

Nghiên cứu nâng cao độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa sử dụng cốt liệu bô xít thiêu kết

Trương Đức Tiệp^{1*}, Nguyễn Thị Kim¹, Phạm Hoàng Anh¹

¹ Trung tâm Vật liệu chịu lửa và chống cháy, Viện Vật liệu Xây dựng

TỪ KHÓA

Bê tông chịu lửa
Độ bền sốc nhiệt
Bô xít thiêu kết
Hệ số giãn nở nhiệt
SiC

TÓM TẮT

Đặc trưng của bê tông chịu lửa thường gắn liền với quá trình nung luyện ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thay đổi đột ngột, khi vật liệu chịu sự thay đổi nhiệt độ theo chu kỳ, các tính chất của vật liệu ngày càng bị suy giảm do tạo ra ứng suất bên trong vật liệu, dễ gây hư hỏng và phá hủy vật liệu. Bài báo này nghiên cứu việc nâng cao độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa bằng cách thay thế một phần cốt liệu bô xít thiêu kết bằng cacbua silic (SiC). Kết quả cho thấy khi thay thế bô xít bằng SiC, bê tông chịu lửa có hệ số giãn nở nhiệt thấp hơn, độ bền sốc nhiệt tăng lên đáng kể. Tuy nhiên hàm lượng SiC thêm vào ảnh hưởng đến mật độ khối và tính chất cơ lý của sản phẩm. Trong điều kiện thử nghiệm, chỉ nên sử dụng tối đa hàm lượng SiC 15% để đảm bảo yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm.

KEYWORDS

Refractory castable
Thermal shock resistance
Sintered bauxite
Thermal expansion coefficient
Cacbua silic

ABSTRACT

Characteristics of refractory castable are often associated with the process of annealing at high temperatures and sudden temperature changes. When the material is subjected to cyclic temperature changes, the properties of the material are increasingly degraded, reduces due to creating stress inside the material, easily causing damage and destruction of the material. This article studies the improvement of thermal shock durability of refractory castable by partially replacing sintered bauxite aggregate with silicon carbide (SiC). The results show that when replacing bauxite with SiC, refractory castable has a lower thermal expansion coefficient and significantly increased thermal shock durability. However, the added SiC content affects the bulk density and physical and mechanical properties of the product. Under testing conditions, a maximum SiC content of 15% should only be used to ensure the product's technical requirements.

1. Giới thiệu

Hiện nay, trong các ngành công nghiệp như luyện kim, xi măng... mỗi năm tiêu thụ hàng nghìn tấn bê tông chịu lửa cao cấp các loại. Từ nhu cầu thực tế, để nâng cao hiệu quả sử dụng của bê tông chịu lửa (BTCL) theo từng vị trí, điều kiện làm việc khác nhau thì BTCL cũng cần được nghiên cứu, cải tiến các tính năng như độ bền sốc nhiệt, tăng khả năng chống ăn mòn, giảm độ co, bền đảo... để phù hợp với thực tế sử dụng.

Lidong Wen và nhóm nghiên cứu^[1] cho thấy khả năng bền sốc nhiệt và cơ tính của BTCL tăng rất cao khi bổ sung Fe-Si₃N₄ vào BTCL hệ Al₂O₃-SiC-C tạo các sợi SiC làm tăng cường độ mô đun chống nứt gãy của BTCL, SiC thử sinh lấp đầy các lỗ rỗng do quá trình ô xy hóa các bon sau khi nung ở 1450 °C.

Jiuhong Ma cùng các cộng sự^[2] nghiên cứu vai trò của vi cấu trúc, hình dáng lỗ xốp ảnh hưởng tới độ bền sốc nhiệt và khả năng chống ăn mòn xi của BTCL hệ Al₂O₃-SiC-C các lỗ xốp hở làm cốt liệu dẫn nhiệt, độ ổn định nhiệt, khả năng khử ứng suất nhiệt tốt hơn lỗ xốp kín; đồng thời làm tăng tốc độ hòa tan và quá trình bão hòa xi nhanh

hơn, tạo lớp spinel dày hơn trên “đường” bào mòn xi. Do đó, ngăn chặn quá trình ăn mòn tiếp theo.

David Zemánek và nhóm nghiên cứu^[3] sử dụng keo nano silica thay thế một phần xi măng chịu lửa canxi aluminat (CAC) để khảo sát tính chất cơ lý nhiệt trong BTCL sau khi nung 1000 °C và 1500 °C cho kết quả tăng khả năng chống ăn mòn của BTCL.

Jianjun Chen và nhóm nghiên cứu^[4] cũng đánh giá khả năng bền sốc nhiệt của BTCL sử dụng hydratable magnesium carboxylate (HMC) cùng với bột MgO làm chất kết dính so với bê tông sử dụng chất kết dính xi măng CAC. Sau các chu kỳ thử sốc nhiệt, bê tông sử dụng HMC xuất hiện các vết rạn nứt nhỏ và ít hơn so với mẫu sử dụng CAC, các đặc tính cơ học cũng tốt hơn so với bê tông sử dụng CAC.

Kushchenko và nhóm nghiên cứu^[5] cho thấy khi nung BTCL chứa SiC trong không khí từ 1000-1580 °C hàm lượng SiC giảm, ở nhiệt độ 1200-1300 °C hàm lượng SiC gần như không thay đổi và quá trình ôxy hóa chậm lại do sự hình thành pha thủy tinh trên bề mặt của các hạt SiC. Ở nhiệt độ trên 1300 °C quá trình ôxy hóa diễn ra mạnh hơn các hạt SiC biến thành SiO₂, gây ra sự thay đổi về độ xốp, mật độ và độ bền của mẫu. Trong khi đó, nung trong môi trường khử thì hàm lượng SiC gần như không thay đổi, mật độ và độ bền tăng lên.

*Liên hệ tác giả: tiepsilicat@gmail.com

Nhận ngày 31/03/2024, sửa xong ngày 09/09/2024, chấp nhận đăng ngày 11/09/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.05.2024.671>

Yunjian Luo và nhóm nghiên cứu [6] khảo sát ảnh hưởng của cấu trúc và sự phân bố các lỗ rỗng đến khả năng chịu sốc nhiệt của VLCL bằng cách so sánh số chu kỳ sốc nhiệt của các mẫu có độ xốp khác nhau và phân bố lỗ rỗng khác nhau. Kết quả chỉ ra rằng khả năng chống sốc nhiệt của vật liệu xốp tốt hơn khi tăng độ xốp đến 20 % và khi tăng độ xốp lên cao hơn, khả năng chịu sốc nhiệt bắt đầu giảm nhanh khi độ xốp > 40 % và khả năng chống sốc nhiệt rất kém khi độ xốp là 65 %. Sự phân bố lỗ rỗng không đồng đều cũng làm ảnh hưởng đến khả năng chống sốc nhiệt của vật liệu.

Mahdi Ghassemi cùng các cộng sự [7] đã khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng SiC làm tăng độ bền sốc nhiệt và mô đun đàn hồi của VLCL hệ cordierite- mullite thông qua cơ chế “bắc cầu vết nứt” của hệ VLCL composite.

