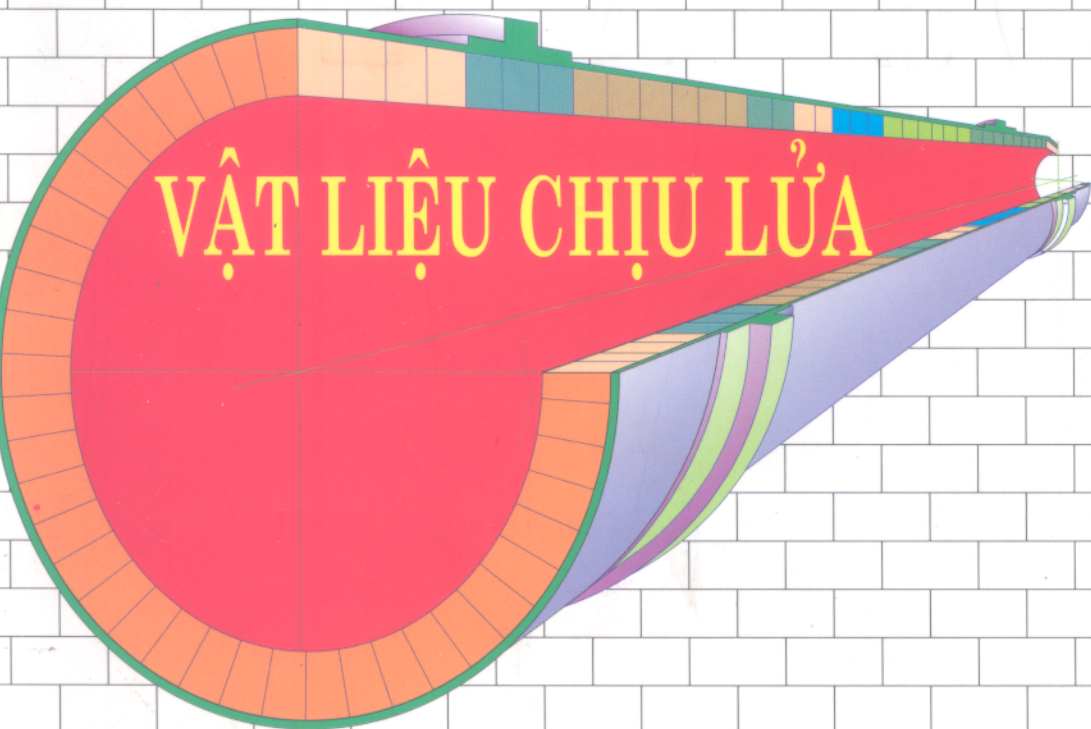


PGS. TS. NGUYỄN ĐĂNG HÙNG

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

SÁCH CHÀO MỪNG 50 NĂM TRƯỜNG ĐHBK HÀ NỘI

PGS. TS. NGUYỄN ĐĂNG HÙNG

**CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
VẬT LIỆU CHỊU LỬA**

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Nội dung của quyển sách này đề cập đến các tính chất cơ bản, lý thuyết cơ bản về công nghệ, công nghệ sản xuất các loại vật liệu chịu lửa dinat, alumôsilicat, kiềm tính, chứa ZrO_2 , SiC, chứa cacbon, điện nóng chảy, bê tông và vữa chịu lửa, gạch chịu lửa cách nhiệt, bông sợi gốm và một số vật liệu từ oxit tinh khiết cũng như sản phẩm từ carbide, nitride, boride...

Quyển sách này là giáo trình nhằm phục vụ cho công tác giảng dạy, nghiên cứu và học tập của các nghiên cứu sinh, sinh viên tại các trường Đại học, Cao đẳng cũng như cho các giảng viên, cán bộ kỹ thuật có liên quan đến việc nghiên cứu, sử dụng và sản xuất các sản phẩm vật liệu chịu lửa.

LỜI MỞ ĐẦU

Cách đây 40 năm tác giả đã viết quyển sách *Kỹ thuật sản xuất vật liệu chịu lửa* và được nhà xuất bản Giáo dục in và phát hành năm 1966. Do được in trong điều kiện chiến tranh ác liệt nên có nhiều sai sót. Mặc dù vậy cuốn sách này đã được sử dụng rộng rãi như một giáo trình trong các trường đại học và cao đẳng cũng như một tài liệu cần thiết cho các kỹ sư trong các nhà máy có liên quan ở nước ta. Sau 40 năm công nghệ vật liệu chịu lửa đã phát triển vượt bậc, kinh nghiệm thực tế đã tích lũy được nhiều hơn qua các nhà máy trong và ngoài nước, tài liệu thu thập được ngày càng phong phú hơn, trải nghiệm qua giảng dạy tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội 46 năm đã thôi thúc tôi phải viết lại.

Thực tế hiện nay sinh viên và nghiên cứu sinh cũng như các cán bộ giảng dạy tại các trường đại học và cao đẳng đang thiếu tài liệu nghiêm trọng. Trước tình hình đó tác giả một lần nữa viết cuốn sách này với nội dung phong phú và cập nhật được những công nghệ mới hơn. Đặc biệt có một số chương không được đề cập đến trong lần xuất bản đầu tiên thì lần này đã được trình bày rất chi tiết cho phù hợp với yêu cầu hiện nay.

Trên đất nước chúng ta đã có sự biến đổi lớn lao khi bước sang nền kinh tế thị trường. Công nghiệp thép, luyện kim, xi măng, năng lượng, vật liệu xây dựng, thủy tinh, cơ khí v.v. đã và đang phát triển rất mạnh trong khoảng hơn mười năm nay. Những công nghiệp này đòi hỏi một lượng khá lớn vật liệu chịu lửa chất lượng cao để đảm bảo cho sản xuất của mình. Trong điều kiện đó nhà nước ta cũng đã đẩy mạnh việc xây dựng một số nhà máy vật liệu chịu lửa tương đối hiện đại nhằm thoả mãn những yêu cầu mới. Mặt khác các nhà máy cũng đang hoàn thiện dần công nghệ để theo kịp nhịp độ phát triển của đất nước và đáp ứng được những yêu cầu ngày càng cao của công nghiệp. Trước tình hình đó cuốn sách này cũng là một tài liệu cần thiết cho các kỹ sư và cán bộ kỹ thuật nhằm góp phần phát triển nền công nghiệp của nước ta.

Để giúp người đọc dễ tra cứu nên trong cuốn sách này các tên khoáng văn để nguyên tiếng Anh, một số tên vật liệu chịu lửa được viết theo đúng tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN) về vật liệu chịu lửa. Chính vì vậy mà người

đọc sẽ gặp những thuật ngữ đã được Việt hoá và những thuật ngữ để nguyên mẫu tiếng Anh. Mặt khác có một số thuật ngữ rất mới đối với chúng ta nên việc đặt tên cho thuật ngữ này có thể chưa hoàn toàn phù hợp. Chính vì vậy bên cạnh các thuật ngữ này có ghi thêm tiếng Anh để người đọc dễ tra cứu những tài liệu liên quan. Riêng về hệ đơn vị của nước ta cũng tương tự như của ISO, thực tế ở nước ta cũng như ở nhiều nước vẫn quen dùng hệ đơn vị truyền thống như kcal, kg/cm² v.v. Do đó trong cuốn sách này chủ yếu dùng đơn vị truyền thống và có phụ bản để chuyển đổi hệ đơn vị.

Trong quyển sách này cũng chỉ nêu được những nguyên lý cơ bản về công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa nên có thể chưa thoả mãn hết những mong muốn của người đọc. Mục tiêu chủ yếu của tác giả là truyền tải đến sinh viên, nghiên cứu sinh, các cán bộ những kiến thức cơ bản nhất về vật liệu chịu lửa để có thể nghiên cứu hay tiếp thu được những phát kiến mới trong lĩnh vực này.

Để hoàn thành cuốn sách này tác giả đã phải viết trong 4 năm sau khi đã chỉnh sửa nhiều lần nhưng cũng không thể tránh được những sai sót. Chắc chắn rằng nếu được tái bản thì cuốn sách sẽ được hoàn chỉnh hơn.

Cuốn sách này được viết và phát hành để chào mừng 50 năm ngày thành lập trường Đại học Bách khoa Hà Nội và cũng là tròn 47 năm tác giả đã giảng dạy tại trường.

TÁC GIẢ

MỤC LỤC

Lời mở đầu.....	3
Chương I. Yêu cầu và phân loại vật liệu chịu lửa.....	9
I. Sự phát triển vật liệu chịu lửa.....	9
II. Yêu cầu và phân loại vật liệu chịu lửa.....	12
Chương II. Tính chất của vật liệu chịu lửa.....	19
I. Tính chất nhiệt kỹ thuật.....	19
II. Tính chất vật lý.....	31
III. Tính chất cơ học.....	41
IV. Thành phần hoá, khoáng và kích thước.....	47
Chương III. Cơ sở Lý thuyết kỹ thuật.....	51
I. Quá trình nghiền.....	51
III. Thành phần hạt của phối liệu.....	58
IV. Trộn và chuẩn bị phối liệu.....	63
V. Tạo hình.....	66
VI. Lý thuyết kết khối.....	91
Chương IV. Vật liệu chịu lửa dinat.....	111
I. Cơ sở hoá lý.....	111
II. Nguyên liệu.....	120
III. Công nghệ sản xuất dinat.....	122
IV. Tính chất và ứng dụng của dinat.....	134
Chương V. Vật liệu chịu lửa samôt và bán axit.....	137
I. Cơ sở hoá lý của vật liệu chịu lửa alumosilicat.....	137
II. Nguyên liệu đất sét và kaolin chịu lửa.....	139
III. Quá trình công nghệ sản xuất.....	149
IV. Các loại sản phẩm samôt khác.....	159
V. Tính chất và ứng dụng.....	161

Chương VI. Vật liệu chịu lửa cao alumin	165
I. Phân loại và cơ sở khoa học.....	165
II. Nguyên liệu.....	166
III. Công nghệ sản xuất.....	172
Chương VII. Vật liệu chịu lửa manhêdi	187
I. Nguyên liệu.....	187
II. Cơ sở hoá lý khi nung	194
III. Công nghệ sản xuất.....	202
IV. Tính chất và ứng dụng sản phẩm manhêdi	211
Chương VIII. Vật liệu chịu lửa manhêdi – spinel và spinel	216
I. Nguyên liệu.....	216
II. Quy trình công nghệ.....	217
III. tính chất và ứng dụng sản phẩm manhêdi – spinel	220
IV. Vật liệu chịu lửa spinel $MgO.Al_2O_3$	222
Chương IX. Vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi và manhêdi – crôm.....	230
I. Nguyên liệu cơ bản	230
II. Gạch crômít.....	232
III. Vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi, manhêdi – crôm.....	236
IV. Vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi và manhêdi – crôm không nung	257
Chương X. Vật liệu chịu lửa forsterit	261
I. Nguyên liệu.....	261
II. Quy trình công nghệ.....	267
III. Ứng dụng của gạch forsterit.....	275
Chương XI. Vật liệu chịu lửa đôlômi	276
I. Sản xuất đôlômi tuyện kim.....	276
II. Gạch chịu lửa đôlômi ổn định (hay đôlômi bền nước).....	281
III. Gạch đôlômi chứa vôi tự do	288
Chương XII. Vật liệu chịu lửa chứa zircon	293
I. Cơ sở hoá lý và chế biến nguyên liệu	293
II. Quy trình công nghệ và tính chất sản phẩm	300
Chương XIII. Vật liệu chịu lửa carborun	304
I. Phân loại và cơ sở lý thuyết.....	304
II. Vật liệu chịu lửa carborun liên kết SiO_2	310

III. Vật liệu chịu lửa carborun liên kết silicat.....	311
IV. Vật liệu chịu lửa carborun đặc biệt.....	314
Chương XIV. Vật liệu chịu lửa chứa cacbon.....	321
I. Nguyên liệu cacbon.....	321
II. Chất liên kết.....	323
III. Vật liệu chịu lửa cacbon.....	324
IV. Sản phẩm graphit.....	328
V. Vật liệu chịu lửa đolômi cacbon.....	330
VI. Vật liệu chịu lửa manhêđi – cacbon (MgO – C).....	332
Chương XV. Vật liệu chịu lửa điện nóng chảy.....	338
I. Chuẩn bị phối liệu.....	338
II. Quá trình nấu chảy.....	341
III. Gia nhiệt.....	342
IV. Gia công cơ học và ứng dụng.....	348
Chương XVI. Vật liệu chịu lửa cách nhiệt.....	353
I. Vai trò, phân loại và phương pháp sản xuất.....	353
II. Phương pháp dùng phụ gia cháy.....	357
III. Phương pháp dùng chất tạo bọt.....	360
IV. Phương pháp hoá học.....	363
V. Ứng dụng và phát triển của gạch nhẹ.....	366
Chương XVII. Bông sợi gốm chịu lửa.....	368
I. Vai trò và vị trí của bông gốm.....	368
II. Quy trình công nghệ chung.....	372
III. Các loại bông sợi và sản phẩm từ bông sợi gốm.....	375
IV. Tính chất cơ bản và ứng dụng.....	382
Chương XVIII. Bê tông chịu lửa.....	386
I. Khái niệm về bê tông chịu lửa.....	386
II. Bê tông chịu lửa với xi măng alumin.....	388
III. Bê tông chịu lửa khác.....	399

Chương XIX. Vữa chịu lửa xây lò.....	404
I. Khái niệm chung về vữa chịu lửa	404
II. Các loại vữa chịu lửa	406
III. Vữa trát	409
Chương XX. Sản phẩm chịu lửa từ oxit và không chứa oxit.....	411
I. Vật liệu từ oxit tinh khiết.....	411
II. Vật liệu chịu lửa carbide, nitride, boride và composite	427
III. Phương pháp chế tạo composite	430
Phụ lục.....	433

CHƯƠNG I

YÊU CẦU VÀ PHÂN LOẠI VẬT LIỆU CHỊU LỬA

I. SỰ PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU CHỊU LỬA

1. Phát triển của thế giới

Vật liệu chịu lửa được hình thành và phát triển ngay từ cuối thế kỷ XIX. Đến đầu thế kỷ XX, vật liệu chịu lửa phát triển nhanh chóng để đáp ứng cho nhu cầu của công nghệ luyện kim và các ngành công nghệ khác phát triển. Giữa thế kỷ trước, ngành luyện kim phát triển rất mạnh vì vậy mà lượng gạch chịu lửa sản xuất ra ngày càng tăng do lò luyện kim tiêu thụ gạch chịu lửa nhiều nhất. Song song với ngành luyện kim, các ngành công nghiệp khác cũng phát triển theo như công nghiệp hoá chất, giao thông, vật liệu xây dựng, gốm sứ, năng lượng v.v. Những ngành này cũng đòi hỏi một lượng lớn gạch chịu lửa dùng trong các hệ thống lò. Chính vì vậy mà vật liệu chịu lửa trở thành một ngành không thể thiếu được đối với nhiều ngành công nghiệp khác nhau đặc biệt là công nghiệp luyện kim. Nửa cuối thế kỷ trước, công nghệ ngày càng phát triển nên chủng loại của gạch chịu lửa cũng phải phát triển theo. Do những nguyên nhân đó mà nhiều loại gạch chịu lửa mới được ra đời nhằm đáp ứng những yêu cầu ngày càng khắt khe hơn. Trước tiên phải kể đến sự đổi mới trong công nghệ luyện kim, những lò cao luyện gang từ vài chục, vài trăm tấn bây giờ đã có những lò đến 5000 m³. Điều đó đòi hỏi phải có vật liệu chịu lửa mới với chất lượng cao để kéo dài tuổi thọ của lò. Để luyện thép lò Mactanh với thời gian nấu vài giờ cho một mẻ đã bị thay thế bởi các loại lò khác nhau thổi oxi với thời gian luyện chỉ 30 – 45 phút. Mặt khác, dung tích của lò nấu thép thổi oxi đã tăng đến vài trăm tấn/mẻ. Để

tăng tuổi thọ cũng như tăng năng suất của lò bắt buộc phải nâng cao chất lượng của lớp lót chịu lửa cũng như sử dụng chủng loại vật liệu chịu lửa mới.

Trong các ngành công nghệ khác, vấn đề tuổi thọ của gạch chịu lửa luôn là vấn đề đặt lên hàng đầu vì nó liên quan tới giá thành của sản phẩm. Trong công nghệ sản xuất xi măng, tại zôn nung của lò quay nung clinke đã được thay bởi các loại gạch chịu lửa kiểm tính khác nhau nhằm giảm tiêu hao gạch chịu lửa từ 1,5 kg/ T xi măng xuống còn 0,5 kg/ T (nước tiên tiến) hay 0,6 – 0,7 kg/ T ở nước ta. Mặc dù gạch chịu lửa chỉ chiếm một tỷ lệ rất nhỏ trong giá thành, song khi chất lượng gạch chịu lửa tăng lên thì sẽ giảm thời gian dừng lò tức tăng sản lượng của lò hay giảm giá thành của xi măng.

Hiện nay công nghệ mới và hiện đại đang phát triển rất mạnh do đó rất nhiều loại sản phẩm mới được nghiên cứu và đưa ra sản xuất cũng như ứng dụng. Những sản phẩm này có những tính năng rất đặc biệt như bông sợi gốm, các sản phẩm họ Carbide, Nitride, Boride v.v. đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp hiện đại cũng như công nghiệp thông dụng.

