫu đạt khối lượng thể tích 3,52 g/cm³ và độ xốp 2,8 %.

Bảng 4. Kết quả mẫu nung ở nhiệt độ, thời gian lưu khác nhau.

Ký hiệu mẫu	Thời gian lưu, giờ	Nhiệt độ nung 1600 °C		Nhiệt độ nung 1650 °C		Nhiệt độ nung 1700 °C	
		Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %
M48-0,4-3	3	2,91	26,5	3,05	18,7	3,48	6,8
M48-0,4-5	5	3,03	20,5	3,22	15,6	3,52	2,8
M48-0,4-7	7	3,12	16,5	3,28	10,7	3,58	1,9

4. Nghiên cứu chế tạo cốt liệu tabular từ nhôm hydroxit Nhân Cơ

4.1. Chế tạo oxit nhôm hoạt tính từ hydroxit nhôm Nhân Cơ

Để chế tạo cốt liệu chịu lửa từ hydroxit, phải thực hiện theo quy trình hai bước nung hydroxit nhôm để tạo α-Al₂O₃ hoạt tính và nung chế tạo tabular từ α-Al₂O₃.

Để chế tạo oxit nhôm hoạt tính từ nguyên liệu hydroxit nhôm Nhân Cơ, mẫu hydroxit nhôm sau sấy khô... Hydroxit sau khi sấy khô sản phẩm được chuyển vào bao nung và nung ở nhiệt độ nung 1.200 °C, tốc độ nâng nhiệt 8 °C/phút, thời gian lưu nhiệt 2 giờ.

Nghiên mìn sản phẩm

Sản phẩm sau khi nung được kiểm tra thành phần khoáng để đánh giá khả năng tạo khoáng α-Al₂O₃. Sản phẩm đạt yêu cầu được nghiền mịn ướt bằng máy nghiền bi siêu mịn với lớp lót và bi cao nhôm trong thời gian 4 h sau đó kiểm tra thành phần hạt để đánh giá mức độ hoạt tính.

Các kết quả nghiên cứu chế tạo oxit nhôm hoạt tính của đề tài sử dụng hydroxit nhôm Nhân Cơ, nung ở nhiệt độ 1200 °C để chế tạo cốt liệu chịu lửa Tabular được đưa ra ở Bảng 5.

4.2. Chế tạo cốt liệu chịu lửa Tabular từ oxit nhôm hoạt tính

a) Khảo sát ảnh hưởng của lực ép tạo hình

Mẫu bột sau nghiền ướt được sấy khô và tạo hình bằng phương pháp ép bán khô sử dụng 1 % keo kết dính với độ ẩm 6 %, áp lực ép từ 40 đến 120 MPa và nung ở nhiệt độ 1550 °C, lưu 5 h. Kết quả đưa ra ở Bảng 6.

Khi tăng áp lực ép từ 40 MPa lên đến 80 MPa thì khối lượng thể tích mộc tăng, tuy nhiên tiếp tục tăng áp lực lên, khối lượng thể tích của mộc cũng như của mẫu sau nung hầu như không thay đổi. Các mẫu có áp lực nén cao còn xảy ra hiện tượng bong tróc bề mặt, do vậy lựa chọn áp lực tạo hình tối ưu là 80 MPa. Độ xốp của các mẫu cũng giảm không đáng kể khi tăng áp lực ép của mẫu lên.

b) Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Quá trình kết khối tái kết tinh gồm oxit nhôm thường xảy ra ở nhiệt độ 1550 đến 1600 °C. Khả năng hoạt tính của oxit nhôm được đánh giá thông qua mức độ kết khối ở nhiệt độ cao. Mẫu oxit nhôm được nung ở khoảng nhiệt độ từ 1500 đến 1600 °C với thời gian lưu nhiệt 5 h để đánh giá khối lượng thể tích, độ xốp (Bảng 7).

Như vậy khi tăng nhiệt độ nung, độ kết khối của các mẫu đều

tăng lên thể hiện qua việc tăng khối lượng thể tích và giảm độ xốp của mẫu cũng giảm. Ở nhiệt độ nung ≥ 1550 °C, các mẫu đều đạt khối lượng thể tích nhưng độ xốp biểu kiến phải nung ≥ 1580 °C mới đạt yêu cầu.

Bảng 5. Chỉ tiêu kỹ thuật của oxit nhôm hoạt tính.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
1	Al ₂ O ₃	%	99,43
2	Fe ₂ O ₃	%	0,02
3	Na ₂ O	%	0,20
4	K ₂ O	%	0,01
5	Độ mịn D50	µm	2,54889

Bảng 6. Ảnh hưởng của áp lực tạo hình.

Ký hiệu	Lực ép (MPa)	Viên ép	Viên nung	
		Khối lượng g/cm ³	Khối lượng thể tích, g/cm ³	Độ xốp %
H-4	40	2,08	3,42	10,5
H-6	60	2,12	3,50	6,5
H-8	80	2,32	3,58	4,1
H-10	100	2,35	3,60	3,9
H-12	120	2,37	3,61	3,4

c) Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia TiO₂

Các mẫu được khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia TiO₂ bằng cách trộn bột oxit nhôm sau nghiền với bột TiO₂ với hàm lượng 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 % và 1 % và nung ở các nhiệt độ 1500 °C, 1530 °C, 1550 °C. Kết quả được thể hiện trong Bảng 8.

Bảng 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung.

Nhiệt độ nung	Khối lượng thể tích (g/cm ³)	Độ xốp %
1.500	2,94	23,5
1.530	3,25	10,3
1.550	3,58	4,1
1.580	3,61	2,8
1.600	3,68	1,5

Bảng 8. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂.