Wenjing Gu và nhóm nghiên cứu [8] đã nghiên cứu ảnh hưởng của chất kết dính xi măng canxi aluminat (CAC) với các kích thước cỡ hạt khác nhau đến đặc tính sốc nhiệt của bê tông chịu lửa. Kết quả cho thấy sử dụng xi măng CAC cỡ hạt nhỏ hơn giúp các hạt phân bố đồng đều hơn, cường độ sau sấy và sau nung tốt hơn. Ở nhiệt độ 1450 °C các vết nứt xuất hiện ít hơn do các hạt phân bố đồng đều tạo ra giãn nở thể tích ít hơn, độ bền sốc nhiệt được cải thiện đáng kể.

Mavahebi cùng các cộng sự [9] đã nghiên cứu ảnh hưởng của SiC mịn lên vi cấu trúc và tính chất của BTCL sử dụng cốt liệu chịu lửa bauxite ở các nhiệt độ nung khác nhau bằng các phương pháp phân tích hiện đại dùng XRD, SEM. Quá trình oxy hóa của SiC phụ thuộc áp suất riêng của ô xy và có ảnh hưởng tới vi cấu trúc của BTCL ở nhiệt độ cao, tuy nhiên dùng 6% SiC mịn cải thiện đáng kể các tính chất cơ, nhiệt của BTCL.

Jagannath Roy và nhóm nghiên cứu [10] đã sử dụng công nghệ nano trong việc lựa chọn nguyên liệu thô, chất kết dính, phụ gia để cải thiện các đặc tính nhiệt, cơ tính của BTCL.

Salman Ghasemi-Kahrizsangi cùng các cộng sự [11] đã nghiên cứu bổ sung hạt nano Al_2O_3 vào cấp phối BTCL tự chảy sử dụng cốt liệu chịu lửa bô xít. Khi thêm khoảng 3% nano Al_2O_3 cơ tính, bền sốc nhiệt của BTCL được cải thiện đáng kể do hình thành các pha tinh thể dạng hình kim và dạng phiến như khoáng hibonite ($CaO.6Al_2O_3$), calcium dialuminate ($CaO.2Al_2O_3$) và mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ở nhiệt độ thấp hơn.

Ribeiro và cộng sự [12] đã nghiên cứu khả năng chịu sốc nhiệt của bê tông chịu lửa sử dụng cốt liệu andalusite. Mẫu thử được nung ở 2 nhiệt độ 1000 °C và 1450 °C trong 5h. Mẫu được nung ở 1450 °C cho các chỉ tiêu cơ lý vượt trội hơn so với mẫu được nung ở 1000 °C Các mẫu được đem đi thử khả năng sốc nhiệt ở 950 °C, sau 30 chu kỳ thử sốc nhiệt, mẫu được nung ở 1000 °C có khả năng chịu sốc nhiệt tốt hơn, mô đun đàn hồi của mẫu suy giảm 72 %, trong khi mẫu được nung ở 1450 °C là 82 %. Điều này cho thấy nhiệt độ nung ảnh hưởng trực tiếp đến mô đun đàn hồi và khả năng chịu sốc nhiệt của vật liệu.

Zhang Wei và cộng sự [13] nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng silic cacbua đến đặc tính chống sốc nhiệt của bê tông chịu lửa sử dụng nguyên liệu thô là mullite và bauxite, chất kết dính là xi măng canxi aluminat (CAC). Các mẫu được nung ở nhiệt độ 1000, 1300 và 1500 °C trong 3h và đem đi thử các chỉ tiêu. Kết quả cho thấy hàm lượng SiC

ảnh hưởng lớn đến khối lượng thể tích, hệ số giãn nở và khả năng chịu sốc nhiệt. Khi thêm SiC 5 %, mẫu có hệ số giãn nở thấp hơn so với mẫu không có SiC, nguyên nhân do sự hình thành SiO_2 có hệ số giãn nở thấp nên hệ số giãn nở của vật liệu giảm đi. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng SiC > 10 % hệ số giãn nở của vật liệu lại tăng lên. Để nâng cao khả năng chống sốc nhiệt của vật liệu, nên chọn các thành phần có hệ số giãn nở nhiệt thấp. Trong điều kiện thí nghiệm, bê tông chịu lửa mullite-bauxite có khả năng chống sốc nhiệt tốt nhất khi hàm lượng SiC từ 5% - 10 %.

Martinovic và nhóm nghiên cứu [14] đã theo dõi những thay đổi trong quá trình thử nghiệm tính sốc nhiệt của bê tông chịu lửa ít xi măng, mẫu được nung ở 1600 °C trong 3h và thử làm nguội bằng nước. Trong quá trình thử nghiệm, vật liệu thể hiện tính ổn định tốt, mẫu không bị phá hủy sau 40 chu kỳ, tổn thất khối lượng và bề mặt mẫu bị xói mòn tăng dần đã được xác định trong quá trình thử nghiệm. Việc sử dụng vật liệu này trong tương lai có thể được mong đợi trong điều kiện yêu cầu khả năng chịu nhiệt và chống xâm thực.

Brian Cotterell và nhóm nghiên cứu [15] chỉ ra ảnh hưởng của quá trình gia nhiệt và làm nguội đột ngột đến tính chất của bê tông chịu lửa ít xi măng. Sự chênh lệch nhiệt độ làm suy giảm đáng kể đến cường độ uốn của mẫu, vật liệu trở nên giòn hơn, xuất hiện các vết nứt sâu.

Hiện tại trong nước đã có những nghiên cứu [16-18] sử dụng các nguyên liệu, chất kết dính để cải thiện các tính chất của bê tông chịu lửa tuy nhiên chưa có nghiên cứu cụ thể nào về việc đánh giá và nâng cao khả năng chịu sốc nhiệt của bê tông chịu lửa. Do vậy việc nghiên cứu nâng cao độ bền nhiệt của bê tông chịu lửa là rất cần thiết và có ý nghĩa thực tiễn.

Từ tổng quan các nghiên cứu về BTCL, có thể thấy rằng hiện nay có nhiều phương pháp có thể cải thiện cơ tính, mật độ, chống ăn mòn, tính chất nhiệt, độ bền sốc nhiệt của BTCL. Phương pháp phổ biến để cải thiện tính chất của BTCL là bổ sung thêm các nguyên liệu có đặc tính giãn nở nhiệt thấp như ZrO_2 , hệ số dẫn nhiệt cao như SiC.

ZrO_2 có hệ số giãn nở nhiệt thấp, hệ số dẫn nhiệt cũng thấp, chỉ phù hợp với các sản phẩm mỏng (tấm kê, phụ kiện lò nung...)

Mục tiêu của nghiên cứu là nâng cao độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa bằng cách thay thế một phần cốt liệu bô xít thiếu kết bằng cacbua silic (SiC) do SiC có các tính năng đặc biệt như độ cứng cao, chịu mài mòn tốt, có hệ số giãn nở nhiệt thấp, hệ số dẫn nhiệt cao dẫn đến truyền nhiệt tốt, phân bố nhiệt trong vật liệu đồng đều, hạn chế gây ra ứng suất bên trong vật liệu, nâng cao độ bền sốc nhiệt của vật liệu.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Bê tông chịu lửa bao gồm các thành phần chính: cốt liệu chịu lửa, chất kết dính, nguyên liệu hoạt tính siêu mịn, phụ gia phân tán, điều chỉnh. Mỗi loại nguyên liệu có vai trò riêng ảnh hưởng đến tính chất của bê tông chịu lửa.