Sản lượng vật liệu chịu lửa trên thế giới nói chung không tăng và có chiều hướng giảm dần nhưng chủng loại và chất lượng nên nay chỉ nằm trong khoảng 40 triệu tấn/năm. Trong số đó đến 70% dùng trong công nghiệp luyện kim, còn công nghiệp vật liệu xây dựng chiếm khoảng 7%, gốm sứ thuỷ tinh 10% năng lượng và hoá chất 8% và các công nghiệp khác 5%.

2. Phát triển vật liệu chịu lửa của nước ta

Công nghiệp vật liệu chịu lửa ở nước ta chỉ mới bắt đầu khoảng 1958 bằng việc xây dựng nhà máy gạch chịu lửa Cầu Đuống với phương thức sản xuất thủ công và nung trong lò vòng. Khi khu gang thép Thái Nguyên được thiết lập vào thập niên 60 thì cũng là lúc Nhà máy vật liệu chịu lửa Thái Nguyên ra đời với công nghệ tương đối khá hơn và sản xuất được gạch chịu lửa samôt và dinat. Trong suốt thời gian dài hai nhà máy trên đã cung cấp cho các ngành công nghiệp các loại gạch chịu lửa samôt và dinat với tổng sản lượng khoảng 10.000 T/ năm. Bước vào giai đoạn kinh tế thị trường, đặc biệt từ 1995 nền công nghiệp nước ta đã có những thay đổi về lượng và chất. Trên cơ sở đó nhu cầu về vật liệu chịu lửa đã tăng lên đáng kể nhằm phục vụ

cho chủ trương công nghiệp hoá đất nước. Đầu tiên phải kể đến nhu cầu vật liệu chịu lửa cung cấp cho lò nung clinke xi măng ngày càng tăng do nhiều nhà máy xi măng được xây dựng. Chính trong điều kiện đó mà nhà máy vật liệu chịu lửa kiêm tính Việt Nam ra đời với trang bị thuộc loại hiện đại nhất, tự động hoá cao nhất nhập từ Cộng hoà Liên bang Đức. Nhà máy này đã sản xuất được các loại sản phẩm manhêđi - crôm, crôm - manhêđi, manhêđi - spinel, manhêđi cung cấp không chỉ cho các nhà máy xi măng mà còn cho lò luyện thép. Sản lượng của nhà máy khoảng 16.500 T/năm. Bên cạnh đó Công ty vật liệu chịu lửa Cầu Đống đã hiện đại hoá và mở rộng sản xuất thêm tại Tam Tầng với tổng công suất có thể đạt khoảng 20.000 T/năm các loại gạch chịu lửa samôt, cao alumin.

Với sự phục hồi ngành luyện thép, Công ty vật liệu chịu lửa Thái Nguyên cũng đã phấn đấu tự xây dựng 2 lò Tuynen cỡ nhỏ để sản xuất các sản phẩm samôt và cao alumin. Tổng công suất của công ty này có thể đạt 30.000 T/năm kể cả đólômi và vôi cho lò luyện thép. Hiện nay đã đưa vào hoạt động hệ thống lò sản xuất gạch samôt nhẹ và đang xây hoàn thiện khu sản xuất gạch chịu lửa manhêđi - cacbon.

Tại miền Nam mới đây vào năm 2004 đã xây dựng Nhà máy vật liệu chịu lửa Việt Đức thuộc Tổng Công ty vật liệu xây dựng số 1 tại khu Công nghiệp Biên Hoà để sản xuất gạch chịu lửa samôt và cao alumin với công suất 12.000 T/năm. Trang thiết bị thuộc loại hiện đại của Đức đã cho phép sản xuất được những sản phẩm đáp ứng những yêu cầu kỹ thuật của các ngành công nghiệp phía Nam.

Tại Hải Dương vừa đưa vào vận hành xưởng sản xuất bê tông chịu lửa vào đầu năm 2005 nhằm cung cấp các loại bê tông cho công nghiệp lò nung khác nhau. Các loại bê tông này sẽ góp phần giải quyết vật liệu chịu lửa cho các lò công nghiệp hiện nay.

Ngoài những nhà máy chính còn có các cơ sở nhỏ cũng sản xuất vật liệu chịu lửa nhưng sản lượng không đáng kể. Một vấn đề lớn của chúng ta là không có nguyên liệu tốt để sản xuất vật liệu chịu lửa, thậm chí ngay cả đất sét chịu lửa tốt cũng chưa phát hiện ra mỏ nào có giá trị công nghiệp để sản xuất gạch chịu lửa samôt loại A hay SA. Chính vì lẽ đó mà chúng ta phải sử dụng cao lanh để sản xuất samôt và trong thành phần chất kết dính phải dùng đến đất sét Trúc thôn với hàm lượng Al_2O_3 không quá 27%.

Mặt khác chúng ta cũng chưa phát hiện được mỏ manhêdit hay crômít chất lượng cao đủ đáp ứng yêu cầu kỹ thuật cho gạch chịu lửa manhêdi, crôm – manhêdi, manhêdi – crôm. Điều đó phần nào hạn chế việc phát triển công nghiệp vật liệu chịu lửa ở nước ta mặc dù các nguyên liệu trên đều có thể nhập từ nước ngoài.

Hiện nay còn rất nhiều chủng loại gạch chịu lửa khác mà chúng ta đang phải nhập khẩu nhằm thoả mãn yêu cầu của công nghiệp. Đây cũng là những vấn đề đặt ra cho các nhà sản xuất cũng như các nhà nghiên cứu phải giải quyết trong thời gian tới.

II. YÊU CẦU VÀ PHÂN LOẠI VẬT LIỆU CHỊU LỬA

1. Yêu cầu

Theo TCVN 5441:2004 và ISO 1109:1975 vật liệu chịu lửa là vật liệu phi kim loại có độ chịu lửa trên 1500°C (trước kia quy định có độ chịu lửa trên 1580°C) được sử dụng để xây các lò công nghiệp, các ghi đốt, các thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao. Ở đây chúng chịu đựng lâu dài đối với các tác dụng khác nhau về cơ học, nhiệt học, và hoá lý. Chúng khác với các vật liệu xây dựng khác về những yêu cầu đặc biệt dưới đây.

Nhiệt độ trong các buồng đốt và lò công nghiệp hiện đại dao động trong khoảng $1000 - 1800^{\circ}\text{C}$. Vì vậy vật liệu chịu lửa cần phải có độ chịu lửa, nghĩa là khả năng chống lại tác dụng của nhiệt độ cao, không bị nóng chảy.

Thường đa số vật liệu chịu lửa nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn $1650 - 1750^{\circ}\text{C}$. Ở nhiệt độ thấp hơn nhiều các vật liệu chịu lửa đã bắt đầu mềm và mất cường độ xây dựng. Vì thế tác dụng của nhiệt độ cao lên các vật liệu chịu lửa không phải giới hạn ở nhiệt độ nóng chảy của chúng, mà chất lượng của vật liệu chịu lửa được đánh giá bằng khả năng chống lại tác dụng của tải trọng xây dựng ở nhiệt độ xác định.

Khi chịu tác dụng lâu dài bởi nhiệt độ cao, phần lớn các vật liệu chịu lửa đều giảm thể tích do hiện tượng kết khối phụ. Một số loại gạch chịu lửa đầu tiên là đinat lại tăng thể tích. Sự biến đổi thể tích của vật liệu chịu lửa có thể gây nên hư hỏng và phá huỷ lò. Vì vậy vật liệu chịu lửa cần phải có thể tích ổn định ở nhiệt độ sử dụng của chúng.

Sự thay đổi nhiệt độ của lò khi nung nóng và làm nguội cũng như khi đốt nóng vỏ lò không đồng đều cũng gây nên nứt nẻ vật liệu chịu lửa. Khả năng của vật liệu chịu lửa chịu đựng được dao động nhiệt độ không bị nứt nẻ gọi là độ bền sốc nhiệt. Sản phẩm có độ bền sốc nhiệt không đạt yêu cầu là một trong những nhân tố chính rút ngắn thời hạn sử dụng của lớp lót trong nhiều lò công nghiệp.

Lớp gạch lót trong các lò công nghiệp hay các ghi đốt bị phá hoại nghiêm trọng do tiếp xúc và tác dụng hoá học với tro xỉ nhiên liệu hoặc các loại vật liệu nấu hay nung trong lò đó. Mức độ phá hoại gạch chịu lửa (xỉ ăn mòn) phụ thuộc vào thành phần hóa học, vào cường độ xói mòn của vật liệu ăn mòn, vào nhiệt độ tác dụng cũng như vào thành phần hoá học, độ xốp của gạch chịu lửa.

Trong thực tế rất hiếm gặp tác dụng riêng lẻ của một trong những nhân tố phá hoại kể trên. Đôi khi tác dụng đồng thời của xỉ gây nên mềm vật liệu chịu lửa và làm mất cường độ xây dựng của chúng. Vật liệu chịu lửa có độ co phụ lớn khi nung nóng ở nhiệt độ cao làm hạ thấp độ bền sốc nhiệt cũng như nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng.

Trong thời gian hiện nay vẫn chưa có loại vật liệu chịu lửa nào tổng hợp được tất cả các tính chất làm việc cần thiết để sử dụng một cách chắc chắn trong điều kiện bất kỳ. Mỗi một dạng vật liệu chịu lửa được đặc trưng bằng những tính chất riêng biệt của nó, và trên cơ sở đó người ta xác định phạm vi sử dụng của nó. Ví dụ dinat ở nhiệt độ cao có cường độ xây dựng lớn có thể dùng rất tốt để xây vòm lò làm việc ở nhiệt độ cao (1700°C) như lò Mactanh, lò Tuynen. Tuy nhiên độ bền sốc nhiệt của nó trong khoảng nhiệt độ xác định không thoả mãn, độ chịu lửa và độ bền xỉ không cao, cho nên nó rút ngắn thời hạn sử dụng trong lò này xuống rất nhiều. Trong khi đó gạch manhêdi thường, có độ chịu lửa và độ bền xỉ cao nhưng độ bền sốc nhiệt thấp, ở nhiệt độ cao có cường độ xây dựng nhỏ, không thể dùng ở vòm lò có lực xiên ngang lớn.

Điều kiện sử dụng của vật liệu chịu lửa rất khác nhau cho nên người ta cần phải sản xuất nhiều loại vật liệu chịu lửa khác nhau. Muốn lựa chọn gạch chịu lửa cho đúng, cũng như sử dụng gạch chịu lửa một cách có hiệu quả trong những phạm vi khác nhau, thì cần phải biết những tính chất quan trọng của chúng và điều kiện sử dụng cụ thể trong từng lò.

2. Phân loại vật liệu chịu lửa

Theo tiêu chuẩn quốc tế, việc phân loại vật liệu chịu lửa chia làm hai loại:

+ ISO 1109-1975 phân loại vật liệu chịu lửa định hình.

+ ISO 1927-84 phân loại vật liệu chịu lửa không định hình.

Tuy nhiên ở các nước khác nhau việc phân loại vật liệu chịu lửa cũng không giống nhau. Nước Nga có GOST 28874 - 90, Mỹ lại không có phân loại chung mà có phân loại riêng cho từng nhóm sản phẩm, ví dụ phân loại samôt và cao alumin có ASTM C25 - 98. Nước Anh được phân loại theo BS 7225 - 1990 cho vật liệu chịu lửa định hình, không định hình và dạng sợi, Trung Quốc phân loại vật liệu chịu lửa giống ISO.

Nước ta có tiêu chuẩn phân loại vật liệu chịu lửa TCVN 5441:2004 dựa trên ba đặc điểm sau:

1. Độ chịu lửa.
2. Thành phần hoá chủ yếu.
3. Trạng thái vật lý.

TCVN 5441-91 cũ ban hành 1991 dựa trên năm tiêu chí, TCVN 5441:2004 chỉ giữ lại hai tiêu chí 1 và 2 nêu ở tiêu chuẩn cũ nhưng có sửa đổi lại cho phù hợp với ISO.

2.1. Phân loại theo độ chịu lửa

Theo độ chịu lửa, vật liệu chịu lửa chia thành 3 nhóm

1. Vật liệu chịu lửa thường, độ chịu lửa từ 1500 đến 1770°C.
2. Vật liệu chịu lửa cao, độ chịu lửa trên 1770 đến 2000°C.
3. Vật liệu chịu lửa rất cao, độ chịu lửa trên 2000°C.

Thực tế có loại vật liệu chịu lửa vừa thuộc nhóm này vừa thuộc nhóm khác theo độ chịu lửa của chúng. Điều này còn do các yếu tố khác như thành phần khoáng và hoá của chúng.

2.2. Phân loại theo thành phần khoáng, hoá

Vật liệu chịu lửa rất đa dạng, mỗi loại sản phẩm đều có những tính chất đặc trưng riêng và được sản xuất từ nguyên liệu thiên nhiên hay nhân tạo. Thành phần hoá học và thành phần khoáng chủ yếu của vật liệu chịu lửa cũng rất khác nhau. Chính vì vậy các nước đều dựa vào thành phần khoáng hoá của vật liệu chịu lửa để phân loại. Tuy nhiên việc phân loại này ở các

nước khác nhau cũng không giống nhau. Việc phân loại theo thành phần khoáng hoá của nước ta hiện nay cho trong bảng 1.

Bảng 1. Phân loại vật liệu chịu lửa theo thành phần hoá chủ yếu

TT	Nhóm	Loại	Thành phần chủ yếu, %
1	Vật liệu chịu lửa silic	Silic oxit nóng chảy (thuỷ tinh Thạch anh)	$\text{SiO}_2 \geq 98$
		Silic oxit (gạch đinát)	$\text{SiO}_2 \geq 93$
		Cao silic	$85 < \text{SiO}_2 < 93$
2	Vật liệu chịu lửa alumô-silicat	Bán axit	$14 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30$
		Samôt	$30 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45$
		Cao alumin cấp III (Mulit silic)	$45 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 65$
		Cao alumin cấp II (mulit)	$65 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 75$
		Cao alumin cấp I (mulit – corun)	$75 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 90$
		Corun	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$
3	Vật liệu chịu lửa kiềm tính	Manhêdi	$\text{MgO} \geq 80$
		Manhêdi – crôm	$\text{MgO} \geq 60$ $5 \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 < 15$
		Crôm – manhêdi	$40 \leq \text{MgO} \leq 60$ $15 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 30$
		Crômít	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 30$
		Manhêdi – spinel	$\text{MgO} \geq 40$ $5 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$
		Spinel	$20 \leq \text{MgO} < 40$ $60 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 70$
		Forsterit	$40 \leq \text{MgO} < 60$ $20 \leq \text{SiO}_2 \leq 45$
		Manhêdi – forsterit	$60 \leq \text{MgO} \leq 80$ $7 < \text{SiO}_2 \leq 30$

		Forsterit – crômit	$45 \leq \text{MgO} \leq 65$ $15 \leq \text{SiO}_2 \leq 30$ $5 \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 15$
		Đôlômi	$\text{MgO} \geq 30$ $\text{CaO} \geq 45$
		Manhêdi – đôlômi	$\text{MgO} \geq 50$ $\text{CaO} \geq 10$
		Đôlômi ổn định	$35 < \text{MgO} \leq 75$ $10 \leq \text{CaO} \leq 40$ $6 \leq \text{SiO}_2 \leq 15$ $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$
		Canxi	$\text{CaO} \geq 70$ $\text{MgO} < 30$
4	Vật liệu chịu lửa chứa cacbon	Graphit	$\text{C} > 96$
		Cacbon (than)	$\text{C} > 85$
		Có chứa cacbon	$4 < \text{C} \leq 85$
		Alumin – cacbon	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 40$ $5 \leq \text{C} \leq 25$
		Đôlômi – cacbon	$\text{MgO} < 40$ $\text{CaO} > 50$ $7 \leq \text{C} \leq 30$
		Manhêdi – cacbon	$\text{MgO} > 70$ $5 \leq \text{CaO} \leq 25$
5	Vật liệu chịu lửa cacbua-silic	Cacbua silic tái kết tinh	$\text{SiC} > 90$
		Cacbua silic liên kết silic	$\text{SiC} \leq 90$
		Cacbua silic với các liên kết khác	$\text{SiC} \leq 75$
6	Vật liệu chịu lửa chứa zircon	Oxit zircon	$\text{ZrO}_2 > 85$
		Zircon – silic	$50 \leq \text{ZrO}_2 \leq 85$ $\text{SiO}_2 \leq 45$

		Zircon – alumin	$50 \leq \text{ZrO}_2 \leq 85$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 65$
		Alumin – zircon – silic	$30 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 95$ $5 \leq \text{ZrO}_2 \leq 50$ $25 \leq \text{SiO}_2 \leq 40$
7	Vật liệu chịu lửa đặc biệt	Oxit tinh khiết	BeO, MgO, CaO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SnO_2 ,... tinh khiết ≥ 97
		Không chứa oxit	Nitrua, borua, cacbua, silisua, và những hợp chất không chứa oxit
8	Vật liệu chịu lửa dạng bông sợi	Sợi alumô silicat	$30 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 60$
		Sợi mullit	$72 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 80$
		Sợi corun	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$
		Sợi zircon	$\text{ZrO}_2 \geq 91$

2.3. Phân loại vật liệu chịu lửa theo trạng thái vật lý

Tính đa dạng của vật liệu chịu lửa còn thể hiện ở trạng thái vật lý của chúng. Rất nhiều sản phẩm vật liệu chịu lửa xuất xưởng dưới dạng viên với kích thước và hình thù khác nhau. Các cơ sở sử dụng chỉ cần nhập về và đem xây theo yêu cầu của công nghệ. Ngoài những vật liệu đã định hình trên còn nhiều loại vật liệu chịu lửa dưới dạng bột, hỗn hợp khô đóng bao khi dùng có thể trộn với nước hoặc các chất chỉ định và đổ thành khối hoặc làm vữa, trát trét, v.v. Đặc biệt là bê tông chịu lửa, phối liệu phun bắn, đầm lò được phát triển mạnh trong những năm gần đây, vì vậy những vật liệu trên hợp thành một nhóm riêng. Khoảng vài chục năm gần đây vật liệu chịu lửa dạng bông sợi cũng được phát triển rất mạnh và phạm vi sử dụng chúng ngày càng rộng do những ưu việt của chúng nên những vật liệu dạng bông sợi này cũng hợp thành một nhóm riêng.