Ký hiệu	Nhiệt độ nung 1500°C		Nhiệt độ nung 1530°C		Nhiệt độ nung 1550°C	
	Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %
H8-0,2	3,52	10,0	3,62	6,1	3,64	2,1
H8-0,4	3,66	2,9	3,70	1,8	3,72	1,2
H8-0,6	3,63	2,1	3,72	1,4	3,74	0,8
H8-0,8	3,67	1,2	3,75	0,8	3,76	0,6
H8-1,0	3,72	0,9	3,76	0,5	3,78	0,6

Khối lượng thể tích của mẫu tăng lên rõ rệt khi bổ sung phụ gia TiO₂. Với việc bổ sung thêm phụ gia TiO₂, mẫu nung ở 1500 °C đã kết khối và đạt được khối lượng thể tích cũng như độ xốp. Ở dải nhiệt độ khảo sát, khi tăng hàm lượng TiO₂ ≥ 0,4 % hầu như khối lượng thể tích của các mẫu không thay đổi. Như vậy để chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular với yêu cầu nhiệt độ thấp có thể bổ sung thêm phụ gia TiO₂. Tuy nhiên lượng phụ gia đưa vào cần phải đảm bảo để hàm lượng ôxit nhôm trong mẫu ≥ 99,0 %.

5. Kết luận

- Nguyên liệu được lựa chọn là ôxit nhôm và hydrôxit Nhãn Cơ của tập đoàn than khoáng sản Việt Nam với hàm lượng tạp chất Fe₂O₃ và kiềm thấp đảm bảo đáp ứng được yêu cầu của đề tài.

- Với nguyên liệu đầu là ôxit nhôm

+ Độ mịn càng cao khả năng kết khối của cốt liệu càng tốt tuy nhiên ôxit nhôm khó nghiền, tăng thời gian nghiền độ mịn giảm chậm.

+ Nhiệt độ sấy hợp lý để chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular là 110 °C với thời gian lưu 24 h, tăng nhiệt độ lên đến 120 °C, độ ẩm của viên mộc không thay đổi nhiều.

+ Áp lực tạo hình phù hợp là 80 đến 100 MPa, với áp lực ép thấp mẫu sau nung có độ xốp cao, khối lượng thể tích thấp. Tăng áp lực ép lên trên 100 MPa khi thiêu kết khối lượng thể tích viên mộc tăng không đáng kể đồng thời viên mộc có hiện tượng quá nén gây nứt vỡ.

+ Nhiệt độ nung 1700 °C, lưu nhiệt tối thiểu 5h, sử dụng phụ gia TiO₂ với hàm lượng ≥ 0,4% cốt liệu có khối lượng thể tích 3,58 g/cm³, độ xốp 2,8% đạt yêu cầu của đề tài.

- Nguyên liệu sử dụng là hydrôxit nhôm. Chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular thực hiện theo 2 bước: chế tạo ôxit nhôm hoạt tính và chế tạo cốt liệu chịu lửa tabular từ ôxit nhôm hoạt tính:

+ Tạo ôxit nhôm hoạt tính: Hydrôxit nhôm được nung trong bao nung ở nhiệt độ 1200 °C, lưu 2 h sau đó nghiền trong máy nghiền bi siêu mịn thời gian 4h, ôxit nhôm có độ mịn D50 = 2,54889 μm

+ Nhiệt độ nung 1580 °C, thời gian lưu nhiệt 5h mẫu có khối lượng thể tích, độ xốp đạt yêu cầu của đề tài.

+ Khi sử dụng phụ gia TiO₂ có thể giảm nhiệt độ nung xuống 1500 °C để đạt được khối lượng thể tích và độ xốp.

Tài liệu tham khảo

- [1]. PGS.TS. Nguyễn Đăng Hùng(2006), Công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội
- [2]. Hoàng Lê Anh và cộng tác viên(2011), Nghiên cứu chế tạo bê tông chịu lửa không chứa xi măng cho ngành công nghiệp luyện kim, Viện Vật liệu xây dựng.
- [3]. Tài nguyên bô xít – Tình hình triển vọng và công nghệ khai thác chế biến
- [4]. Vũ Văn Dũng và cộng tác viên (2010),Nghiên cứu chế tạo cốt liệu giàu mulite làm nguyên liệu sản xuất bê tông chịu lửa và gạch chịu lửa cao nhôm, Viện Vật liệu xây dựng.
- [5]. Vũ Văn Dũng và cộng tác viên(2012), Nghiên cứu chế tạo bột ô xít nhôm hoạt tính cho ngành gốm sứ và vật liệu chịu lửa, Viện Vật liệu xây dựng.
- [6]. Lê Thị Minh và cộng tác viên (2005), Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu spinel (MgAl₂O₄) dùng cho sản xuất vật liệu chịu lửa kiềm tính,Viện Vật liệu xây dựng.
- [7]. LeRoy D. Hart , Esther Lense (1990), Alumina chemicals: Science and Technology Handbook.
- [8]. Refractories Handbook(1998), Printed in Japan.
- [9]. Refractories Handbook (2006), Charles A. Schacht.
- [10]. D.N.Pôlubôiarinôp, V.L Balkevich, R.Ia. Papinxki, “Vật liệu chịu lửa và gốm cao nhôm”, Nhà xuất bản Xây Dựng, Hà Nội – 1993.
- [11]. A. Buhr, O. Koegel, J. Dutton (2013), Supply and Demand of High Alumina Raw Materials for Refractories in Europe.
- [12]. Karl Wefers, Chanakya Misra(1987), Oxide and hydroxides aluminum”