2.1.1. Cốt liệu chịu lửa

- Bô xít: Cốt liệu chịu lửa cho mục đích nghiên cứu cần sử dụng là cốt liệu chịu lửa cao nhôm. Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn và sử dụng bô xít chịu lửa nhập khẩu từ Trung Quốc cho mục đích của đề tài do khả năng về nguồn cung cấp, chất lượng cũng như giá nguyên liệu phù hợp.

- SiC: là một khoáng nhân tạo với hệ số dẫn nhiệt cao > 100 W/mK, độ cứng theo thang Mosh khoảng 9,1. SiC chứa một lượng nhỏ Si và C tự do, hàm lượng SiC khoảng 97-99 % phụ thuộc vào kích thước hạt. Trong bê tông chịu lửa, SiC làm tăng hệ số dẫn nhiệt và cải thiện độ bền oxy hóa và bền xi, khả năng chống nứt nở cao, cải thiện độ chịu mài mòn.

Bảng 1. Chi tiêu kỹ thuật của bô xít và SiC.

	Al ₂ O ₃ (%)	α SiC (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	F.C (%)	KL riêng (g/cm ³)
Bô xít	81,3	-	1,1	-	3,30
SiC	-	≥ 98	≤ 0,25	≤ 0,25	3,21

2.1.2. Chất kết dính

Xi măng cao alumin (CAC) là loại chất liên kết được sử dụng chính để chế tạo bê tông chịu lửa. Sử dụng xi măng cao alumin có rất nhiều lợi thế như dễ thi công, dễ tháo khuôn, cường độ cơ học cao. Hiện nay trên thế giới có nhiều hãng sản xuất xi măng cao alumin. Dựa vào thực tế sản xuất các loại bê tông chịu lửa cao cấp đã được nghiên cứu và sản xuất để tài đã chọn ra nguồn cung cấp chính là Công ty Almatix Premium alumina cung cấp xi măng CA14M (hàm lượng Al₂O₃ ≈ 70 %).

Bảng 2. Chi tiêu kỹ thuật của CA14M.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
1	Al ₂ O ₃	%	71
2	CaO	%	28
3	Thời gian đông rắn	Phút	300
4	Độ mịn	- 45 μm	88
		D50	μm

2.1.3. Nguyên liệu hoạt tính siêu mịn

Bột chịu lửa hoạt tính siêu mịn (MAS) sử dụng trong thành phần bê tông chịu lửa thường có thành phần là các ôxít Al₂O₃ (MAS I) và ôxít SiO₂ (MAS II) hoạt tính siêu mịn. Tùy theo chủng loại bê tông cần chế tạo, điều kiện làm việc thực tế và các yêu cầu về tính năng cơ lý, hoá, nhiệt để lựa chọn loại MAS phù hợp. Tính chất đặc trưng và quan trọng nhất của bột chịu lửa hoạt tính là độ mịn và sự phân bố cỡ hạt. Độ hoạt tính phụ thuộc chủ yếu vào độ mịn, diện tích bề mặt riêng, độ kết tinh và cấu trúc tinh thể. Hiện nay để chế tạo bê tông chịu lửa thường sử dụng các loại bột MAS với cỡ hạt siêu mịn, dài hạt thường ở mức từ : 0,2 – 0,7 μm; 1,0-1,5 μm; < 3 μm; < 5 μm;

Tác dụng chính của bột hoạt tính siêu mịn làm tăng độ chảy, cải thiện các tính chất cơ lý, hóa của bê tông chịu lửa. Các phản ứng giữa

các phần tử siêu mịn silica (SiO₂) với alumina (Al₂O₃) ở nhiệt độ cao tạo ra khoáng mulit trong pha liên kết làm cho cấu trúc đặc chắc và chặt chẽ hơn và tăng cường độ ở nhiệt độ cao (tăng độ bền rão nhiệt). Bột hoạt tính chứa SiO₂ có trong vật liệu chịu lửa làm giảm hệ số giãn nở nhiệt.

Bảng 3. Tính chất của bột chịu lửa hoạt tính siêu mịn.

TT	Tên chỉ tiêu	Mức chất lượng	
		MAS I	MAS II
1	Diện tích bề mặt BET, m ² /g	3,248	-
2	Kích thước hạt trung bình, μm	2,975	-
3	Kích thước hạt > 45 μm, %	-	< 1,0
4	Al ₂ O ₃	99,4	-
5	Na ₂ O	0,02	0,4
6	Fe ₂ O ₃	< 100 ppm	0,3
7	SiO ₂	-	95,5

2.1.4. Phụ gia

- Phụ gia phân tán: phụ gia tiên tiến nhất hiện nay làm giảm lượng nước trộn trên cơ sở gốc polyme là polycarboxylate, polyacrylate, polyethylenglycol, phụ gia gốc phốt phát. Nghiên cứu này lựa chọn phụ gia phân tán gốc carboxylate có tên thương mại D3.

- Phụ gia chống nứt nở: Đối với bê tông chịu lửa sử dụng chất kết dính thủy hóa, thường phải sử dụng phụ gia phòng ngừa, hạn chế khả năng nứt nở của bê tông chịu lửa khi gia nhiệt. Các phụ gia này thường cháy và phân hủy ở khoảng nhiệt độ từ 150 đến 250 °C tạo thành mạng lưới các kênh thoát nước siêu nhỏ giúp hơi nước thoát ra nhanh tránh hiện tượng nứt bê tông do ứng suất tạo ra. Nghiên cứu sử dụng sợi Polypropylen (PP) là sợi được dùng làm phụ gia chống nở phổ biến trong bê tông chịu lửa, có nhiệt chảy ở 160 đến 177 °C, phân hủy ở 288 °C.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nhóm nghiên cứu lựa chọn đối tượng là loại bê tông chịu lửa CR18LC, là sản phẩm thuộc đề tài nghiên cứu của Viện Vật liệu xây dựng và được thương mại có tính năng không thua kém sản phẩm ngoài thị trường. Bê tông chịu lửa CR18LC thuộc dòng bê tông chịu lửa hệ aluminosilicat được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp luyện kim, xi măng...

Cấp phối trong nghiên cứu dựa vào các nghiên cứu trước đây và kinh nghiệm thực tế chế tạo bê tông chịu lửa CR18LC. Để cải thiện độ bền sốc nhiệt của Bê tông chịu lửa CR18LC, trong phạm vi của đề tài, nhóm nghiên cứu khảo sát hàm lượng SiC với cỡ hạt (0,08-3mm) thay thế với các hàm lượng lần lượt là 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %.

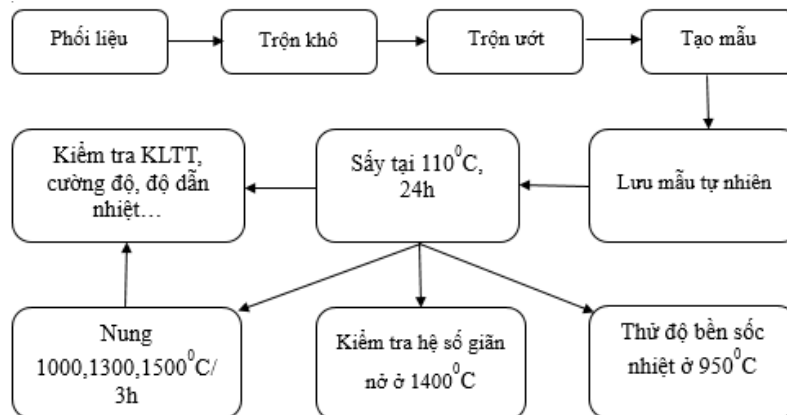
Các mẫu được tiến hành thử nghiệm theo quy trình được thể hiện ở Hình 1.