Dựa trên những phân tích trên chúng ta đã phân loại vật liệu chịu lửa theo trạng thái vật lý như trong bảng 2.

Bảng 2. Phân loại vật liệu chịu lửa theo trạng thái vật lý.

TT	Nhóm	Loại	Định nghĩa và đặc điểm
1	Vật liệu chịu lửa định hình	– Gạch chịu lửa nung – Gạch chịu lửa không nung – Gạch chịu lửa điện chảy	Gạch chịu lửa được định hình trước khi sử dụng có cấu trúc đặc chắc dùng để xây lót các lò công nghiệp.
		Gạch chịu lửa xốp nhẹ	Gạch chịu lửa có cấu trúc xốp và độ dẫn nhiệt thấp
2	Vật liệu chịu lửa không định hình	Vữa chịu lửa	Vật liệu được tạo hình từ hỗn hợp chịu lửa hạt mịn, có thể đóng rắn trong không khí, đóng rắn thủy lực hoặc đóng rắn dưới tác dụng của nhiệt, dùng để xây và liên kết mạch.
		Bê tông chịu lửa	Vật liệu được tạo thành từ hỗn hợp cốt liệu chịu lửa và chất liên kết (ximăng chịu lửa, chất liên kết hoá học hoặc chất liên kết khác), có thể đóng rắn ở nhiệt độ thường.
		Vật liệu chịu lửa dẻo	Vật liệu có tính dẻo, được tạo thành từ hỗn hợp cốt liệu chịu lửa, chất liên kết (chất liên kết gốm, chất liên kết hoá học) và phụ gia hoá dẻo, được đóng rắn khi gia nhiệt cao hơn nhiệt độ thường.
		Vật liệu chịu lửa để phun bắn, đầm lò	Vật liệu chịu lửa được tạo thành từ hỗn hợp cốt liệu chịu lửa và chất liên kết (thủy lực, gốm hoặc hoá học), thi công bằng phương pháp phun bắn hoặc đầm và để tạo lớp lót chịu lửa cho các lò công nghiệp.
		Vật liệu chịu lửa để che phủ	Vật liệu được tạo thành từ hỗn hợp cốt liệu chịu lửa hạt mịn và chất liên kết, được dùng để phủ trên bề mặt vật liệu chịu lửa hoặc cấu kiện thép để chống lại các tác động của nhiệt.
3	Vật liệu chịu lửa dạng bông sợi	Dạng bông sợi (dạng tấm, dạng cuộn, dạng bông tơ xốp và các dạng bông sợi định hình khác)	Vật liệu chịu lửa được tạo từ nguyên liệu dạng bông sợi dùng trực tiếp hoặc cách nhiệt cho các thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao.

CHƯƠNG II

TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU CHỊU LỬA

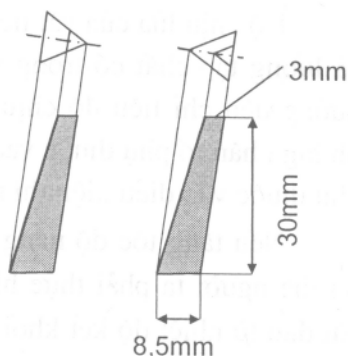
Tính chất của vật liệu chịu lửa sẽ xác định khả năng thích hợp của chúng để sử dụng trong điều kiện cụ thể của lò công nghiệp. Tính chất của vật liệu chịu lửa phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Vì vậy việc nghiên cứu các tính chất của vật liệu chịu lửa có tầm quan trọng đặc biệt cho công nghệ.

I. TÍNH CHẤT NHIỆT KỸ THUẬT

1. Độ chịu lửa

Theo định nghĩa của ISO 836 – 2001 thì độ chịu lửa là tính chất đặc trưng cho vật liệu chịu lửa bền vững ở nhiệt độ cao trong môi trường và điều kiện sử dụng của nó. Như vậy độ chịu lửa của vật liệu là khả năng bền vững dưới tác dụng của nhiệt độ cao và môi trường mà không bị nóng chảy.

Độ chịu lửa là một thông số kỹ thuật, nó khác với nhiệt độ nóng chảy vì nhiệt độ nóng chảy của vật liệu là một hằng số lý học. Nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ ứng với trạng thái cân bằng giữa pha tinh thể và pha lỏng. Để xác định độ chịu lửa của vật liệu, theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6530 – 4:1999 tương ứng với ISO 528 – 1983, người ta tạo mẫu thành côn để đo. Côn này là khối chóp cắt, hai đáy là tam giác đều có cạnh 8,5 và 3 mm đặt trên đế chịu lửa sao cho nghiêng với đáy một góc $8^\circ \pm 1^\circ$ như trong hình 1.



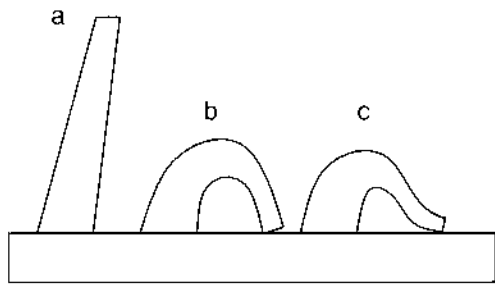
Hình 1. Hình dáng
côn tiêu chuẩn

Khi nâng nhiệt độ có pha lỏng xuất hiện, lượng pha lỏng tăng lên, độ nhớt của chúng hạ thấp, đầu côn cong dần dần chạm vào mặt ngang của đế. Tại thời điểm đó gọi là nhiệt độ gục của côn hay độ chịu lửa. Nếu đầu côn dính dài trên mặt đế, nhiệt độ tương ứng đã vượt quá độ chịu lửa. Ngược lại, nếu đầu côn chưa chạm đến đế thì nhiệt độ tương ứng sẽ dưới độ chịu lửa.

Lò để xác định độ chịu lửa có thể dùng nhiều loại nhưng hay dùng là lò điện với điện trở là than cốc đầu mỡ, graphit sạch.

Để xác định nhiệt độ gục của côn, người ta không dùng nhiệt kế mà dùng côn Seger ký hiệu là SK (Seger là người Đức). Các côn này được gắn vào đế chịu lửa theo hình 2. Quan sát thấy côn đã gục thì dùng lò và sau khi làm nguội sẽ so sánh đánh giá. Nếu côn thử có nhiệt độ gục ứng với côn SK nào thì độ chịu lửa của nó ứng với côn SK đó (xem phụ lục).

Tại nhiệt độ gục của côn, độ nhớt pha lỏng nằm trong khoảng $1.10^3 \div 1.10^4$ poise. Thông thường độ chịu lửa nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy nhưng cũng có trường hợp ví dụ do độ nhớt của thủy tinh quartz nóng chảy rất lớn nên nhiệt độ gục của côn $1760 - 1770^\circ\text{C}$, nghĩa là lớn hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của α -quartz hoặc α -cristobalit.



Hình 2. Trạng thái gục của côn

- a- Bắt đầu; b- Ứng với độ chịu lửa; c- Vượt quá độ chịu lửa.

Độ chịu lửa của vật liệu phụ thuộc đầu tiên vào thành phần khoáng hoá và lượng tạp chất có trong vật liệu đó. Tuy nhiên có rất nhiều nhân tố ảnh hưởng đến chỉ tiêu độ chịu lửa khi thí nghiệm. Các nhân tố này bao gồm những nhân tố phụ thuộc vào tính chất của vật liệu thí nghiệm và các nhân tố phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm.

Nếu tăng tốc độ nâng nhiệt độ trong lò sẽ tăng nhiệt độ gục của côn. Vì thế người ta phải thực hiện tốc độ nâng nhiệt độ quy định $4 - 6^\circ\text{C}/\text{phút}$ bắt đầu từ nhiệt độ kết khối sản phẩm. Độ phân tán của hạt cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ gục của côn. Nếu hạt vật liệu càng lớn, lượng pha lỏng tăng chậm, nhiệt độ gục tăng lên. Môi trường khí cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ gục của côn. Ví dụ nhiệt độ gục của côn chứa sắt II thường nhỏ hơn côn

chứa sắt III. Cho nên vật liệu chịu lửa có chứa sắt tốt nhất là xác định trong môi trường trung tính hoặc oxi hoá. Độ chịu lửa của một vài loại sản phẩm thông dụng cho trong bảng 1.

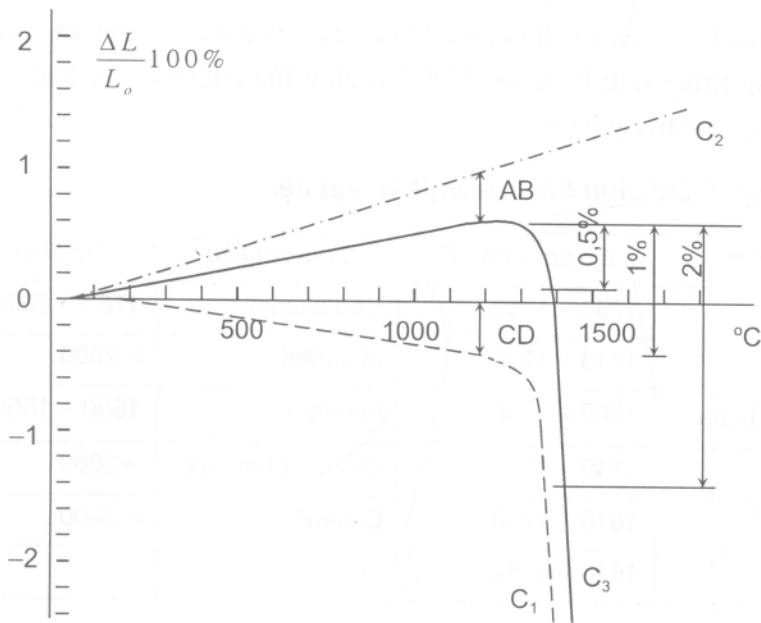
Bảng 1. Độ chịu lửa của một số vật liệu

Loại vật liệu	Độ chịu lửa, °C	Loại vật liệu	Độ chịu lửa, °C
Quartz	1730 – 1750	Cao alumin	1780 – 2000
Dinat	1710 – 1720	Manhêdi	> 2000
Đất sét chịu lửa	1500 – 1750	Forsterit	1800 – 1850
Caolin	1740 – 1770	Crôm – Manhêdi	> 2000
Samôt	1610 – 1750	Đôlômit	> 2000
Bán axit	1610 – 1710		

2. Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm²

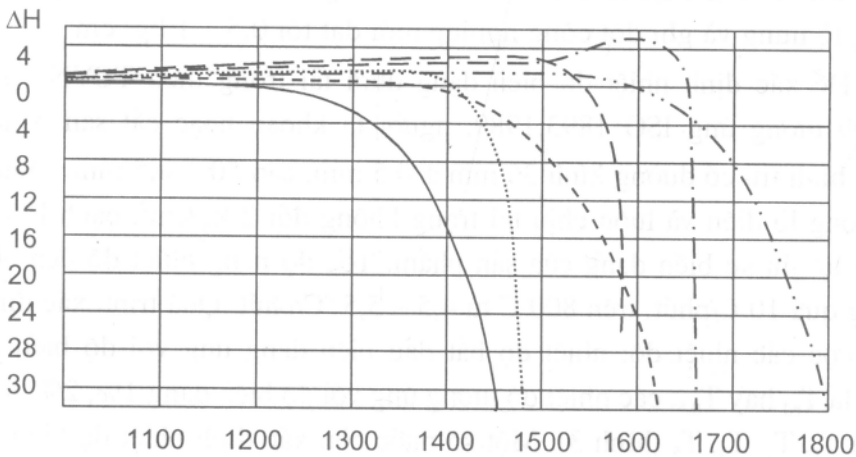
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng là tính chất của vật liệu chịu lửa chịu tác dụng đồng thời của tải trọng, nhiệt độ và thời gian. Đây là một tính chất rất quan trọng của vật liệu chịu lửa vì nó biểu thị khoảng mềm và nhiệt độ sử dụng của sản phẩm. Tải trọng thực tế thường nhỏ hơn tải trọng kiểm tra 2 kg/cm² rất nhiều. Chỉ trong trường hợp đặc biệt ở chân tường lò nung và ghi đốt công nghiệp mới đạt tới 0,5 – 1 kg/cm².

Để xác định nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng theo TCVN 6530 – 6:1999 tương ứng ISO 1893:1989, người ta khoan hoặc cắt sản phẩm ra thành hình trụ có đường kính 36 mm ± 0,5 mm, cao 50 ± 0,5 mm. Mẫu này đặt trong lò điện và luôn chịu tải trọng không đổi 2 kg/cm², cạnh lò có hệ thống tự ghi sự biến dạng của sản phẩm. Tốc độ nâng nhiệt độ đến 800°C không quá 10°C/phút, trên 800°C từ 4,5 – 5,5 °C/phút. Quá trình xác định sẽ tìm được các nhiệt độ: nhiệt độ bắt đầu biến dạng ứng với độ biến dạng 0,5% là $T_{0,5}$ hay $T_{0,5}$, các nhiệt độ tương ứng với độ biến dạng 1%, 2%, 4% và 5% là T_1 , T_2 , T_4 , T_5 (hình 3). Một số nước còn xác định nhiệt độ biến dạng 20% và 40% (phá huỷ). Khi nói nhiệt độ biến dạng tức là nhiệt độ bắt đầu biến dạng của sản phẩm.



Hình 3. Đường cong biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² của vật liệu chịu lửa theo nhiệt độ.

Khi bắt đầu nâng nhiệt độ, gạch chịu lửa bị giãn nở nên đường cong đi lên. Đến nhiệt độ nhất định nào đó, trong gạch có pha lỏng bị mềm ra và sản phẩm bị biến dạng. Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng của một số gạch chịu lửa cho trong bảng 2 và đường cong biến dạng cho trong hình 4.



Hình 4. Đường cong biến dạng của một số vật liệu chịu lửa

- | | |
|----------------|--|
| ———— Samôt | - · - · - Manhêđi |
| ····· Bán axit | - - - Dinat |
| - - - Samôt A | - · · · Cao alumin (70% Al ₂ O ₃) |

Nhiệt độ biến dạng của vật liệu chịu lửa chủ yếu phụ thuộc vào thành phần khoáng hoá, đặc tính cấu trúc cũng như đại lượng tỷ lệ giữa pha tinh thể và pha thủy tinh (vô định hình) cuối cùng là vào độ nhớt của pha lỏng khi nóng chảy. Thành phần hạt, cấu trúc của sản phẩm cũng có ảnh hưởng lớn. Sản phẩm đặc, chắc bắt đầu biến dạng ở nhiệt độ cao hơn. Còn cấu trúc của sản phẩm không có ảnh hưởng nhiều đến nhiệt độ biến dạng cuối cùng.

Bảng 2. Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² của một số vật liệu chịu lửa

Loại vật liệu chịu lửa	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C			Loại vật liệu chịu lửa	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C		
	Bđ	4%	40%		Bđ	4%	40%
Dinat	1650	—	1670	Corun	1870	1900	—
Bán axit	1400	1430	1500	Manhêdi (90% MgO)	1550	—	1580
Samôt loại B	1250	1320	1500	Crôm manhêdi	1450 – 1550	—	1480 – 1600
Samôt loại A (40% Al ₂ O ₃)	1400	1470	1600	Forsterit	1550 – 1650	—	1650 – 1710
Caolanh (42% Al ₂ O ₃)	1450	1550	1650	Đôlômit	1550 – 1610	1630 – 1680	1650 – 1690

Tinh thể tinh khiết chỉ bắt đầu biến dạng dẻo ở nhiệt độ gần nhiệt độ nóng chảy của nó. Nhưng vật liệu chịu lửa thường chứa tạp chất khác nhau, nên ở nhiệt độ cao chúng tạo ra pha lỏng làm hạ thấp nhiệt độ biến dạng của sản phẩm. Lượng pha lỏng tạo ra càng nhiều, độ nhớt càng nhỏ, nhiệt độ biến dạng của sản phẩm càng hạ nhiều so với độ chịu lửa. Các vật chất tinh thể chủ yếu bện lại, kết hạch với nhau, tiếp xúc với nhau một cách chặt chẽ sẽ làm tăng nhiệt độ biến dạng, khắc phục được ảnh hưởng có hại của pha lỏng.

Thể hiện rõ nhất là ở sản phẩm dinat. Việc biến quartz thành các tinh thể tridimit rồi lôn, kết hạch làm cho nhiệt độ mềm của dinat cao tới 1650 – 1670°C. Khoảng cách giữa độ chịu lửa và nhiệt độ biến dạng 50 – 70°C, mặc dù trong dinat ngoài silic ra còn có 4–6% tạp chất tạo thành 10 – 15% pha

lỏng phức tạp. Độ nhớt của pha thuỷ tinh nóng chảy này khá cao, tinh thể tạo ra trong dinat là liên tinh thể bền vững, nó hoà tan trong pha lỏng không đáng kể. Vì thế dinat chỉ bị phá huỷ khi tinh thể tridimit bắt đầu nóng chảy ở khoảng 1650 – 1670°C. Khi đó sản phẩm dinat biến dạng trong một khoảng nhiệt độ ngắn 10 – 15°C và kèm theo phá huỷ sản phẩm. Điều này giải thích đường cong biến dạng của dinat (trong hình 4) có một đường biến dạng thẳng đứng.

Ở sản phẩm chịu lửa corun, do sự tiếp xúc các tinh thể corun rất chặt chẽ nên nhiệt độ bắt đầu biến dạng của chúng cao hơn 1900°C mặc dù nhiệt độ nóng chảy của chúng chỉ ở 2050°C. Như vậy, khả năng tái kết tinh khi nung của vật liệu chịu lửa tạo ra được một mạng tinh thể chặt chẽ sẽ đảm bảo nhiệt độ mềm của chúng cao.

Sản phẩm manhêdi chứa gần 92% MgO có độ chịu lửa hơn 2300°C, chứa gần 90% tinh thể periclas (MgO). Các tinh thể dễ chảy chủ yếu là silicat và pha thuỷ tinh gần 10%. Tuy nhiên, các tinh thể periclas không kết hạch chặt chẽ trong sản phẩm mà giữa chúng được liên kết bằng một lớp khoáng mỏng dễ chảy. Nếu lớp này chảy ra sẽ làm sản phẩm mềm và biến dạng. Vì vậy nhiệt độ biến dạng của sản phẩm manhêdi chỉ gần 1550°C ứng với nhiệt độ nóng chảy của chất liên kết. Do đó khoảng cách giữa độ chịu lửa và nhiệt độ biến dạng của chúng đạt tới hơn 700°C. Do khuynh hướng trượt theo mặt của tinh thể periclas ở nhiệt độ cao do độ nhớt pha lỏng giảm nhanh nên sản phẩm manhêdi có khoảng biến dạng ngắn 20 – 50°C. Điều đó giải thích đoạn cuối của đường biến dạng manhêdi (trong hình 4) cũng gần thẳng đứng.

Trong sản phẩm samôt biến dạng tiến hành lại hơi khác. Sản phẩm này chứa gần 50% tinh thể mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) chịu lửa cao nhưng không phải là liên tinh thể bền vững, còn lại là SiO_2 với các dạng thù hình khác nhau, thuỷ tinh silic có độ nhớt cao. Vì thế khi tăng nhiệt độ, khối thuỷ tinh mềm ra, dần dần hạ độ nhớt, lượng pha lỏng tăng lên dần dần do oxit nhôm và silic hoà tan vào chất lỏng làm sản phẩm samôt biến dạng từ từ. Mẫu thí nghiệm không bị phá huỷ mà có dạng hình trụ phình tròn ra. Khoảng cách nhiệt độ biến dạng ở đây bằng 150 – 250°C. Sản phẩm samôt chứa gần 5% tạp chất dễ chảy có độ chịu lửa gần 1700 – 1750°C bắt đầu biến dạng ở 1350 – 1400°C, phá huỷ hoàn toàn (lún 40%) ở 1570 – 1600°C.

Từ những nhận xét ở trên chúng ta thấy rằng muốn tăng nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng thì công nghệ sản xuất phải đảm bảo ít tạp chất, đặc chắc, samôt hay manhêdi kết khối cao v.v. Nhiệt độ sử dụng tối đa cho phép nằm trong khoảng $T_{bđ}$ và T_4 . Tùy trường hợp cụ thể mà quyết định nhiệt độ này.

3. Ổn định thể tích ở nhiệt độ cao

Vật liệu chịu lửa khi dùng lâu dài của nhiệt độ cao sẽ co hay nở phụ. Hiện tượng đó làm sản phẩm biến đổi không thuận nghịch kích thước dài của chúng. Do co phụ sẽ làm mạch xây hở ra, bong vữa ra, hạ thấp mật độ, độ bền xỉ, độ bền sốc nhiệt của lớp lót. Tường và vòm lò sẽ bị lún xuống dẫn tới phá huỷ chúng. Vì vậy ổn định thể tích của vật liệu chịu lửa là điều kiện cần thiết để đảm bảo tuổi thọ của chúng trong các lò nung và ghi đốt công nghiệp.

Phần lớn sản phẩm chịu lửa ở nhiệt độ cao nó sẽ co phụ. Một số vật liệu chịu lửa khác lại thấy nở phụ điển hình là đinat do một số quartz tiếp tục chuyển thành tridimit hay cristobalit có khối lượng riêng nhỏ hơn. Vật liệu chịu lửa chứa nhiều pha thủy tinh như samôt chẳng hạn, nếu nung quá nhiệt đôi khi sản phẩm bị nở phồng lên do các bọt khí tạo ra. Độ co hay nở phụ của sản phẩm đều do các quá trình nung chưa thật hoàn thiện nên sản phẩm cần phải nung đến kết khối tốt hay nung “chín tới”. Nhưng nhiệt độ nung quá cao lại không tốt do sản phẩm bị thủy tinh hoá, biến dạng.

Do sản phẩm co phụ nên nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng $T_{bđ}$ sẽ thấp. Tuy nhiên nhiệt độ biến dạng 4% không bị ảnh hưởng bởi độ co phụ.

Theo TCVN – 5:1999 để xác định độ co hay nở phụ của sản phẩm, người ta chuẩn bị mẫu lăng trụ $20 \times 20 \times 40$ mm hay mẫu hình trụ $d = 20$ mm, dài 114 mm. Các mẫu này đặt trong dilatometer nhiệt độ cao và lưu 2 giờ. Độ co hay nở phụ được xác định bằng công thức sau:

$$L_{cn} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} 100\%$$

Trong đó: L_0 , L_1 – chiều dài mẫu trước và sau khi đo. Nếu co phụ người ta dùng dấu trừ (-), nếu nở phụ người ta dùng dấu cộng (+).

4. Độ bền sốc nhiệt

Tính chất của vật liệu chịu lửa chống lại sự dao động nhiệt độ không bị phá hủy gọi là độ bền sốc nhiệt. Sự phá hoại gạch chịu lửa do dao động nhiệt độ có thể thấy rõ ở những lò khi làm nguội nhanh do tạo ra các kẽ nứt song song với bề mặt làm nguội (hoặc đốt nóng) làm đứt rời một phần khối viên gạch. Cứ như vậy lớp nọ đến lớp kia rời đứt ra rồi đi đến chỗ phá hủy hoàn toàn lớp lót. Bề mặt được đốt nóng do kết khối phụ và co lại càng tăng khả năng làm vỡ sản phẩm do dao động nhiệt độ.

Nguyên nhân vỡ sản phẩm do dao động nhiệt độ là các ứng suất xuất hiện trong sản phẩm do chênh lệch nhiệt độ khi đốt nóng và làm nguội. Đại lượng gradient nhiệt độ giữa các lớp song song với bề mặt đốt nóng hay làm nguội sản phẩm phụ thuộc vào điều kiện đốt nóng và làm nguội cũng như vào hệ số dẫn nhiệt độ a (hay hệ số phát nhiệt)

$$a = \frac{\lambda}{C\gamma} \quad \text{m}^2 / \text{h}$$

Hệ số dẫn nhiệt độ đặc trưng tốc độ phân bố nhiệt độ trong vật liệu và nó phụ thuộc vào các đại lượng lý học sau:

λ – Hệ số dẫn nhiệt Kcal/m.h.độ (W/m. độ)

C – Tỷ nhiệt hay nhiệt dung riêng Kcal/Kg.độ (Kj/kg.độ)

γ – Khối lượng thể tích của vật liệu kg/m^3 .

Khi đốt nóng không đồng đều, các lớp giãn nở không đều sẽ xuất hiện ứng suất trượt giữa các lớp. Do đó, đại lượng ứng suất trượt xuất hiện phụ thuộc chủ yếu vào gradient nhiệt độ. Như vậy muốn giảm ứng suất trượt thì gradient nhiệt độ càng nhỏ, nghĩa là độ dẫn nhiệt độ a càng lớn, hoặc độ dẫn nhiệt λ càng lớn và hệ số giãn nở nhiệt α càng nhỏ.

Khi làm nguội lớp bề mặt bị co lại và sẽ có ứng suất kéo. Trường hợp này kẽ nứt chủ yếu thẳng góc với bề mặt làm nguội. Khi đốt nóng lớp bề mặt giãn nở ra nên có ứng suất trượt do lớp đó như bị nén lại. Trường hợp này kẽ nứt xuất hiện chủ yếu dưới một góc 45° so với bề mặt đốt nóng.

Khả năng của vật liệu chịu lửa chống lại các ứng suất xuất hiện trong sản phẩm phụ thuộc vào tính chất cơ học và tính chất đàn hồi của

nó. Tính chất đàn hồi của vật liệu được đặc trưng bằng modul đàn hồi và modul trượt.

$$\text{Modul đàn hồi đối với vật liệu : } E = \frac{\delta}{\varepsilon}$$

δ – Cường độ kéo cực đại

ε – Độ kéo dài tương đối cực đại

$$\text{Modul trượt đối với vật liệu đàn hồi: } G = \frac{\tau}{\nu}$$

τ – Cường độ trượt cực đại.

ν – Biên độ trượt tương đối cực đại.

Sản phẩm càng bền sức nhiệt nếu tính chất đàn hồi của vật liệu càng cao, nghĩa là độ kéo dài tương đối cực đại càng cao và biên độ trượt tương đối cực đại càng lớn. Nói khác đi modul đàn hồi E và trượt G càng nhỏ thì khả năng chống kéo và trượt càng lớn hay độ bền sức nhiệt càng cao.

Tóm lại nếu độ bền sức nhiệt là B thì B sẽ phụ thuộc các nhân tố sau:

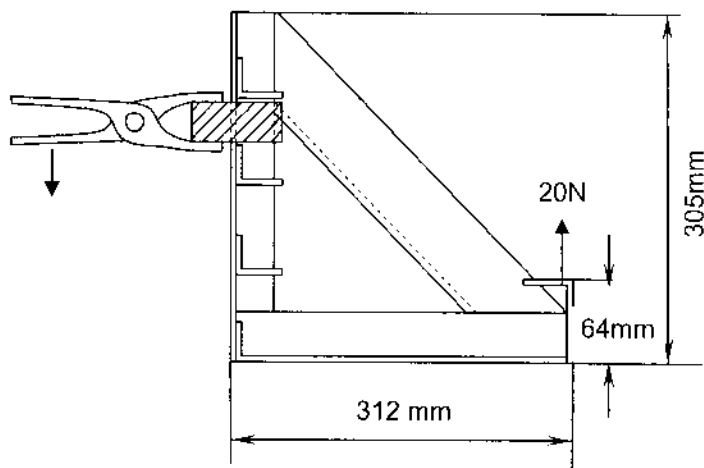
$$B = \frac{a\varepsilon}{\alpha} = \frac{\lambda\varepsilon}{C\gamma\alpha} = \frac{\lambda\delta}{C\gamma\alpha E}$$

Tuy nhiên chuẩn số bền nhiệt B ở trên chưa phản ánh đầy đủ điều kiện đốt nóng và làm nguội, cũng như chưa nêu lên được ảnh hưởng hình dạng kích thước sản phẩm lên độ bền sức nhiệt. Để định lượng các nhân tố này là việc rất khó khăn.

Thực tế chỉ rằng bằng cách tăng kích thước hạt samôt, manhêdi, crômít trong phối liệu sẽ làm tăng độ bền sức nhiệt của đa số vật liệu chịu lửa. Ảnh hưởng thành phần hạt lên độ bền sức nhiệt là do cấu trúc hạt lớn của vật liệu chịu lửa. Sự có mặt các kẽ nứt tế vi sát các hạt lớn làm tính linh động các hạt tăng lên, nhờ đó mà độ bền sức nhiệt tăng lên. Ví dụ thêm phụ gia TiO_2 làm tinh thể corun lớn nhanh và kéo dài ra, kèm theo làm tả cấu trúc dẫn tới tăng độ bền sức nhiệt. Phương pháp gia công phối liệu và tạo hình sản phẩm cũng có thể thay đổi độ bền sức nhiệt. Ví dụ sản phẩm samôt nén theo phương pháp bán khô có độ bền sức nhiệt cao hơn theo phương pháp dẻo.

Thông thường sản phẩm càng nhỏ càng bền sức nhiệt, càng lớn càng dễ vỡ. Sản phẩm càng đơn giản càng bền sức nhiệt, càng phức tạp càng nhiều ứng suất địa phương do đó càng dễ gây nên vỡ sản phẩm khi thay đổi nhiệt độ.

Ở nhiệt độ cao hơn $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ vật liệu chịu lửa dần dần có tính chất biến dạng dẻo và khắc phục được ứng suất xuất hiện ở nhiệt độ đó. Do đó dao động trong khoảng nhiệt độ biến dạng dẻo không gây một phá huỷ nào. Do tính chất phức tạp cũng như phương pháp tính toán không hoàn thiện khi xác định độ bền sức nhiệt, nên người ta phải dùng phương pháp thực nghiệm để đánh giá độ bền sức nhiệt của chúng.



Hình 5. Sơ đồ tác động tải trọng lên mẫu thử

Theo TCVN 6530 – 7:2000, để xác định độ bền sức nhiệt, người ta nung nóng mẫu gạch $75 \times 50 \times 50$ mm đến nhiệt độ $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$, sau đó lấy gạch ra đặt vào khung đỡ và dùng lực bẩy để nâng đầu khung kia cao lên theo phương thẳng đứng với lực đẩy tương ứng 20N như trong hình 5. Như vậy gạch được làm nguội bằng không khí và chịu lực uốn khi bẩy. Sau khi bẩy, gạch được nung và tại tiếp tục quy trình trên cho đến khi gạch bị vỡ. Số lần quy trình đó được gọi là độ bền sức nhiệt. Nếu sau 30 chu kỳ mà gạch không vỡ thì có thể ngừng và coi độ bền sức nhiệt >30 lần là đủ.

Một số nước khác ví dụ theo tiêu chuẩn GOST 7875-94, gạch chuẩn 230 x 114 x 65 mm được nung nóng một đầu đến 850 hoặc 1300°C rồi nhúng đột ngột vào dòng nước 20°C ngập sâu 50 mm hoặc làm lạnh đột ngột bằng không khí 20°C. Sau đó mẫu gạch lại tiếp tục sấy, nung, làm lạnh như trên đến khi mất 20% khối lượng. Số lần làm lạnh đột ngột đó là độ bền sốc nhiệt.

Độ bền sốc nhiệt của một số loại gạch chịu lửa theo TCVN cho trong bảng 3 và theo tiêu chuẩn Nga cho trong bảng 4.

Bảng 3. Độ bền sốc nhiệt một số gạch chịu lửa xác định theo TCVN

Loại gạch	Độ bền sốc nhiệt	Điều kiện xác định
Samôt (Đức)	> 30	950°C, không khí
Cao alumin (Đức)	40 – 100	950°C, không khí
Manhêdi (Đức)	100	950°C, không khí
Manhêdi – zircon (Đức)	100	950°C, không khí
Manhêdi – crôm (Đức)	80 – 100	950°C, không khí
Manhêdi – spineel (Đức)	100	950°C, không khí

Bảng 4. Độ bền sốc nhiệt một số gạch chịu lửa xác định theo tiêu chuẩn Nga

Loại gạch	Độ bền sốc nhiệt	Điều kiện xác định
Dinat	1 – 2	850°C, nước
Samôt	> 7	1300°C, nước
Samôt hạt thô	25 – 100	850°C, nước
Manhêdi	2 – 3	850°C, nước
Crôm – manhêdi	2 – 3	850°C, nước
Manhêdi – crôm	> 30	850°C, nước
Manhêdi – crôm	7 – 8	1300°C, nước

Điều kiện xác định độ bền sốc nhiệt không giống như điều kiện sử dụng vì vậy những số liệu đo độ bền sốc nhiệt chỉ có tính chất gần đúng và để so sánh giữa các vật liệu chịu lửa với nhau. Độ bền sốc nhiệt có vai trò rất quan trọng đối với tuổi thọ của gạch chịu lửa trong lò, đặc biệt đối với những lò làm việc gián đoạn theo chu kỳ như lò chuyển nấu thép, lò phòng gián

đoạn, lò con thoi nung gốm sứ, v.v. Nếu gạch chịu lửa lót những lò này có độ bền sức nhiệt nhỏ thì khi rớt thép hay làm nguội lò, lớp lót chịu lửa dễ nứt nẻ, long lở và bị ăn mòn nhanh hay phá hủy nhanh. Vì vậy tăng độ bền sức nhiệt của gạch chịu lửa là một trong những nhiệm vụ cơ bản của công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa nhằm tăng tuổi thọ của lớp lót trong lò. Nhờ vậy sẽ đẩy mạnh được năng suất của lò, giảm giá thành sản phẩm sản xuất ra.

5. Độ bền xỉ

Trong nhiều lò công nghiệp, ở nhiệt độ cao vật liệu chịu lửa thường tiếp xúc với xỉ, thủy tinh nóng chảy, hoặc hơi kiềm, SO_2 hay các vật thể rắn. Trong những điều kiện này sẽ có tác dụng giữa môi trường với gạch chịu lửa và ảnh hưởng đến thời hạn sử dụng gạch chịu lửa trong lò.

Xỉ ăn mòn phá hoại gạch chịu lửa là nguyên nhân chính làm hỏng công trình, hoặc phải ngừng lò để sửa chữa. Do đó bằng biện pháp nào tăng được thời hạn tiếp xúc của gạch với môi trường sử dụng đều tăng tuổi thọ của lò. Xỉ phá hoại gạch chịu lửa có hai dạng: ăn mòn và xâm thực.