Bảng 4. Chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm bê tông chịu lửa CR18LC.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Mẫu CR18LC
1	Khối lượng thể tích sau sấy 110 °C-24h	g/cm ³	≥ 2,65
2	Độ bền nén - Sau sấy tại 110 °C- 24h - Sau nung 1000 °C-3h - Sau nung 1300 °C-3h - Sau nung 1500 °C-3h	MPa	≥ 70 ≥ 90 ≥ 120 ≥ 120
3	Độ bền uốn nguội - Sau sấy tại 110 °C- 24h - Sau nung 1000 °C-3h - Sau nung 1350 °C-3h - Sau nung 1500 °C-3h	MPa	≥ 15 ≥ 23 ≥ 23 ≥ 23
4	Độ giãn nở nhiệt ở 1000°C	%	0,8
5	Độ bền sốc nhiệt ở 950°C - Không khí	Chu kỳ	30

Bảng 5. Cấp phối bê tông tính theo tỷ lệ về khối lượng.

TT	Nguyên liệu	Tỷ lệ	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
1	Bô xít (3-6 mm)	%	21						
2	Bô xít (0,08-3mm)	%	44	39	34	29	24	19	14
3	Bô xít (< 0,08 mm)	%	15						
4	SiC (0,08-3mm)	%	0	5	10	15	20	25	30
5	Bột MAS	%	20						
	Tổng	%	100						
	Phụ gia D3	%	0,5						
	Sợi PP	%	0,07						



Hình 1. Quy trình thử nghiệm mẫu trong phòng thí nghiệm.

2.2.1. Quá trình đúc mẫu

Để đảm bảo cho kết quả không bị sai lệch do quá trình đúc mẫu nên quy trình được đúc theo TCVN 10685-5:2018 với các bước như sau. (1) Đổ lượng vật liệu khô theo yêu cầu vào trong cối và trộn trong vòng 30 s để đồng nhất; (2) Đổ từ từ nước vào cối trộn và trộn đều ít nhất 2 phút, xác định độ lưu động theo TCVN 10685-4 ; (3) Cho từ từ hỗn hợp đã trộn vào khuôn có gắn với vành chặn, rung hỗn hợp

trong thời gian 1 phút và biên độ kép 50mm; Khi đúc mẫu xong các mẫu được bảo dưỡng trong các điều kiện: không khí, độ ẩm, nhiệt độ theo chương trình thí nghiệm.

2.2.2. Phương pháp thử nghiệm

Các phương pháp thử nghiệm trong nghiên cứu được tổng hợp trong Bảng 6.

Bảng 6. Các phương pháp thử nghiệm.

TT	Chỉ tiêu cần xác định	Đơn vị	Tiêu chuẩn thí nghiệm
1	Khối lượng thể tích	g/cm ³	JIS-R 2553-1992 TCVN 10685-6:2016
2	Cường độ uốn, nén	MPa	JIS-R 2553-1992 TCVN 10685-6:2016
3	Độ bền sốc nhiệt	Chu kỳ	EN 993-11
4	Độ giãn nở	%	ASTM E831
5	Hệ số dẫn nhiệt	W/m.K	ASTM C177



Hình 3. Thiết bị đo hệ số giãn nở nhiệt.

2.3. Mô tả các thí nghiệm

2.3.1. Thí nghiệm xác định độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa

Độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa được xác định theo phương pháp làm nguội bằng dòng khí nén theo tiêu chuẩn BS EN 993-11:2007. Mẫu hình lập phương có kích thước 114 x 64 x 64 mm được gia nhiệt ở trong lò đến nhiệt độ 950 °C và lưu ở 950 °C 30 phút. Sau đó mẫu được đưa ra, làm mát bằng khí nén trong vòng 5 phút, vòi phun khí nén đối diện với tâm 2 đường chéo của bề mặt phun mẫu. Khí nén ở nhiệt độ phòng và áp suất phun là 0,1 MPa. Sau khi làm nguội bằng khí nén, mẫu được uốn với cường độ 0,3 MPa. Chu trình sẽ được lặp đi lặp lại đến khi mẫu hỏng hoặc đạt đến mục tiêu đặt ra.



Hình 4a. Thiết bị thử cường độ uốn. **Hình 4b.** Thiết bị thử cường độ nén.



Hình 2. Thiết bị thử độ bền sốc nhiệt.

2.3.2. Thí nghiệm xác định hệ số giãn nở nhiệt

Đo hệ số giãn nở của bê tông chịu lửa theo tiêu chuẩn ASTM E831. Mẫu được chuẩn bị và đưa vào giá đỡ mẫu và tiếp xúc với cần đẩy. Sau khi đóng cửa lò, thông số chiều dài mẫu được máy xác định với độ chính xác cao, thí nghiệm được tiến hành, Sự giãn nở của mẫu trong quá trình gia nhiệt được phát hiện bởi hệ thống dịch chuyển của cần đẩy. Các thông số được tính toán tự động ở tất cả các nhiệt độ và sẽ được thể hiện bằng đường cong giãn nở nhiệt.

2.3.2. Thí nghiệm xác định cường độ uốn, nén

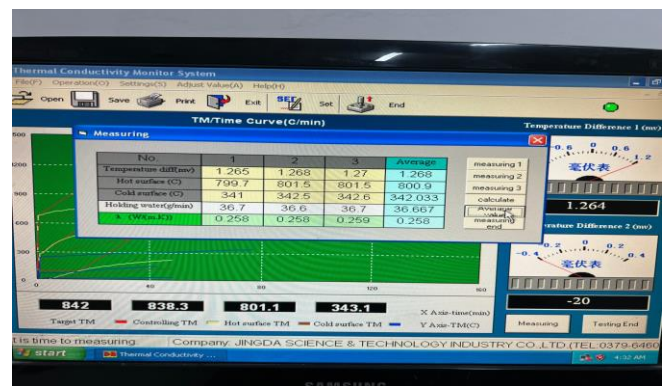
Cường độ uốn, nén của mẫu được thực hiện theo tiêu chuẩn TCVN 10685-6 :2018. Sử dụng hệ thống máy uốn, nén tự động với tốc độ tăng tải trọng (0,1 ± 0,01) MPa/s.

2.3.3. Thí nghiệm xác định khối lượng thể tích

Khối lượng thể tích của bê tông chịu lửa được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 10685-6. Thể tích của mẫu được xác định bằng phương pháp đo kích thước trên ba cạnh khác nhau của viên mẫu. Khối lượng thể tích của mẫu được xác định bằng tỷ số giữa khối lượng và thể tích của viên mẫu. Mỗi loại bê tông tiến hành xác định với ba mẫu và lấy giá trị trung bình của ba mẫu làm giá trị khối lượng thể tích của bê tông.

2.3.4. Thí nghiệm xác định độ dẫn nhiệt

Các mẫu có kích thước đường kính 180 mm, dày 25 mm được xác định độ dẫn nhiệt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM C177 bằng phương pháp đĩa nóng.



Hình 5. Thí nghiệm xác định độ dẫn nhiệt.