Ăn mòn là quá trình tác dụng hóa học giữa xỉ với vật liệu chịu lửa. Kết quả một phần sản phẩm chuyển sang xỉ lỏng, hòa tan trong xỉ lỏng, làm thay đổi thành phần của nó. Hiện tượng xâm thực là quá trình thứ hai. Đầu tiên xỉ lỏng thấm sâu vào bên trong gạch, hòa tan các chất liên kết của hạt rắn, sau đó các hạt rắn sẽ bị lỏng ra và trôi theo dòng xỉ như hiện tượng xói mòn mặc dù các hạt rắn này hòa tan rất ít, rất chậm trong xỉ lỏng.

Cả hai hiện tượng trên đều tiến hành đồng thời, làm sản phẩm bị ăn mòn, bị phá hoại dần. Ở bề mặt tiếp xúc với môi trường ăn mòn, gạch chịu lửa trở nên mềm, kém bền vững hơn nên càng bị bào mòn bởi các dòng khí, dòng bụi hay va đập bởi phối liệu. Xỉ ăn mòn và xâm thực gạch chịu lửa phụ thuộc nhiều nhân tố nhưng chủ yếu là nhiệt độ, thành phần khoáng hoá, cấu trúc của gạch.

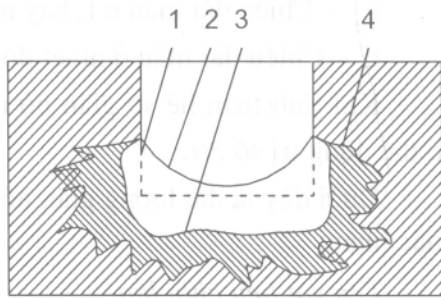
Nếu tăng nhiệt độ, tác dụng phá hoại gạch chịu lửa do xỉ tăng lên rất nhiều vì tốc độ phản ứng giữa xỉ và gạch tăng lên, độ nhớt của xỉ giảm. Gạch axit chống xỉ axit tốt hơn xỉ basic, ngược lại gạch basic chống xỉ basic tốt hơn xỉ axit. Gạch trung tính chống được đồng thời cả hai loại xỉ. Như vậy xỉ ăn mòn gạch chịu lửa phụ thuộc vào bản chất hóa học của gạch và xỉ. Độ bền của vật liệu còn phụ thuộc vào độ xốp và cấu tạo của chúng. Độ bền xỉ

tăng nếu giảm độ xốp, giảm kích thước lỗ xốp. Xi có độ thấm ướt càng cao, càng tăng mức độ phá hoại gạch. Môi trường khí cũng ảnh hưởng đến mức độ phá hoại gạch chịu lửa. Ví dụ, sắt hóa trị III trong môi trường khử biến thành sắt hóa trị II là loại ăn mòn rất mạnh so với sắt hóa trị III. Do tính chất phức tạp của quá trình xỉ ăn mòn gạch chịu lửa, cho nên khó tìm một chỉ tiêu nào đó để đánh giá độ bền xỉ của chúng. Lý tưởng nhất là nghiên cứu so sánh các sản phẩm chịu lửa trong điều kiện sử dụng thực tế của chúng.

Để xác định độ bền xỉ, theo TCVN 5441:2004, người ta dùng phương pháp tĩnh và phương pháp động.

Phương pháp tĩnh tương đối đơn giản và phổ biến, người ta dùng viên gạch có một lỗ hình trụ đường kính 50 mm, cao 40 mm. Dùng xỉ nghiền mịn (kích thước nhỏ hơn 0,5 mm) đổ đầy chén và nung ở 1400 – 1500°C duy trì trong hai giờ. Sau đó làm nguội và چرا chén làm hai phần ta sẽ thấy như hình 6 và xác định độ dày trung bình bị ăn mòn xâm thực của mẫu.

Phương pháp này có nhược điểm là hoạt tính của xỉ đối với gạch giảm theo thời gian. Và thực tế không có tác dụng xâm thực của xỉ. Hiện đại hơn cả là phương pháp động, phương pháp này khắc phục được nhược điểm trên, và sản phẩm được thí nghiệm trong điều kiện nặng nề nhất. Tuy nhiên phương pháp này khó thực hiện do thiết bị phức tạp và kéo dài thời gian thí nghiệm.



Hình 6. Mặt cắt của gạch sau thí nghiệm độ bền xỉ

- 1– Thành lỗ thí nghiệm ban đầu;
- 2– Mặt xỉ nóng chảy sau thí nghiệm;
- 3– Đáy lỗ sau thí nghiệm;
- 4– Diện xỉ thấm sâu vào gạch.

II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Độ giãn nở nhiệt

Các vật liệu chịu lửa khi đốt nóng thường bị giãn nở, sau khi làm nguội nó lại trở về thể tích ban đầu. Sự giãn nở do nung nóng này khác với hiện tượng co hay nở phụ do sự biến đổi thành phần pha và cấu tạo của sản phẩm.

Giãn nở nhiệt chỉ phụ thuộc vào thành phần khoáng hóa của sản phẩm và vào nhiệt độ. Cấu trúc sản phẩm, mật độ, cường độ của nó không ảnh hưởng rõ ràng lên hệ số giãn nở nhiệt. Giãn nở nhiệt ảnh hưởng rất nhiều đến độ bền sức nhiệt của sản phẩm.

Hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu đặc trưng bằng các chỉ số sau:

$$1) \text{ Hệ số giãn nở nhiệt trung bình: } \alpha_{tb} = \frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0} (t - t_0)} = \frac{\Delta L}{L_{t_0} \Delta t}$$

$$2) \text{ Giãn nở nhiệt phần trăm: } \alpha = \frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0}} 100\% = \alpha_{tb} \cdot t \cdot 100\%$$

L_{t_0} – Chiều dài mẫu ở t_0 , hay nhiệt độ trong phòng.

L_t – Chiều dài mẫu ở nhiệt độ t .

Khi tính toán hệ số giãn nở nhiệt thể tích với sai số không nhiều lắm có thể dùng trị số 3α .

Dưới đây là đại lượng giãn nở nhiệt của một số gạch chịu lửa điển hình khác nhau:

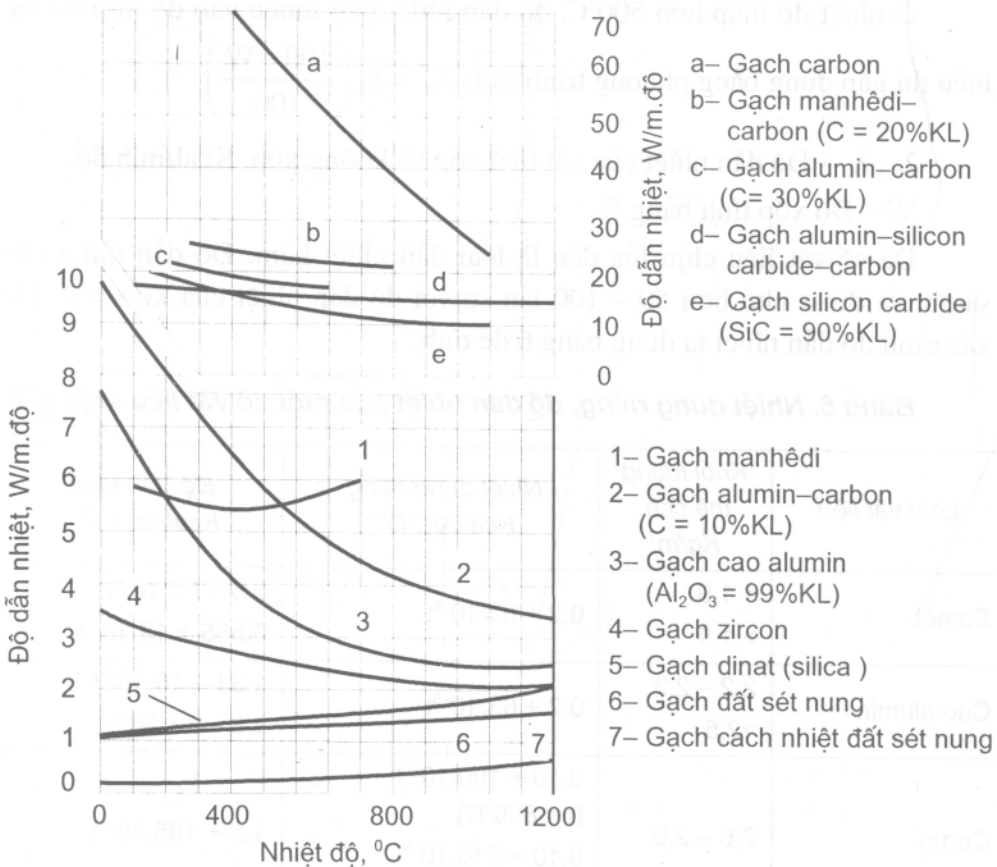
Tên vật liệu chịu lửa	α_{tb} ở khoảng 20 – 1000°C
Samôit	$(4,5 - 6) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Cao lanh	$(4,5 - 5,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Mullite (70% Al_2O_3)	$(5,5 - 5,8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Mullite – corun (80 – 90% Al_2O_3)	$(7 - 7,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Corun (99% Al_2O_3)	$(8 - 8,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Manhêdi (90 – 92% MgO)	$(14 - 15) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Crômít	$(9 - 11) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Bán axit	$(7 - 9) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Dinat	$(11,5 - 13) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Thủy tinh quartz	$0,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Gốm cordierit	$(1 - 2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Để xác định hệ số giãn nở nhiệt, người ta thường dùng dilatometer với ống đo bằng thủy tinh quartz làm việc đến 1000°C hoặc ống từ corun tái kết tinh có thể làm việc đến 1600°C.

2. Độ dẫn nhiệt, tỷ nhiệt, độ dẫn nhiệt độ

2.1. Độ dẫn nhiệt

Độ dẫn nhiệt của vật liệu đặc trưng bằng hệ số độ dẫn nhiệt λ theo đơn vị kỹ thuật kcal/m.h.độ (W/m.độ). Độ dẫn nhiệt có một giá trị lớn đối với nhiệt tổn thất qua tường, vòm lò ra môi trường xung quanh cũng như độ bền sức nhiệt của sản phẩm. Nếu tăng nhiệt độ, độ dẫn nhiệt của các 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 λ giảm. (xem hình 7).



Hình 7 – Độ dẫn nhiệt của một số loại gạch chịu lửa điển hình

Đơn vị chính thức của nước ta là W/ m.K, độ "K ở đây thực tế là "C khi tính toán. Tuy nhiên các cơ sở vẫn quen dùng đơn vị Kcal/m.h.độ. hay "C.

Nếu tăng độ xốp, độ dẫn nhiệt giảm, như λ của samôt có khối lượng thể tích $1,95\text{g/cm}^3$ bằng 0,9, khi khối lượng thể tích $2,2\text{g/cm}^3$ $\lambda = 1,2$ Kcal/m.h.độ. Gạch samôt nhẹ cách nhiệt có khối lượng thể tích $0,8\text{g/cm}^3$ có $\lambda = 0,1$ Kcal/m.h.độ. Nếu tăng kích thước lỗ xốp khi các điều kiện khác như nhau, ở nhiệt độ cao độ dẫn nhiệt tăng lên rất nhiều. Như vậy, vật liệu có cùng độ xốp như nhau, vật liệu nào có kích thước lỗ xốp lớn sẽ có độ dẫn nhiệt cao hơn.

Ở nhiệt độ thấp hơn 500°C , độ dẫn nhiệt phụ thuộc vào độ xốp có thể biểu thị gần đúng bằng phương trình sau: $\lambda_w = \lambda_o \left(\frac{100 - W}{100} \right)$

λ_w, λ_o – Độ dẫn nhiệt của vật liệu xốp và không xốp, Kcal/m.h.độ.

W – Độ xốp tính bằng %

Đa số vật liệu chịu lửa đều là loại dẫn nhiệt kém. Độ dẫn nhiệt của samôt và dinat nhỏ hơn 50 – 100 lần so với độ dẫn nhiệt của kim loại. Để xác định độ dẫn nhiệt ta dùng bảng 6 để tính.

Bảng 6. Nhiệt dung riêng, độ dẫn nhiệt của một số vật liệu chịu lửa*

Loại vật liệu	Khối lượng thể tích, Kg/m ³	Nhiệt dung riêng, Kcal/Kg.°C**	Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C***
Samôt	< 1,9 > 1,9	$0,2 + 63.10^{-6}t$	$0,6 + 55.10^{-5}t$ $0,895 + 13.10^{-5}t$
Cao alumin	2,2 – 2,3 >2,5	$0,2 + 63.10^{-6}t$	$1,31 - 16.10^{-5}t$ $1,8 - 53.10^{-5}t$
Corun	2,6 – 2,9	$0,19 + 100.10^{-6}t$ ($t < 800^\circ\text{C}$) $0,10 + 210.10^{-6}t$ ($t > 800^\circ\text{C}$)	$1,8 + 185.10^{-5}t$
Mullite giàu Al ₂ O ₃	2,2 – 2,6	$0,16 + 40.10^{-6}t$	$1,43 - 16.10^{-5}t$

Mullite	2,2 – 2,9	$0,16 + 30 \cdot 10^{-6}t$	$2,55 - 94 \cdot 10^{-5}t$
Gạch đỏ	< 1,8 > 1,8	$0,2 + 63 \cdot 10^{-6}t$	$0,4 + 44 \cdot 10^{-5}t$ $0,7 + 40 \cdot 10^{-5}t$
Bán axit	1,8 – 1,9	$0,21 + 55 \cdot 10^{-6}t$	$0,73 + 34 \cdot 10^{-5}t$
Dinat	< 1,9 > 1,9	$0,19 + 80 \cdot 10^{-6}t$	$0,7 + 65 \cdot 10^{-5}t$ $0,9 + 80 \cdot 10^{-5}t$
Manhêđi	2,6 – 2,7	$0,225 + 60 \cdot 10^{-6}t$	$5,3 - 230 \cdot 10^{-5}t$
Manhêđi – crôm	2,7 – 2,9	–	$3,48 - 71 \cdot 10^{-5}t$
Crôm – manhêđi	2,9 – 3,0	$0,18 + 36 \cdot 10^{-6}t$	$1,72 - 30 \cdot 10^{-5}t$
Manhêđi – spinel	3,0	$0,185 + 72 \cdot 10^{-6}t$	$2,13 - 50 \cdot 10^{-5}t$
Forsterite	3,0	$0,212 + 100 \cdot 10^{-6}t$	$2,88 - 93 \cdot 10^{-5}t$
Gạch ZrO_2	3,3	$0,12 + 40 \cdot 10^{-6}t$	$1,12 + 55 \cdot 10^{-5}t$ ($t < 800^{\circ}C$) $1,40 + 25 \cdot 10^{-5}t$ ($t > 800^{\circ}C$)
Gạch $ZrO_2 \cdot SiO_2$	3,2 – 3,3	$0,15 + 30 \cdot 10^{-6}t$	$4,32 - 184 \cdot 10^{-5}t$ ($t < 700^{\circ}C$) $3,41 - 54 \cdot 10^{-5}t$ ($t > 700^{\circ}C$)
Carborun	2,0 – 2,5	$0,23 + 35 \cdot 10^{-6}t$	$4,5 - 110 \cdot 10^{-5}t$
Gạch than	1,35 – 1,6	0,2 – 0,3	$20 + 30 \cdot 10^{-5}t$
Gạch graphit	1,6 – 1,8	0,2 – 0,4	$140 - 35 \cdot 10^{-5}t$
Dinat nhẹ	1,1	$0,19 + 80 \cdot 10^{-6}t$	$0,5 + 37 \cdot 10^{-5}t$
Samôt nhẹ	0,8 1,0 1,2 1,3	$0,2 + 63 \cdot 10^{-6}t$	$0,18 + 37 \cdot 10^{-5}t$ $0,24 + 20 \cdot 10^{-5}t$ $0,30 + 30 \cdot 10^{-5}t$ $0,52 + 15,5 \cdot 10^{-5}t$
Cao alumin nhẹ	1,33	$0,2 + 63 \cdot 10^{-6}t$	$0,564 + 7 \cdot 10^{-5}t$
Diatomit	0,75 1,1	0,2 – 0,22	$0,145 + 30 \cdot 10^{-5}t$ $0,23 + 20 \cdot 10^{-5}t$
Hạt cách nhiệt diatomit	0,5	–	$0,09 + 24 \cdot 10^{-5}t$

Samôt	1,0	0,2 – 0,25	$0,2 + 42 \cdot 10^{-5}t$
Bông xỉ	0,3	0,21	$0,056 + 30 \cdot 10^{-5}t$
Bông gốm	0,1 – 0,2	$0,2 + 63 \cdot 10^{-6}t$	$0,12 - 0,18$ (ở 800°C)
* Có giá trị dùng cho thiết kế, tính toán ** $1 \text{ Kcal/Kg.}^{\circ}\text{C} = 4,187 \text{ Kj/Kg.}^{\circ}\text{C}$			
*** $1 \text{ Kcal/m.h.}^{\circ}\text{C} = 1,163 \text{ W/m.}^{\circ}\text{C}$			

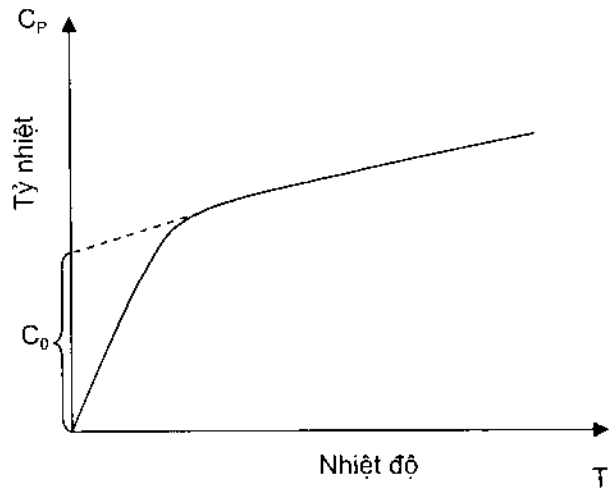
2.2. Tỷ nhiệt (hay nhiệt dung riêng)

Tỷ nhiệt là tỷ số giữa nhiệt dung riêng của vật liệu với nhiệt dung riêng của nước. Vì vậy tỷ nhiệt sẽ không có đơn vị còn nhiệt dung riêng có đơn vị là Kcal/kg.độ.(Kj/kg.độ)

Khi đốt nóng vật liệu chịu lửa tức là tăng nội năng của chúng phải tiêu tốn một lượng nhiệt. Lượng nhiệt để đốt nóng một đơn vị sản phẩm lên 1°C gọi là nhiệt dung riêng của sản phẩm và chúng phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình sau: $C_p = C_0 + \frac{a}{2}T + \frac{b}{3}T^2 + \dots$ (C_0 , a, b - hệ số thực nghiệm)

Đường cong ứng với phương trình trên có thể xem hình vẽ 8. Thông thường phương trình chỉ trên cho ta phần đường cong ở $0^{\circ} - 2000^{\circ}\text{C}$. Đại lượng C_0 ứng với C_p ở $T = 0^{\circ}\text{C}$ là hệ số phương trình đường tỷ nhiệt ở nhiệt độ T_1 đến T_2 .

Nhiệt dung riêng của các vật liệu chịu lửa khác nhau thường nằm trong khoảng 0,18 – 0,22 Kcal/kg.độ. Nhiệt dung riêng của vật liệu chịu lửa cho trong bảng 6.



Hình 8. Quan hệ giữa tỷ nhiệt và nhiệt độ

2.4. Độ dẫn điện

Tất cả các loại vật liệu chịu lửa ở nhiệt độ thấp là một chất điện môi rất tốt. Nếu đốt nóng thì khả năng dẫn điện tăng lên, ở $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ nó trở

thành vật dẫn điện tốt do có mật pha lỏng xuất hiện ở nhiệt độ cao. Vì vậy lượng tạp chất và bản chất của chúng quyết định tính chất điện của vật liệu chịu lửa.

Độ dẫn điện của vật liệu thông thường tỷ lệ nghịch với điện trở riêng của chúng và điện trở riêng này đo bằng $\Omega \cdot \text{cm}$. Đối với vật liệu chịu lửa người ta đặc trưng điện trở bằng Ω/cm^3 , giá trị điện trở càng lớn có nghĩa là lượng tạp chất tạo pha lỏng trong vật liệu càng nhỏ. Vật liệu chịu lửa thông thường ở 1000°C điện trở dao động trong khoảng $10^4 - 10^5 \Omega/\text{cm}^3$, ở 1500°C hạ xuống còn $10^3 \Omega/\text{cm}^3$. Crômít, zircon, cacborun tái kết tinh là trường hợp ngoại lệ, điện trở của chúng ở $1000 - 1500^\circ\text{C}$ trong khoảng $1 - 100 \Omega/\text{cm}^3$. Chính vì vậy vật liệu từ SiC hay ZrO_2 là vật dẫn cho các lò điện. Tuy nhiên, SiC ở nhiệt độ trên 1400°C sẽ bị oxi hoá mạnh. Vật liệu từ ZrO_2 từ $800 - 1000^\circ\text{C}$ mới dẫn điện mạnh và có thể làm việc trong môi trường oxi hoá đến 1800°C hoặc hơn.

3. Độ xốp, độ hút nước, khối lượng thể tích (hay mật độ)

Tất cả các loại vật liệu chịu lửa đều có độ xốp, độ hút nước, chỉ trừ vật liệu điện nóng chảy thực tế độ xốp của chúng rất nhỏ và coi như bằng 0%.

Nhìn chung, độ xốp càng lớn, độ hút nước càng lớn thì khối lượng thể tích của vật liệu chịu lửa càng thấp. Hầu hết vật liệu chịu lửa đều mong muốn có độ xốp nhỏ để cường độ cơ học của chúng sẽ cao, độ bền xỉ và nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng được tăng lên, v.v... Qua độ xốp, độ hút nước và khối lượng thể tích của vật liệu, người ta có thể đánh giá, kiểm tra và điều chỉnh công nghệ sản xuất. Đối với gạch chịu lửa cách nhiệt thì ngược lại, người ta lại muốn có độ xốp của vật liệu phải cao song vẫn có cường độ xây dựng nhất định. Đối với vật liệu cách nhiệt nếu độ xốp càng cao, khối lượng thể tích càng nhỏ thì độ dẫn nhiệt càng thấp và do đó khả năng cách nhiệt càng lớn.

Vì vậy, độ xốp và khối lượng thể tích của vật liệu là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá gián tiếp chất lượng sản



Hình 9. Cấu tạo các lỗ xốp trong vật liệu chịu lửa

1. Lỗ xốp kín 2. Lỗ xốp hở

phẩm sản xuất ra. Thông thường gạch chịu lửa có độ xốp 15 – 28%, loại đặc 2 – 15%, gạch chịu lửa cách nhiệt có độ xốp trên 40%. Phần lớn các lỗ xốp trong gạch liên thông với nhau và lộ ra mặt ngoài của gạch như minh họa trong hình 12. Các lỗ hở này thường lớn và nằm ở ranh giới giữa hạt chính của gạch với chất liên kết. Ngược lại các lỗ xốp nhỏ vài micron (0,001 mm) thường nằm ở ngay trong hạt chính của gạch chịu lửa.

Trong gạch chịu lửa còn có lỗ xốp kín, nó nằm cách biệt ở trong gạch và nước không thấm vào được. Tổng các lỗ xốp kín đó gọi là độ xốp kín. Do đó độ xốp thực của vật liệu là tổng số độ xốp biểu kiến (xốp hở) và độ xốp kín.

Theo TCVN 6530:1999, để xác định độ xốp, độ hút nước và khối lượng thể tích người ta cắt lấy mẫu hình lăng trụ hoặc trụ tròn có thể tích trên 50cm³. Mẫu này được làm sạch bụi bám, sấy, cân rồi cho vào trong nước để bão hòa bằng cách đun sôi hoặc hút chân không. Trong trường hợp vật liệu phản ứng với nước thì phải dùng dầu hỏa và phải hiệu chỉnh vì khối lượng riêng của dầu hỏa nhỏ hơn của nước.

Độ hút nước của vật liệu được xác định bằng công thức sau:

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100\%$$

m_1 – Khối lượng mẫu khô, g.

m_2 – Khối lượng mẫu bão hòa nước, g.

Độ xốp biểu kiến của vật liệu xác định theo:

$$X_{hk} = \frac{m_2 - m_1}{V} 100 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} 100\%$$

V – Thể tích mẫu thử, cm³

m_3 – Khối lượng mẫu bão hòa nước cân trong nước (cân thủy tĩnh), g

Khối lượng thể tích hay mật độ của vật liệu được xác định theo:

$$\gamma = \frac{P_a}{H} = \left(\frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 100 \right) : \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} 100 \right) = \frac{m_1}{V} \text{ , g/cm}^3$$

Độ xốp thực xác định theo: $X_t = \frac{\rho_t - \gamma}{\rho_t} 100\%$

ρ_1 - Khối lượng riêng của vật liệu, g/cm^3 (xác định theo TCVN 177:1998)

Độ xốp kín sẽ bằng: $P_k = P_1 - P_a, \%$

Độ xốp, khối lượng thể tích và cường độ một số gạch chịu lửa cho trong bảng 7.

Bảng 7. Mật độ các vật liệu chịu lửa

Tên vật liệu chịu lửa		Khối lượng thể tích, g/cm^3	Độ xốp biểu kiến, %	Cường độ nén, kg/cm^2
Samôt	loại thường	1,8 – 2	30 – 24	100 – 200
	loại đặc	2,05 – 2,2	22 – 16	300 – 500
	loại rất đặc	2,25 – 2,3	15 – 10	hơn 600
Dinat thường		1,8 – 1,95	22 – 19	250 – 450
Manhêdi thường		2,6 – 2,7	24 – 22	300 – 500
Crôm – manhêdi thường		2,75 – 2,9	26 – 22	250 – 400

4. Khối lượng riêng

Khối lượng riêng của vật liệu chịu lửa phụ thuộc vào thành phần khoáng hóa của chúng. Trong quá trình nung pha tinh thể hình thành và kích thước tinh thể tăng theo nhiệt độ. Mặt khác pha thủy tinh cũng tạo ra mặc dù không nhiều, khi làm nguội pha thủy tinh sẽ đóng rắn và kết tinh. Vì vậy khối lượng riêng của vật liệu chịu lửa nói chung là ổn định và ít dao động. Tuy nhiên có loại vật liệu chịu lửa điển hình là loại gạch silic hay dinat có chứa nhiều SiO_2 ở dạng tridimit có khối lượng riêng nhỏ nhất và chất lượng lại tốt nhất.

Để xác định khối lượng riêng của vật liệu chịu lửa cũng như bán thành phẩm như samôt, clinke manhêdi, v.v. người ta dùng phương pháp TCVN 177:1998. Vật liệu được nghiền mịn qua sàng 0.063, sấy khô, cho vào bình định mức đã cân, cân bình định mức chứa mẫu rồi cho nước (hay dầu hoả) vào và đun sôi hoặc hút chân không để loại hết không khí. Sau khi để nguội và lắng hết hạt vật liệu, thêm nước vào cho đến vạch chuẩn rồi cân.

Khối lượng riêng của vật liệu xác định theo công thức:

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \rho_1$$

Trong đó:

m_1 – Khối lượng mẫu thử, g

m_2 – Khối lượng bình định mức chứa mẫu và nước đến vạch chuẩn, g

m_3 – Khối lượng bình định mức chứa nước đến vạch chuẩn
(không có mẫu), g

ρ_1 – Khối lượng riêng của nước hoặc dầu hoả, g/cm³

Với vật liệu dễ tác dụng với nước thì dùng dầu hoả khi xác định khối lượng riêng của vật liệu.

5. Độ thấm khí và kích thước lỗ xốp

Độ thấm khí là khả năng cho không khí hoặc hơi nước đi qua sản phẩm ở điều kiện nào đó. Độ xốp nói chung đặc biệt là độ xốp hở, các lỗ xốp hở liên thông với nhau là có ảnh hưởng lớn nhất tới độ thấm khí. Mặt khác kích thước lỗ xốp cũng có ý nghĩa quan trọng tới độ thấm khí. Vì vậy nếu cấu trúc của gạch chịu lửa thay đổi thì độ thấm khí sẽ thay đổi rất nhiều tùy theo cấu trúc của gạch mặc dù độ xốp của gạch thay đổi rất ít.

Độ thấm khí có ý nghĩa rất lớn đối với gạch chịu lửa. Đa số gạch chịu lửa cần độ thấm khí nhỏ để tránh khí lò, hơi kiềm thấm sâu vào gạch phản ứng với gạch hoặc ngưng đọng và gây nên ứng suất trong gạch hoặc phá hoại gạch. Cũng có loại vật liệu chịu lửa cần có độ thấm khí lớn như trong các lò nấu thép, ở đây phải thổi oxi hay argon vào thép lỏng. Độ thấm khí cùng với độ xốp và độ hút nước cho phép ta biết đầy đủ hơn cấu trúc của gạch chịu lửa.

Cho đến nay chúng ta chưa có tiêu chuẩn xác định hệ số thấm khí. Tuy nhiên có thể tham khảo ISO 8841 – 91E tương ứng GOST 11573 – 98.

Độ thấm khí phụ thuộc bậc nhất vào lỗ xuyên ngang qua sản phẩm. Giữa độ xốp chung và độ thấm khí không có sự phụ thuộc nào cả. Ví dụ độ thấm khí của gạch nhẹ có độ xốp 50% cũng giống độ thấm khí của gạch samôt có độ xốp 25%. Nếu gạch có vỏ cứng độ thấm khí giảm đi rất nhiều.

Nếu giảm bán kính lỗ mao quản thì lượng khí thấm thấu giảm đi rất nhiều vì lượng khí đó tỷ lệ với r^4 . Mặt khác khi tăng nhiệt độ thì lượng khí

thẩm thấu lại giảm đi vì nhiệt độ tăng độ nhớt của khí lại tăng. Để tham khảo ta hãy xem lượng khí thẩm thấu phụ thuộc vào nhiệt độ của một vài loại gạch cho trong bảng 8. Lượng khí này đo bằng lit khí qua 1 m² bề mặt trong 1 giờ khi chiều dày mẫu 1m và chênh lệch áp suất là 1 mmH₂O.

Bảng 8. Lượng khí thẩm thấu V_t ở nhiệt độ khác nhau

Gạch chịu lửa	Lượng khí thẩm thấu V _t l/m.h. mmH ₂ O			
	17°C	250°C	500°C	800°C
Silic hay dinat	1,3 – 3,2	1,3 – 2,2	1,1 – 1,8	0,77 – 1,5
Samôt	1,9 – 3,7	1,7 – 3,0	1,3 – 2,3	1,0 – 2,0
Manhêdi	1,8	1,3	1,3	1,0
Crôm – manhêdi	1,6 – 4,5	1,1 – 2,8	1,1 – 2,8	0,89 – 2,0

Nếu biết lượng khí thẩm thấu V_t và độ xốp biểu kiến W_{hk}% có thể xác định gần đúng đường kính trung bình của lỗ xốp theo công thức sau:

$$r = 32 \sqrt{\frac{V_t}{W_{hk}}} \quad [\text{m}]$$

Và bề mặt riêng của lỗ xốp: $S_v = 6,25 \sqrt{\frac{W_{hk}^2}{V_t}} \quad [\text{cm}^2/\text{cm}^3]$

III. TÍNH CHẤT CƠ HỌC

Vật liệu chịu lửa dùng để xây các lò đều đòi hỏi chúng phải có tính chất cơ học cao. Tính chất đó thể hiện ở cường độ (chịu) nén, uốn, kéo ở nhiệt độ thường. Qua những tính chất này có thể đánh giá được chất lượng của vật liệu chịu lửa cũng như quy trình công nghệ sản xuất ra chúng. Tuy nhiên, trong một số trường hợp ta cần xác định tính chất cơ học ở nhiệt độ cao. Tính chất này phản ánh đầy đủ hơn cấu tạo và bản chất của vật liệu chịu lửa và từ đó tìm ra được mối tương quan đầy đủ hơn giữa chất lượng nguyên liệu và quy trình công nghệ cho vật liệu chịu lửa sản xuất ra.

1. Modul Young hay modul đàn hồi

Lý thuyết về tính chất của vật thể rắn đã được viết ở rất nhiều sách. Về tính chất cơ học của vật thể có quan hệ mật thiết với modul Young hay modul đàn hồi, cho nên việc nghiên cứu modul này có ý nghĩa rất quan trọng.

Theo quy luật Hooke, ứng suất kéo xuất hiện trong vật thể khi có lực tương tác bên ngoài được xác định bằng:

$$\sigma = Y \cdot \varepsilon = E\varepsilon$$

Y – Modul Young hay modul đàn hồi E.

$$\varepsilon - \text{Độ giãn dài tương đối, } \varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

L – Chiều dài khi có ứng lực

L₀ – Chiều dài ban đầu

Với sản phẩm gốm điển hình thì cường độ lý thuyết tối đa bằng:

$$\sigma_{\max} \approx \frac{Y}{8}$$

Như vậy cường độ lý thuyết của vật thể rắn bằng khoảng 1/10 modul Young. Song thực tế đối với gốm sứ, vật liệu chịu lửa thì nó chỉ bằng Y/100 đến Y/1000, thậm chí còn nhỏ hơn nhiều. Nguyên nhân chủ yếu là do cấu trúc mạng tinh thể có nhiều khuyết tật, sản phẩm có nhiều vết nứt tế vi. Giá trị modul Young của một số vật liệu ở nhiệt độ thường cho trong bảng 9.

Bảng 9. Modul Young hay modul đàn hồi của một số vật liệu.