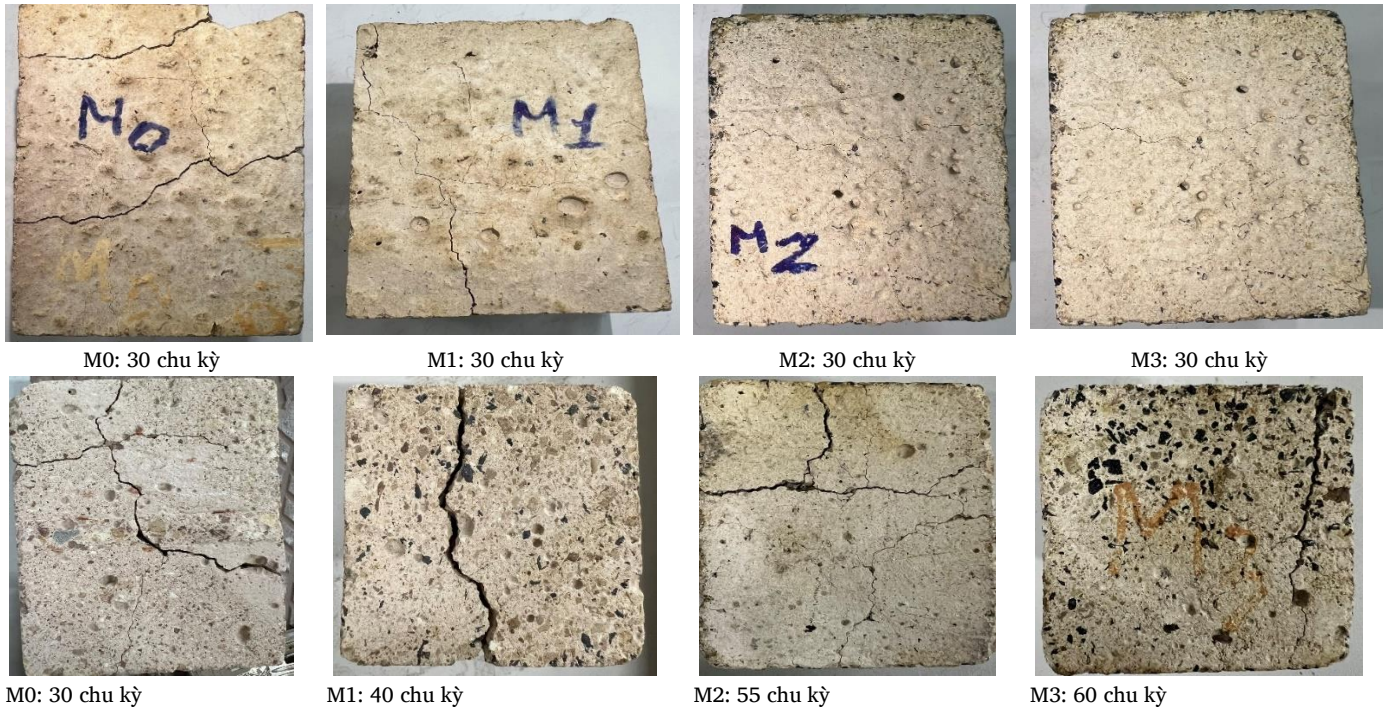
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng SiC đến độ bền sức nhiệt của bê tông chịu lửa

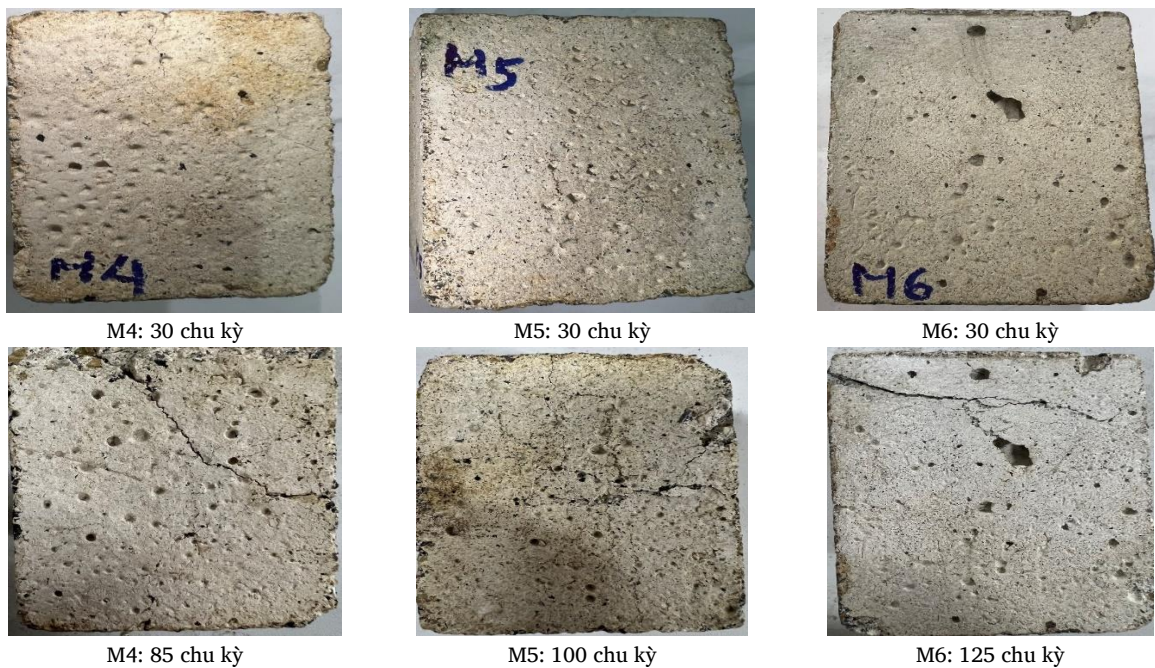
Hình 6 thể hiện tình trạng vết nứt trên bề mặt 7 loại mẫu sau các chu kỳ thử nghiệm.

Có thể thấy khi các mẫu trải qua 30 chu kỳ sức nhiệt, mẫu M0 không chứa SiC xuất hiện rất nhiều vết nứt dài trên khắp bề mặt, các

vết nứt bắt đầu nhỏ dần khi tăng hàm lượng SiC từ 5 đến 30 %. Do SiC có tính truyền nhiệt tốt nên khả năng phân bố nhiệt trong mẫu được đồng đều, hạn chế gây ra ứng suất bên trong mẫu dẫn đến bền sức nhiệt của mẫu được tăng lên đáng kể. Với việc bổ sung từ 25 đến 30 % SiC, mẫu đạt độ bền sức nhiệt > 100 chu kỳ.



Hình 6a. Tình trạng vết nứt trên bề mặt mẫu sau các chu kỳ thử nghiệm.



Hình 6b. Tình trạng vết nứt trên bề mặt mẫu sau các chu kỳ thử nghiệm.

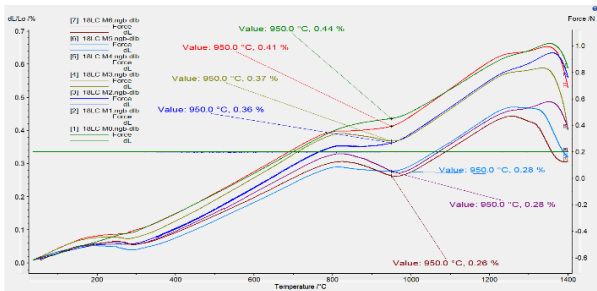
Kết quả độ bền sức nhiệt cụ thể của các mẫu được thể hiện trong Bảng 7.

Bảng 7. Kết quả độ bền sức nhiệt của các mẫu.

Tên mẫu	Độ bền sức nhiệt (chu kỳ)
M0	32
M1	41
M2	58
M3	63
M4	87
M5	102
M6	127

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng SiC đến hệ số giãn nở nhiệt của bê tông chịu lửa

Hệ số giãn nở của các mẫu trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 1400 °C được thể hiện trong Hình 7.



Hình 7. Hệ số giãn nở của BTCL với hàm lượng SiC 0,5,10,15,20,25,30 %.

Bảng 8. Hệ số giãn nở của các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau.

Mẫu	200°C	300°C	400°C	800°C	950°C	1000°C	1300°C	1400°C
M0	0,06	0,10	0,15	0,40	0,44	0,46	0,64	0,41
M1	0,08	0,10	0,15	0,40	0,41	0,44	0,64	0,60
M2	0,05	0,06	0,10	0,35	0,36	0,39	0,60	0,57
M3	0,08	0,08	0,13	0,39	0,37	0,39	0,58	0,54
M4	0,06	0,06	0,10	0,33	0,28	0,28	0,47	0,42
M5	0,05	0,04	0,08	0,29	0,28	0,29	0,47	0,32
M6	0,06	0,06	0,09	0,30	0,26	0,27	0,43	0,31

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng SiC đến khối lượng thể tích của bê tông chịu lửa

Khối lượng thể tích của mẫu tại các nhiệt độ được thể hiện ở Hình 8.

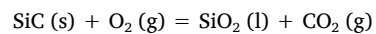
Có thể thấy rằng, khi tăng hàm lượng SiC thì khối lượng thể tích của mẫu giảm dần. Điều này có thể giải thích rằng do SiC có mật độ thể tích thấp hơn của bôxít thiêu kết. Khối lượng thể tích của các mẫu giảm khi ở nhiệt độ cao hơn, nguyên nhân chủ yếu do quá trình thủy hóa của xi măng, xuất hiện quá trình mất nước, trọng lượng của các mẫu

Có thể thấy rằng sự thay đổi hệ số giãn nở nhiệt của mẫu rất phức tạp khi nhiệt độ càng tăng. Hệ số giãn nở nhiệt giảm khi tăng nhiệt độ ở khoảng từ 200 đến 300 °C. Đó là vì có một phần nước tinh thể còn sót lại sau khi mẫu được sấy khô ở 110 °C. Nước tinh thể này bị đẩy ra khỏi mẫu khi nhiệt độ xử lý ngày càng tăng, làm cho cấu trúc bên trong của mẫu bị nén chặt nên hệ số giãn nở nhiệt thấp trong khoảng nhiệt độ này. Hệ số giãn nở nhiệt tăng khi nhiệt độ tăng từ 400 đến 800 °C. Nhưng hệ số giãn nở nhiệt giảm khi nhiệt độ xử lý tăng từ 800 đến 1000 °C. Nguyên nhân có thể là do pha lỏng được hình thành ở khoảng nhiệt độ này và khoảng cách giữa các hạt bị thu hẹp lại bởi sức căng bề mặt sau khi pha lỏng được hình thành, khiến cho sự giãn nở nhiệt của vật liệu giảm đi vì vậy hệ số giãn nở nhiệt giảm ở khoảng nhiệt độ này. Hệ số giãn nở nhiệt tăng khi nhiệt độ ở trong khoảng từ 1000 đến 1300 °C và sau đó giảm dần trong khoảng 1300 đến 1400 °C. Hệ số giãn nở của các mẫu ở các khoảng nhiệt độ được thể hiện trong Bảng 8.

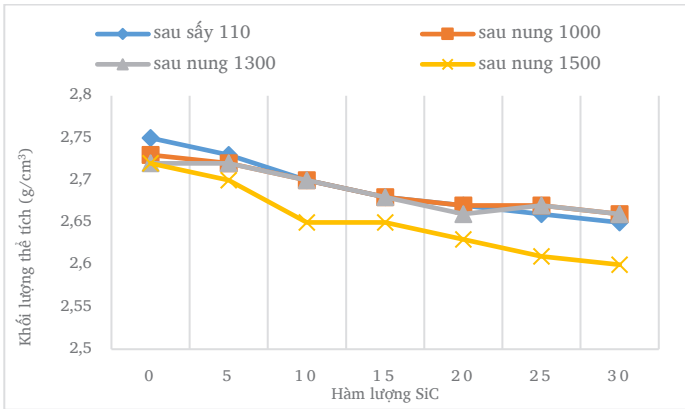
Có thể thấy rằng hệ số giãn nở của mẫu ngày càng nhỏ đi khi tăng hàm lượng SiC. Nguyên nhân là do SiO₂ được tạo ra khi phản ứng oxy hóa xảy ra và hệ số giãn nở nhiệt của SiO₂ thấp nên hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu giảm đi.

Từ kết quả thử nghiệm độ bền sức nhiệt ở 950 °C và hệ số giãn nở của bê tông chịu lửa CR18LC ở 950 °C (Hình 7) có thể nhận thấy hệ số giãn nở và độ bền sức nhiệt của vật liệu có liên quan mật thiết với nhau. Hệ số giãn nở của vật liệu chịu lửa càng nhỏ thì khả năng chống sốc nhiệt càng tốt và ngược lại. Việc bổ sung SiC vào bê tông chịu lửa giúp sản phẩm có hệ số giãn nở nhiệt thấp hơn, độ bền sức nhiệt cao hơn.

giảm dần. Sau khi bổ sung hàm lượng SiC có thể thấy ở khoảng nhiệt độ từ 1000 -1300°C khối lượng thể tích của mẫu suy giảm không đáng kể bởi vì ở khoảng nhiệt độ đó, xảy ra phản ứng oxy hóa



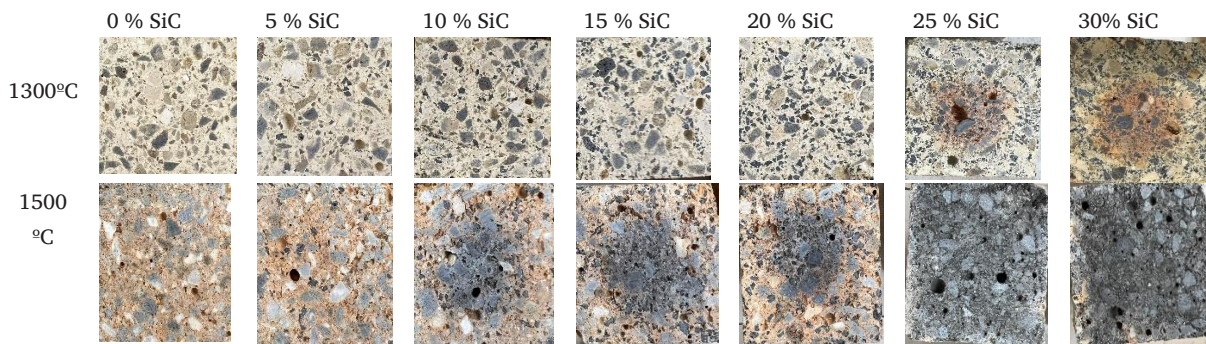
Ở khoảng nhiệt độ trên thúc đẩy quá trình thiêu kết, lỗ rỗng trong vật liệu có thể giảm dần. Tuy nhiên khối lượng thể tích của mẫu giảm dần khi tăng nhiệt lên 1500 °C, khối lượng thể tích thấp nhất là 2,60 g/cm³ tương ứng với hàm lượng SiC 30 %.