Vật liệu	Độ cứng Vickers, GPa	Y, GPa	Tỷ số Poisson	Vật liệu	Độ cứng Vickers, PGa	Y, GPa	Tỷ số Poisson
Al ₂ O ₃	19,0–26,0	390	0,20–0,25	AlN	12,0	308	0,250
Al ₂ O ₃ tinh thể	6,0–10,0	340–460	–	B ₂ C	30,0–38,0	417– 450	0,170
MgO	14,0–18,0	250–300	0,180	BN	–	675	–
MgO.Al ₂ O ₃	15,0	248–270	–	Kim cương	–	1000	–
3Al ₂ O ₃ .2 SiO ₂	12,0 (001)	230	0,240	MoSi ₂	–	400	–
SiO ₂ (quartz)	–	94	0,170	SiC (ép nóng)	26,0–36,0	440±10	0,193
SnO ₂	–	263	0,290	SiC (tinh thể)	–	460	–
ZrO ₂ .SiO ₂	≈ 15,0	195	0,250	Si ₃ N ₄ (ép nóng)	17,0–30,0	300–330	0,220
ZrO ₂ (lập phương)	12,0–15,0	220	0,310	WC	–	450–650	–
ZrO ₂ (ổn định một phần)	13,0	190	0,300	TiC	16,0–28,0	456	0,180
				ZrB ₂	22,0	440	0,140

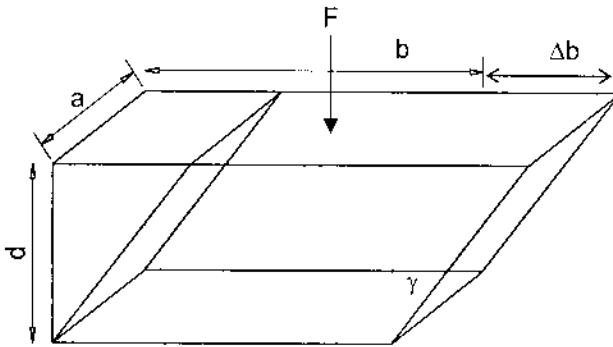
Ghi chú:

$$- Pa = 9,869 \cdot 10^6 \text{ atm} = 10^5 \text{ bar} = 10 \text{ dyn/cm}^2 = 1 \text{ N/mm}^2$$

$$\text{MPa} = 0,102 \text{ kG/mm}^2 = 10,2 \text{ kg/cm}^2; \text{GPa} = 1000 \text{ MPa}$$

Với đa số vật liệu chịu lửa, giá trị modul Young khoảng $1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$. Đối với vật liệu chịu lửa kết khối tốt, đặc, cường độ cao như Al_2O_3 , MgO , v.v... giá trị này đạt $3 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$, ví dụ sản phẩm từ oxit nhôm đạt $3,82 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$.

Khi có ngoại lực tương tác, trên sản phẩm sẽ xuất hiện ứng suất trượt và đặc trưng bằng modul trượt G hay còn gọi là modul Coulomb. Giá trị modul này được xác định như theo sơ đồ hình 18 như sau:



Hình 10. Sơ đồ xác định modul trượt

$$G = \frac{F}{aby} = \frac{\sigma_t}{\gamma}$$

σ_t – Ứng suất trượt

γ – Độ dịch chuyển tương đối. ($\gamma \approx \text{tg} \gamma = \Delta b/d$)

F – Lực tác dụng.

ab – Tiết diện chịu lực

Giữa modul Young và modul trượt G có quan hệ sau:

$$G = \frac{Y}{2(1 + \mu)}$$

μ – tỷ số Poisson, đó là tỷ lệ giữa biến đổi tương đối của đường kính (hay chiều dày) và biến đổi tương đối của chiều dài mẫu thử, $\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}$

Tỷ số Poisson của sản phẩm đi từ oxit chịu lửa cao nằm trong khoảng 0,20 – 0,35 và phụ thuộc ít vào nhiệt độ. Nếu tỷ số Poisson bằng 0,25 thì $G = 0,4 Y$. Modul đàn hồi hay modul Young có quan hệ trực tiếp tới độ bền sức nhiệt, cường độ cơ học như độ bền nén, uốn, kéo, v.v.

2. Cường độ cơ học

2.1. Độ bền nén ở nhiệt độ thường

Độ bền nén của sản phẩm phản ánh mức độ kết khối hay mật độ của sản phẩm. Tuy nhiên sản phẩm có cùng mật độ như nhau nhưng độ bền nén có thể khác nhau. Điều đó chứng tỏ chúng phụ thuộc vào cấu trúc cũng như loại liên kết trong sản phẩm. Vì vậy độ bền nén là chỉ tiêu đánh giá chất lượng sản phẩm nhanh chóng cũng như đánh giá cả quy trình công nghệ sản xuất ra sản phẩm đó. Độ bền nén của gạch chịu lửa yêu cầu lớn hơn 100 kg/cm², tuy nhiên đa số gạch chịu lửa có độ bền nén từ 200 đến 500 kg/cm². Gạch chịu lửa sản xuất ra phải có độ bền nén cao để đảm bảo khi vận chuyển, chống va đập, chống bào mòn và các nhân tố cơ học khác.

Để xác định độ bền nén theo TCVN 6530 – 1:1999 người ta khoan từ gạch để có mẫu trụ đường kính $50 \pm 0,5$ mm, hoặc đường kính $36 \pm 0,3$ mm, cao $36 \pm 0,3$ mm. Nếu không có máy khoan có thể cắt gạch thành mẫu lập phương, cạnh $50 \pm 0,5$ mm. Các mẫu này đặt trên máy ép thủy lực hoặc máy ép cơ tiêu chuẩn để xác định lực phá hủy.

Độ bền nén của một số gạch chịu lửa:

Gạch samôt	100 – 500 kg/cm ²
Gạch chứa nhiều samôt	đến 1000 kg/cm ²
Gạch đinat (từ SiO ₂)	150 – 500 kg/cm ²
Gạch cao alumin	300 – 600 kg/cm ²
Gạch manhêđi	400 – 650 kg/cm ²
Gạch manhêđi – spinel	400 – 650 kg/cm ²
Gạch manhêđi – crôm	250 – 600 kg/cm ²

2.2. Độ bền nén ở nhiệt độ cao

Đây là một tính chất quan trọng của vật liệu chịu lửa nói lên khả năng chịu áp lực nén ở nhiệt độ cao. Tại các lò công nghiệp làm việc ở nhiệt độ cao, vật liệu chịu lửa phải chịu áp lực nén gây ra do nhiều nguyên nhân khác nhau. Do đó độ bền nén ở nhiệt độ cao thể hiện khả năng làm việc của vật liệu chịu lửa trong những điều kiện nhất định.

Thông thường khi tăng nhiệt độ đến 1000 – 1100°C, cường độ chịu nén của đa số vật liệu chịu lửa đều tăng do có sự giãn nở nhiệt. Do đó cường độ cơ học hay độ bền nén đạt giá trị cực đại ở nhiệt độ 1000 – 1100°C.

Khi tăng nhiệt độ lên cao nữa, trong vật liệu bắt đầu xuất hiện biến dạng dẻo và tính đàn hồi ở nhiệt độ thường không còn nữa. Do đó tùy theo loại vật liệu, tùy theo nhiệt độ, tùy theo tính chất và lượng pha lỏng xuất hiện trong vật liệu mà độ bền nén của chúng sẽ thay đổi. Để xác định độ bền nén ở nhiệt độ cao người ta cũng tiến hành tương tự nhưng ở nhiệt độ ứng với nhiệt độ làm việc.

Độ bền nén ở nhiệt độ cao có vai trò rất quan trọng đối với bê tông chịu lửa hay các khối chịu lửa lớn (monolithic refractory).

2.3. Cường độ uốn

Một số vật liệu như tấm kê nung sứ vệ sinh hay gốm sứ dân dụng, hay các bao nung gốm sứ phải chịu uốn gây ra bởi sản phẩm đặt lên trên. Ngoài ra trong công nghiệp, chúng ta còn thấy một đôi chỗ gạch chịu lửa phải chịu lực uốn. Do đó cường độ uốn của vật liệu chịu lửa cũng là một chỉ tiêu quan trọng cho một số trường hợp nhất định.

Hiện nay chúng ta chưa có tiêu chuẩn để xác định cường độ uốn. Tuy nhiên ở một số nước người ta đo cường độ uốn theo phương pháp ba điểm. Mẫu có kích thước 25 x 25 x 150 mm. Mẫu được đặt lên hai điểm là gối trụ quay được có khoảng cách 125 mm. Lực ép được đặt tại điểm giữa qua gối trụ quay. Cường độ uốn được xác định theo công thức:

$$\sigma_u = \frac{3FL}{2bd^2}$$

F – Lực phá hủy mẫu

b – Chiều rộng của mẫu

L – Khoảng cách giữa hai gối đỡ

d – Chiều dày của mẫu

Cũng với phương pháp trên người ta đo cường độ uốn ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên cần lựa chọn gối đỡ và trụ ép là những vật liệu bền vững không phản ứng với vật liệu thí nghiệm ở nhiệt độ đo. Điều trường hợp người ta còn xác định cường độ lâu dài ở nhiệt độ cao nghĩa là cho tác dụng một lực nhất định ở nhiệt độ cao và trong thời gian bao nhiêu giờ thì bị phá huỷ. Nhìn chung cường độ uốn ở nhiệt độ thường của vật liệu chịu lửa cũng như các sản phẩm gốm khác chỉ bằng 1/3 đến 1/2 cường độ nén.

2.4. Cường độ kéo

Một số trường hợp, ví dụ nồi nấu thủy tinh, phải chịu lực kéo do chúng đựng đầy thủy tinh nóng chảy bên trong. Việc xác định cường độ kéo nói chung là ít tiến hành do khó khăn tạo mẫu cũng như thiết bị đo. Tuy nhiên đối với vật liệu chịu lửa đặc biệt như nồi nấu hay vật liệu chịu lửa dạng gốm mịn (gốm tinh) dùng trong những thiết bị đặc biệt người ta cũng phải đo cường độ kéo.

Thông thường tỷ lệ giữa cường độ kéo với cường độ uốn và độ bền nén là 1:2:4, đối với điện cực graphit nhân tạo và 1:2:10, đối với đa số vật liệu khác là 1:2:6.

Người ta xác định cường độ kéo không chỉ ở nhiệt độ thường mà còn ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ thường, giá trị cường độ kéo ít quan trọng và do đó ít khi xác định. Tuy nhiên, cường độ kéo ở nhiệt độ cao có ý nghĩa lớn vì nó phản ánh thực chất khả năng sử dụng chúng trong điều kiện cụ thể mà chúng làm việc.

2.5. Cường độ chống bào mòn

Vật liệu rắn chuyển động trong lò như phối liệu, bụi tro xỉ, than, clinke ximăng, v.v. đều gây nên hiện tượng bào mòn gạch. Nếu gạch không chống lại được tác dụng bào mòn thì lớp lót có thể bị phá huỷ nhanh chóng. Khả năng chống lại tác dụng bào mòn không chỉ phụ thuộc vào mật độ, cường độ của sản phẩm mà còn vào cấu trúc, cường độ liên kết giữa các hạt vật liệu và bản chất hạt vật liệu trong gạch chịu lửa.

Người ta đã nghiên cứu độ bào mòn của vật liệu chịu lửa ở nhiệt độ cao ví dụ loại alumosilicat bằng các tia cát. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng cường độ chống bào mòn ở phạm vi biến dạng đàn hồi (700 – 900°C) dần dần giảm nếu tăng nhiệt độ. Khi đốt nóng đến 1200 – 1350°C cường độ chống bào mòn tăng lên nhiều và trở nên lớn hơn ở nhiệt độ thường. Nguyên nhân chủ yếu là do tính chất dẻo của chúng gây nên bởi pha lỏng xuất hiện khoảng trên 800 – 1000°C. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nữa (trên 1400°C), độ nhớt giảm nhiều, làm cường độ chống bào mòn giảm đi. Như vậy sự biến đổi cường độ chống bào mòn tương tự như sự biến đổi cường độ nén của chúng.

Theo ASTM C704 – 88, để xác định độ bào mòn, người ta xác định thể tích bị bào mòn của mặt mẫu dưới tác dụng của hạt SiC thổi bằng không khí nén dưới một góc nhất định so với mặt của mẫu. Đương nhiên việc xác định độ bào mòn ở nhiệt độ cao gặp nhiều khó khăn.

2.6. Cường độ xung kích

Phối liệu cho vào lò cao, đá vôi cho vào lò nung vôi, than đá đổ vào lò khí hoá có tác dụng đập mạnh một cách đột ngột vào tường lò, đó cũng là một nguyên nhân gây phá hoại lớp lót. Cường độ của vật liệu chống lại tác dụng va đập đột ngột (tải trọng xung kích) đó gọi là cường độ xung kích. Lựa chọn vật liệu nào chống được tải trọng xung kích lớn có thể tăng thời hạn sử dụng chúng trong lò. Sự phụ thuộc giữa cường độ xung kích vào tính chất nguyên liệu, quá trình kỹ thuật đặc biệt vào nhiệt độ dùng chúng nghiên cứu còn ít.

IV. THÀNH PHẦN HOÁ, KHOÁNG VÀ KÍCH THƯỚC

1. Thành phần hoá

Hầu hết các loại vật liệu chịu lửa đều phải xác định thành phần hoá học. Ngoài mất khi nung có 10 thành phần khác thường được phân tích là SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ (tổng), TiO₂, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O và Cr₂O₃. Tuy nhiên tùy theo loại sản phẩm mà có thể phân tích một số trong 10 chỉ tiêu trên.

Khi biết thành phần hoá học có thể đánh giá được tổ hợp của các pha khi cân bằng ở nhiệt độ cao cũng như phán đoán tổ hợp pha ở nhiệt độ thấp. Việc biết và điều chỉnh thành phần hoá học của sản phẩm sẽ đảm bảo những tính chất cần thiết, ví dụ độ chịu lửa của sản phẩm hệ $Al_2O_3-SiO_2$ sẽ thay đổi khi tăng hàm lượng Al_2O_3 . Đối với sản phẩm manhêdi, tỷ lệ tạp chất CaO/SiO_2 hay C/S có ảnh hưởng lớn đến việc tạo ra vật chất dễ nóng chảy ở nhiệt độ cao mặc dù hàm lượng MgO lớn. Như vậy rõ ràng là thành phần hoá học của vật liệu chịu lửa nói chung có vai trò quan trọng để đánh giá, phán đoán và từ đó có thể điều chỉnh cho phù hợp với yêu cầu của vật liệu chịu lửa sản xuất ra.

Để phân tích thành phần hoá học của vật liệu chịu lửa có thể áp dụng các TCVN. Hiện nay trên thế giới và một số cơ sở ở nước ta đã dùng phương pháp phân tích hoá học XRF (X – ray fluorescence analysis). Phương pháp này xác định nhanh chóng thành phần hoá học của nguyên liệu cũng như sản phẩm chịu lửa với độ chính xác cao.

2. Thành phần khoáng và cấu trúc

Vật liệu chịu lửa thông thường chứa nhiều khoáng hay tinh thể khác nhau. Ví dụ vật liệu chịu lửa họ alumosilicat chứa khoáng mullite và cristobalit, nếu hàm lượng oxit nhôm tăng cao thì ngoài mullite có thể có corun. Thành phần khoáng của vật liệu chịu lửa cho ta biết sự có mặt của loại khoáng với hàm lượng của chúng và qua đó chúng ta có thể đánh giá được chất lượng của chúng. Để phân tích thành phần khoáng có mặt trong vật liệu chịu lửa người ta hay dùng phương pháp nhiễu xạ Roentgen (nhiều xạ tia X).

Trong vật liệu chịu lửa thường chứa ba pha, đó là tinh thể, thủy tinh và không khí (lỗ xốp). Pha tinh thể có thể là một loại khoáng nhưng thường là đa khoáng. Tổ hợp của các khoáng cũng như kích thước của chúng có ảnh hưởng tới tính chất của vật liệu chịu lửa. Vì vậy để phân tích cấu trúc cũng như sự có mặt các khoáng và hàm lượng của chúng có thể dùng các phương pháp sau:

- 1) Quan sát dưới kính hiển vi phản xạ.

2) Quan sát dưới kính hiển vi phân cực. Mẫu được mài mỏng từ 20 – 30 micron và quan sát dưới ánh sáng thấu qua.

3) Quan sát dưới kính hiển vi điện tử có độ phóng đại lớn.

4) Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope). Mẫu là mảnh vỡ hay chỗ gãy của vật liệu chịu lửa.

Ngoài ra còn có nhiều phương pháp khác cho ta biết cấu trúc của vật liệu chịu lửa chính xác hơn cũng như sự có mặt của các khoáng mặc dù hàm lượng của chúng rất nhỏ.

3. Sự chính xác về hình dạng và kích thước của sản phẩm

Trong thực tế lò công nghiệp mạch xây lò có ảnh hưởng rất nhiều đến tuổi thọ của lò. Ở các mạch này được lắp đầy bằng vữa chịu lửa, tất nhiên mật độ của nó thường kém hơn gạch xây. Chính vì vậy trong toàn bộ tường lò mạch xây là chỗ yếu nhất nên dễ bị xỉ ăn mòn nhất, phá hoại nhất. Muốn tường lò bền vững, mạch xây cần phải mỏng, chắc, chiều dày thường từ 1 mm và không quá 3 mm, loại đặc biệt không quá 0,5 mm. Để đạt được mục đích đó gạch xây lò phải chính xác về mặt hình dạng và kích thước.

Muốn tăng độ chính xác về kích thước và hình dạng sản phẩm thì cần phải gắn liền với việc hoàn thiện quá trình kỹ thuật sản xuất, cơ khí và tự động hoá quá trình và vấn đề kiểm tra các chỉ tiêu sản xuất. Phương pháp tạo hình hiện đại là phương pháp bán khô tạo cho sản phẩm sau khi nung có độ co tổng nhỏ, đảm bảo độ chính xác tương đối cao. Theo tiêu chuẩn hiện hành, sai số về kích thước của sản phẩm không quá $\pm 2\%$, đối với sản phẩm quan trọng hơn không quá $\pm 1 - 1,5\%$.

Trên sản phẩm lại thường có những nốt đen do xỉ nóng chảy tạo nên. Mặt khác do lẫn trong nguyên liệu những hạt tạp chất lớn, ở nhiệt độ nung chúng chảy lỏng với gạch. Ví dụ samôt khi lẫn hạt pyrit chúng sẽ tạo nên những nốt đen, nếu lớn hơn nữa có thể tạo thành đám lớn.