Hình 8. Khối lượng thể tích bê tông chịu lửa với hàm lượng SiC khác nhau.

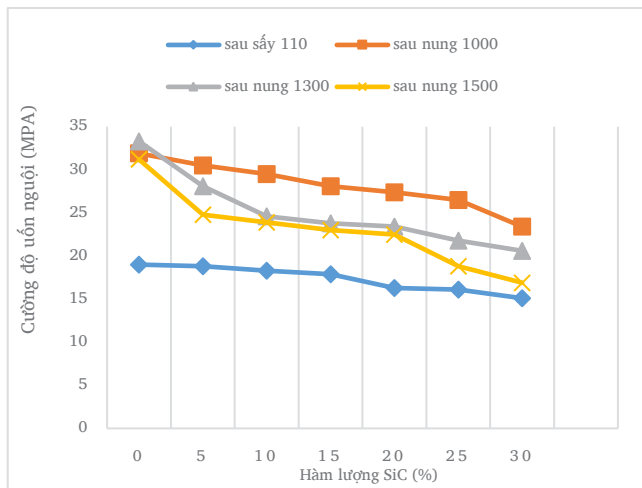
3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng SiC đến cường độ uốn, nén của bê tông chịu lửa

Mặt cắt ngang của mẫu được nung ở 1300, 1500 °C được thể hiện qua Hình 9. Sự khác biệt giữa màu sắc sáng và tối của các mẫu có bổ sung hàm lượng SiC có thể nhận thấy rất rõ. Mẫu không chứa SiC không có hiện tượng vùng tối xuất hiện ở mặt cắt mẫu. Sự khác biệt về màu sắc này có thể giải thích là do cơ chế oxy hóa khác nhau ở phần bên trong và bên ngoài mẫu. Khi tăng hàm lượng SiC, vùng tối xuất hiện nhiều hơn.

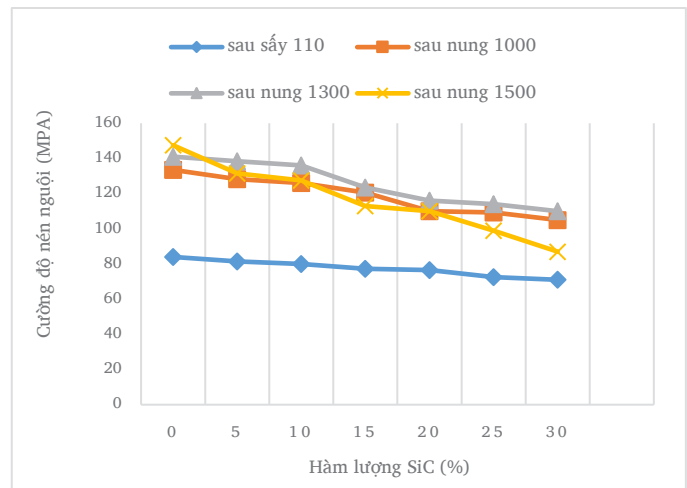


Hình 9. Mặt cắt ngang của mẫu sau nung ở nhiệt độ 1300 và 1500 °C.

Cường độ uốn mẫu với các hàm lượng SiC khác nhau được thể hiện trong Hình 10.



Hình 10a. Cường độ uốn nguội



Hình 10b. Cường độ nén nguội

Cường độ uốn và nén của các mẫu không chứa SiC có hiện tượng tăng lên đáng kể từ nhiệt độ sấy đến 1500 °C. Đối với các mẫu chứa SiC, cường độ từ 1300 đến 1500 °C có hiện tượng giảm dần khi tăng hàm lượng SiC ở cả hai nhiệt độ nung. Có thể lý giải là khi các mẫu vật liệu chịu lửa được nung ở nhiệt độ cao, do thiếu sự hình thành pha nóng chảy thấp và hạt SiC ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình thiêu kết,

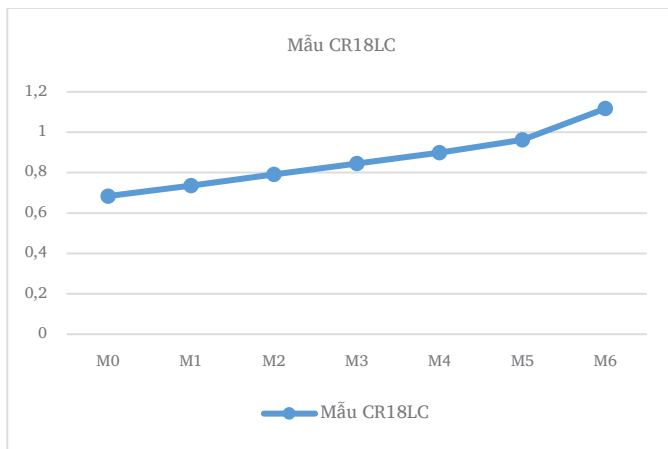
cấu trúc vi mô có độ toàn vẹn kém hơn so với vùng bên ngoài và sự hình thành liên kết gốm vẫn chưa hoàn thiện. Do đó, với việc tăng hàm lượng SiC, vùng màu tối xuất hiện nhiều hơn, tính toàn vẹn tổng thể của mẫu giảm và có tác động tiêu cực đến tính chất cơ học của chúng. Hơn nữa, sự hiện diện của các hạt SiC không bị oxy hóa ở các vùng bên trong có thể dẫn đến sự hình thành các vết nứt vi mô cũng như tạo ra

ứng suất dư bên trong vật liệu chịu lửa do hệ số giãn nở nhiệt không khớp giữa SiC và các thành phần khác trong nền.

Bổ sung tối đa SiC với hàm lượng 15 % vẫn đảm bảo chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng SiC đến độ dẫn nhiệt của BTCL

Độ dẫn nhiệt của vật liệu đặc trưng bằng hệ số dẫn nhiệt λ theo đơn vị kỹ thuật Kcal/m.h.độ (W/m.độ). Độ dẫn nhiệt có giá trị lớn đối với nhiệt tổn thất qua tường, vòm lò ra môi trường xung quanh cũng như độ bền sốc nhiệt của vật liệu. Nếu tăng nhiệt độ, độ dẫn nhiệt của vật liệu chịu lửa thường tăng. Tuy nhiên cũng có vật liệu chịu lửa pha tinh thể nhiều, tạp chất ít, khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn nhiệt giảm. Kết quả độ dẫn nhiệt của các mẫu BTCL CR18LC ở 800 °C được thể hiện qua và Hình 11.



Hình 11. Hệ số dẫn nhiệt tại 800 °C.

Có thể nhận thấy khi tăng hàm lượng SiC, hệ số dẫn nhiệt của mẫu tăng tuyến tính do SiC là vật liệu có hệ số dẫn nhiệt lớn. Từ kết quả thử độ bền sốc nhiệt, có thể thấy rằng mẫu có hệ số dẫn nhiệt càng cao thì độ bền sốc nhiệt càng tốt, do nhiệt được phân bố đồng đều và hạn chế gây ra ứng suất bên trong.

4. Kết luận

Từ thiết bị thử độ bền sốc nhiệt và thiết bị xác định hệ số giãn nở nhiệt tại phòng thí nghiệm Vật liệu chịu lửa và chống cháy, đã đánh giá được khả năng chịu sốc nhiệt của mẫu bê tông chịu lửa CR18LC bằng phương pháp thổi khí nén cũng như ảnh hưởng của hệ số giãn nở nhiệt, hệ số dẫn nhiệt đến độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa CR18LC.

Nghiên cứu đã đưa ra được giải pháp nâng cao độ bền sốc nhiệt của sản phẩm bằng cách sử dụng một phần nguyên liệu cacbua silic (SiC) thay thế cốt liệu bô xít thiêu kết.

Theo các kết quả thu được, có thể kết luận rằng việc bổ sung thêm SiC với các tính năng như hệ số giãn nở nhiệt thấp, độ dẫn nhiệt cao,

chịu mài mòn cao... vào bê tông chịu lửa CR18LC giúp cải thiện đáng kể khả năng chịu sốc nhiệt của sản phẩm. Cụ thể, khi không sử dụng SiC, độ bền sốc nhiệt của BCTL CR18LC là 32 chu kỳ. Khi thay thế cốt liệu boxit bằng cốt liệu SiC với hàm lượng 5%,10%,15%,20%,25%,30% độ bền sốc nhiệt của mẫu được cải thiện đáng kể, tương ứng là 41, 58, 63, 87, 102,127 chu kỳ. Tuy nhiên khi thay thế SiC với hàm lượng lớn sẽ ảnh hưởng đến mật độ khối và cường độ uốn, nén của BTCL CR18LC. Trong điều kiện thử nghiệm, chỉ nên sử dụng tối đa hàm lượng SiC 15% để đảm bảo yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm.

Độ bền sốc nhiệt của bê tông chịu lửa sử dụng cốt liệu bô xít thiêu kết phụ thuộc vào nhiều yếu tố như cốt liệu, hệ kết dính, phụ gia, cỡ hạt... Trong phạm vi nghiên cứu mới chỉ khảo sát một phần ảnh hưởng của cốt liệu đến độ bền sốc nhiệt của vật liệu, cần có những nghiên cứu thêm về các dải hạt trong cốt liệu, hệ kết dính... đến độ bền sốc nhiệt của vật liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1]. L. D. Wen, J. H. Nie, H. R. Dong, M. Q. Ju, Y. H. Liang and M. F. Cai (2023), "Enhancing the thermal shock resistance of Al_2O_3 -SiC-C castables via the generation of in-situ SiC whiskers", Journal of Asian Ceramic Societies, Vol. 11, No. 1, pp. 208-214.
- [2]. J. H. Ma, H. Z. Zhao, J. Yu, H. Zhang, Y.C. Li, L.D. Shi, Y. Zhao, J. He (2022), "The critical role of aggregate microstructure in thermal shock resistance and slag resistance of Al_2O_3 -SiC-C castable", Ceramics International, Volume 48, Issue 8, pp. 11644-11653.
- [3]. David Zemánek and Lenka Nevřřivová (2022), "Development and Testing of Castables with Low Content of Calcium Oxide", Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Veveřř 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic.
- [4]. Jianjun Chen, Guoqing Xiao, Donghai Ding*, Yunfei Zang, Changkun Lei, Jiyuan Luo, Xiaochuan Chong, Yun Ren (2021), "Thermal shock resistance properties of refractory castables bonded with a CaO-free binder". Ceramics International, Volume 47, Issue 3, 1 February 2021, pp 4238-4248.
- [5]. P. O. Kushchenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulyk, L. K. Savina (2021), " Properties dependence of castable samples from low-cement silicon carbide castable on the firing temperature and the gas atmosphere", Scientific research on refractories and technical ceramics, Vol 121 (2021).
- [6]. Yunjian Luo, Huazhi Gu, Meijie Zhang, Ao Huang, Haifeng Li, Chang Yu, Tingshou Li, Peizhong Yan (2020), "Research on thermal shock resistance of porous refractory material by strain-life fatigue approach", Ceramics International Volume 46, Issue 10, Part A, July 2020, pp 14884-14893.
- [7]. Mahdi Ghassemi, Kakroudi ^a, Nasser Pourmohammadi Vafa ^a, Mehdi Shahedi Asl ^b, Mohammadreza Shokouhimehr ^c (2020), "Effects of SiC content on thermal shock behavior and elastic modulus of cordierite - mullite composites", Ceramics International Volume 46, Issue 15, 15 October 2020, pp 23780-23784.
- [8]. Wenjing Gu, Lingling Zhu, Xuejun Shang, Dafei Ding, Luoqiang Liu, Liugang Chen, Guotian Ye (2019), "Effect of particle size of calcium aluminate cement on volumetric stability and thermal shock resistance of CAC-bonded castables", Journal of Alloys and Compounds Volume 772, 25 January 2019, pp 637-641.
- [9]. S. Mavahebia, M. Bavand-vandchalia,*, A. Nematib (2019), "SiC fines effects on the microstructure and properties of bauxite-based lowcement refractory castables", Ceramics International 45, pp 16338-6346.

- [10]. Jagannath Roy ^a, Sudip Chandra ^b, Saikat Maitra ^a (2019), “*Nanotechnology in castable refractory*”, *Ceramics International* Volume 45, Issue 1, January 2019, pp 19-29.
- [11]. Salman Ghasemi-Kahrizsangi ^a, Hassan Gheisari Dehsheikh ^a, Ebrahim Karamian ^a, Ahmad Ghasemi Kahrizsangi ^b, Seyyed Vahid Hosseini ^c (2017), “*The influence of Al₂O₃ nanoparticles addition on the microstructure and properties of bauxite self-flowing low-cement castables*”, *Ceramics International* Volume 43, Issue 12, 15 August 2017, pp 8813-8818.
- [12]. G.C. Ribeiro, W.S. Resende, J.A. Rodrigues, S. Ribeiro (2016). “*Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate*”, *Ceramics International* Volume 42, Issue 16, December 2016, pp 19167-19171.
- [13]. Zhang Wei*, Dai Wenyong, and Nobuaki Chiyoda (2012), “*Research on thermal shock resistance of mullite-bauxite-silicon carbide castable refractory*”, Springer link Published: 11 April 2012 Volume 31, pp 204-208.
- [14]. Martinovic S, Dojcinovic M, Dimitrijevic M, Devceerski A, Matovic B, Volkov Husovic T (2010), “*Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete*”. *Journal of the European Ceramic Society* Volume 30, Issue 16, December 2010, pp 3303-3309.
- [15]. Brian Cotterell, Sze Woo Ong, and Caidong Qin (1995), “*Thermal Shock and Size Effects in Castable Refractories*”. *Journal of the American Ceramic Society* 78 [8] 2056-64.
- [16]. Nguyễn Đình Nghị (2003), Dự án sản xuất thực nghiệm: “*Hoàn thiện công nghệ sản xuất bê tông chịu lửa ít xi măng cho công nghiệp xi măng và luyện kim*”, Số đăng ký KQ 2004-34-019, Bộ Công thương.
- [17]. Nguyễn Thị Thu Hà (2014): Báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện VLXD: “*Nghiên cứu chế tạo bê tông chịu lửa mật độ cao chống bám dính cho công nghiệp luyện kim màu*”, mã số V02-13.
- [18]. [Vũ Văn Dũng, Trần Thị Minh Hải, Nguyễn Thị Kim (2019), Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ Xây dựng: “*Nghiên cứu chế tạo bê tông chịu lửa sử dụng nano silica làm chất kết dính*”, số đăng ký KQ 2022-26-0971/NS-KQNC.