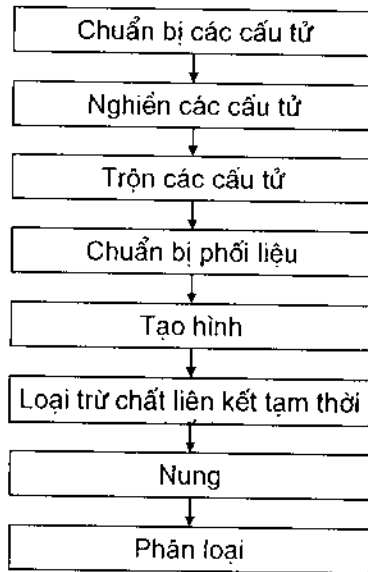
Hiện tượng nóng chảy cục bộ đó ở một số loại theo tiêu chuẩn không được có như manhêdi. Một số loại sản phẩm như samôt và dinat tùy theo quy định mà những nốt đó không quá 5 – 8 mm.

Ngoài ra ở sản phẩm chịu lửa còn có khuyết điểm khác là rạn và nứt. Chỗ rạn và nứt là chỗ dễ bị phá hủy nhất do bụi và xỉ cũng như khi dao động nhiệt độ. Các vết rạn thường nhỏ hơn 0,5 mm còn các vết nứt lớn hơn 0,5 mm thường không được phép tồn tại. Mức độ rạn và nứt này theo quy định của từng sản phẩm mà có đại lượng cho phép riêng.

CHƯƠNG III

CƠ SỞ LÝ THUYẾT KỸ THUẬT

Vật liệu chịu lửa được sản xuất ra trên thế giới có rất nhiều loại. Có loại chiếm tới 70% tổng sản lượng như gạch samôt, có loại chỉ chiếm không đến 1% như các loại trong họ vật liệu chịu lửa từ oxit tinh khiết hoá học. Song sơ đồ khái quát chung cho các loại có thể diễn ra như sau: (hình 1)



Hình 1– Sơ đồ tổng quát sản xuất vật liệu chịu lửa

I. QUÁ TRÌNH NGHIÊN

1. Sơ đồ nghiên

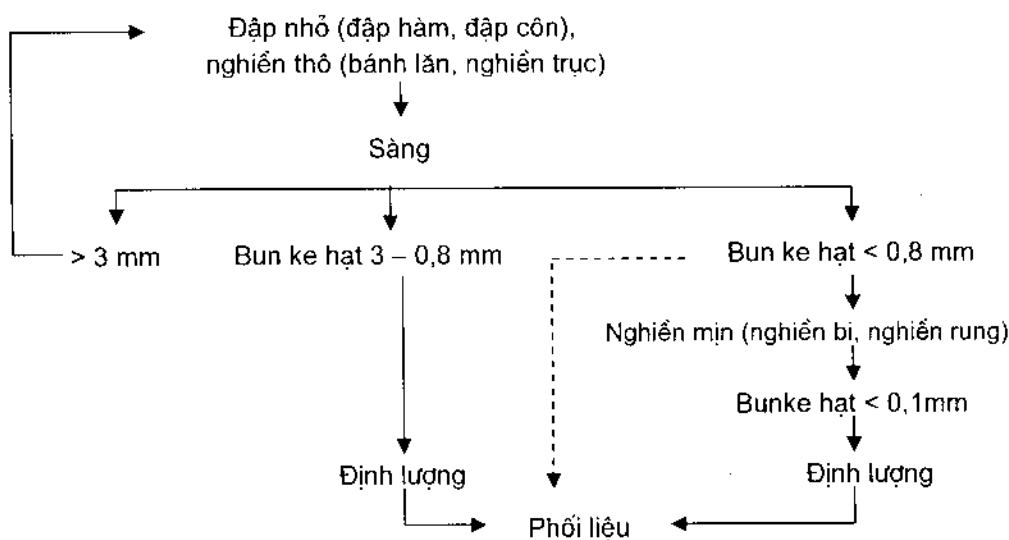
Phối liệu để tạo hình vật liệu chịu lửa có thành phần hạt xác định, đa số vật liệu chịu lửa dùng phối liệu có hạt kích thước đến vài milimet. Nhưng cũng có loại đặc biệt đối với vật liệu từ oxit tinh khiết, phối liệu chỉ dùng hạt mịn. Do đó các nguyên liệu đều phải qua quá trình nghiền.

Các vật liệu rắn trước khi nghiền nhỏ phải được đập sơ bộ đến kích thước thô 10 – 15 đến 25 – 30 mm trong các máy đập hàm hay đập côn hoặc đập búa. Để nghiền thô các vật liệu rắn như samôt, quaczit, manhêđi kết khối v.v. đến kích thước hạt đến vài milimet thông thường dùng máy nghiền bánh lăn (bánh nghiền, begun) nặng làm việc liên tục hoặc máy nghiền trục hoặc máy nghiền côn. Ở các máy này, lượng hạt nhỏ hơn 0,5 – 0,8 mm tương đối ít, còn hạt lớn lại nhiều cho nên phải qua sàng phân loại.

Nghiền mịn các vật liệu rắn để đạt kích thước hạt < 0,1 mm thường dùng máy nghiền bi liên tục. Ở máy này phải lựa chọn tỷ lệ bi, kích thước bi, kích thước sàng và điều kiện tốc độ cho liệu vào. Nhiều trường hợp người ta nghiền theo chu trình kín, khi đó có thể điều chỉnh được kích thước hạt mong muốn. Để đánh giá chất lượng độ mịn của hạt ở máy nghiền bi người ta thường dùng số liệu còn lại trên sàng 0,06 hoặc 0,09 mm.

Có những trường hợp khi nghiền vật liệu rắn cần hạt có kích thước gián đoạn. Điều đó có nghĩa là kích thước hạt hoàn toàn khác nhau và cách xa nhau. Trong trường hợp đó, mỗi loại hạt được nghiền trong máy nghiền bi riêng và sơ đồ sản xuất trở nên phức tạp hơn.

Máy nghiền rung thay máy nghiền bi sẽ rút ngắn thời gian nghiền đến 10–20 lần hoặc hơn, giảm tiêu tốn năng lượng rất nhiều. Trước khi vào máy nghiền bi, vật liệu phải được nghiền nhỏ sơ bộ. Vì vậy trong sơ đồ chung việc nghiền mịn kết hợp vào dây chuyền nghiền thô như sau: (hình 2).



Hình 2 – Sơ đồ nghiền nguyên liệu

2. Động học quá trình nghiền

Cường độ của vật liệu rắn thường nhỏ hơn so với tinh thể hoàn chỉnh lý tưởng. Nguyên nhân chủ yếu là do các khuyết tật trong cấu trúc mạng mà Griffith gọi là kẽ nứt tế vi do gia công cơ học khi khai thác. Như vậy, trong vật liệu rắn có khuyết tật tế vi, một phần nào đó chạy tới bề mặt. Vì vậy cường độ thực tế nhỏ hơn cường độ lý thuyết đến 100 – 1000 lần.

Khi gia công vật thể rắn kích thước và lượng khuyết tật tăng lên nếu đạt tới mật độ khuyết tật nào đó thì kẽ nứt tăng lên và vật thể bị phá huỷ. Chính vì vậy ở những mẫu lớn, xác suất xuất hiện kẽ nứt nhiều hơn nên cường độ nhỏ hơn so với mẫu nhỏ. Ví dụ cường độ mẫu có kích thước từ 6 x 6 đến 1,5 x 1,5 mm tăng lên hơn 2 lần. Chính vì vậy mà nghiền càng mịn càng khó. Khi nghiền thạch anh với chế độ ổn định, động học quá trình nghiền là:

$$K \cdot \tau = \ln \frac{S_m}{S_m - S}$$

K – Hằng số tốc độ nghiền.

τ – Thời gian nghiền.

S_m – Bề mặt riêng của bột nghiền với hạt có kích thước $x < x_m$.

S – Bề mặt riêng của bột nghiền.

x_m – Kích thước giới hạn của hạt không bị nghiền trong chế độ đã cho.

Phương trình này đạt yêu cầu khi sử dụng để nghiền thạch anh, ZrO_2 trong máy nghiền rung ướt với biên độ dao động 3–5 mm.

Trong máy nghiền bi gián đoạn, động học quá trình nghiền là:

$$R_t = R_0 e^{-K\tau}$$

R_t – Lượng hạt lớn % sau thời gian τ .

R_0 – Lượng hạt lớn % ban đầu lúc $\tau = 0$.

K – Thông số đặc trưng tốc độ nghiền tương đối, nó bằng tỷ lệ lượng hạt to sau thời gian nghiền τ và lượng hạt to ban đầu. Sau khi chuyển sang logarit ta có:

$$\ln R_\tau = \ln R_0 - K\tau \quad \text{hay} \quad K\tau = \ln \left(\frac{R_0}{R_\tau} \right).$$

Và phương trình này lại giống phương trình đầu tiên. Ở đây K coi như là hằng số tốc độ, R_0/R_τ gọi là mức độ nghiền sau thời gian τ , khi đó $S_m/(S_m - S)$ là mức độ có thể đạt được khi nghiền sau thời gian τ .

Cả hai công thức động học trên đều thể hiện tốc độ nghiền bị chậm lại theo thời gian và được chứng minh trong thực tế. Trong điều kiện nghiền công nghiệp có sai lệch so với tính toán, vì vậy người ta thêm hệ số kinh nghiệm m .

$$R_\tau = R_0 \cdot e^{-K\tau^m}.$$

Kết quả chỉ rằng công thức này đáp ứng được một khoảng lớn về độ mịn khi nghiền trong những điều kiện khác nhau.

Từ công thức này ta có:
$$\frac{R_0}{R_\tau} = e^{K\tau^m}$$

$$\lg \left(\lg \frac{R_0}{R_\tau} \right) = m \cdot \lg \tau + \lg(K \lg e),$$

m chính là hệ số góc của đường bậc nhất $\lg \tau$ và $\lg \left(\lg \frac{R_0}{R_\tau} \right)$.

Hệ số m của phương trình này xác định theo:

$$m = \frac{\lg \left(\lg \frac{R_0}{R_2} \right) - \lg \left(\lg \frac{R_0}{R_1} \right)}{\lg \tau_2 - \lg \tau_1},$$

còn hệ số K xác định theo:
$$K = \frac{\ln \frac{R_0}{R_\tau}}{\tau^m}.$$

Như vậy m và K có quan hệ với nhau, nếu tăng m thì giảm K .

Trị số m coi như là tốc độ nghiền tương đối, nếu tốc độ nghiền tương đối không thay đổi thì $m = 1$, nếu tăng lên tức $m > 1$, nếu giảm đi $m < 1$.

Sự giảm tốc độ nghiền trong máy nghiền có nhiều nguyên nhân, một mặt kích thước hạt nhỏ đi, nên mức độ khuyết tật trong hạt giảm đi và khó nghiền nhưng mặt khác kích thước hạt nhỏ đi lại dẫn tới tăng tốc độ nghiền. Cho nên trị số m có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn 1. Như vậy m phụ thuộc chủ yếu vào tính chất vật liệu và đặc tính bị nghiền đưa vào. Còn đại lượng K là hằng số tốc độ nghiền và được quyết định bởi độ lớn của quá trình nghiền.

Công thức trên chỉ thoả mãn trong phạm vi nào đó về độ lớn của hạt và thời gian vì tốc độ nghiền dR/dt ở giai đoạn đầu $\tau \rightarrow 0$ khi $m > 1$ sẽ tiến tới 0 khi $m < 1$ sẽ tiến tới vô cực. Vì vậy, ta nên dùng phương trình sau:

$$\frac{dR}{dt} = -K.R^n.$$

Để xác định K khi nghiền các vật liệu khác nhau có thể dùng công thức:

$$K\tau = \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}$$

S_0 – Bề mặt riêng của vật liệu đến lúc bắt đầu nghiền.

Người ta nhận thấy rằng hằng số nghiền K có quan hệ tới modul trượt, độ nhớt va đập và hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu như trong bảng 1.

Bảng 1. Quan hệ giữa hằng số nghiền K và một số tính chất của vật liệu.

Vật liệu nghiền	$K. 10^2$	Độ cứng, kg/mm^2	Modul trượt, g/mm^2	Độ nhớt va đập, $kg.m/m^2$	Hệ số giãn nở nhiệt $\alpha. 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$
αAl_2O_3	3,45	2500	15,3	110	6,1
SiC	2,77	3300	12,0	135	6,3
ZrO ₂	2,33	1075	8,3	–	7,7

Đặc trưng kỹ thuật động học quá trình nghiền trong thực tế là hệ số nghiền, đó là tỷ lệ năng suất riêng của máy nghiền giữa vật liệu nghiền cứu q_m và vật liệu chuẩn etalon hay mẫu chuẩn q_c .

$$M = \frac{q_m}{q_c}$$

Năng suất riêng q_m được tính theo công thức: $q_m = \frac{P}{V\tau}$

P – Khối lượng vật liệu, kg.

V – Thể tích máy nghiền, m^3 .

τ – Thời gian nghiền đến độ hạt xác định, giờ.

3. Tăng cường quá trình nghiền bằng phương pháp hoá lý

Tất cả vật thể rắn đều có khuyết tật trên bề mặt và trong thể tích của nó. Khi có lực tác dụng thì khuyết tật về cấu trúc tăng lên đồng thời xuất hiện nhiều khuyết tật mới. Khuyết tật về cấu trúc của vật thể rắn làm hạ rất nhiều cường độ của nó so với cường độ lý thuyết. Vì vậy bằng cách nào đó tăng mức độ khuyết tật sẽ tăng khả năng nghiền. Trong vấn đề này, nước hay chất lỏng khác hấp thụ trên bề mặt làm tăng mức độ khuyết tật cho nên chúng tăng cường quá trình nghiền.

Sơ đồ khảo sát chúng như kẽ nứt viti có tiết diện hình nêm, ở miệng bề mặt được phát triển nhất cho nên năng lượng bề mặt tự do riêng σ lớn nhất. Càng xa miệng σ càng hạ và tiến tới không nếu đi vào đáy của kẽ nứt.

Kẽ nứt viti cho phép môi trường thấm sâu vào trong vật thể. Khi thấm như vậy, chất lỏng tạo ra màng lỏng có năng lượng dư tự do lớn. Năng lượng dư này tăng nếu giảm chiều dày của màng chất lỏng nghĩa là khi chất lỏng thấm sâu vào đáy kẽ nứt. Để giảm năng lượng bề mặt tự do của mình màng mỏng chất lỏng có khuynh hướng dày lên trong kẽ nứt tế vi đó. Kết quả màng chất lỏng đã tạo ra một áp lực lên thành kẽ nứt và áp lực này đạt giá trị cực đại ở đáy, nơi mà chất lỏng có thể thấm tới. Chiều dày màng lỏng này chỉ khoảng vài trăm đến ngàn phân tử và đạt đến $0,1 \mu m$. Áp lực lên thành khe có trị số khá lớn, ví dụ nước ở phần hẹp của khe có thể tạo ra áp lực $245 MN/m^2$ ($2450 kg/cm^2$) và chính áp lực đó làm khe bị nứt toác ra và tăng quá trình nghiền.

Tác dụng phá hoại của chất lỏng càng tăng lên nếu ta thêm vào một lượng rất nhỏ phụ gia hoạt động bề mặt. Phụ gia này hấp thụ trên bề mặt vật nghiền và tăng năng lượng thấm ướt của vật thể này bởi chất lỏng. Sự xuất hiện ở kẽ nứt tế vi lớp phân tử chất hoạt động bề mặt sẽ làm hạ thấp năng lượng riêng của vật thể rắn từ giá trị ban đầu σ_0 đến σ_g . Giá trị σ_g này

ứng với năng lượng bề mặt riêng của bề mặt được phủ một lớp hấp thụ với mật độ G phân tử/cm². Như vậy lực dịch chuyển lớp hấp thụ vào kẽ nứt tế vi sẽ bằng:

$$P_{\sigma} = \sigma_o - \sigma_g.$$

Các phân tử phụ gia hoạt động bề mặt thấm vào khe nêm qua miệng. Nhờ khả năng di chuyển 2 vách như nhau, các phân tử hoạt động bề mặt phủ trên bề mặt vật thể rắn một lớp hấp thụ. Các phân tử này chuyển sâu vào khe nêm đến chỗ có kích thước ứng với kích thước phân tử của chúng.

Điểm khác nhau cơ bản giữa chất hoạt động bề mặt và chất lỏng là chất hoạt động bề mặt thấm vào kẽ nứt viti theo hai chiều dưới ảnh hưởng của áp lực 2 vách dọc 2 bề mặt khe nứt, trong khi đó chất lỏng xâm nhập vào khe nhờ khả năng thấm ướt bề mặt của vật thể rắn. Áp lực mao quản đặc trưng cho lực kéo chất lỏng vào khe tỷ lệ nghịch với chiều rộng của khe:

$$P_m = \frac{2\sigma_1}{r} \cos \theta, \quad \sigma_1 - \text{năng lượng bề mặt chất lỏng.}$$

Thực tế chiều rộng của khe rất hẹp cho nên lực mao quản trở nên lớn. Đồng thời động học hút chất lỏng phụ thuộc vào độ nhớt của chất lỏng theo phương trình:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2 \gamma}{8\eta} \left(\frac{P_m}{\gamma l r} - g \cdot \sin \theta \right),$$

l – Chiều dài cột lỏng trong mao quản

τ – Thời gian

γ – Khối lượng riêng của chất lỏng

η – Độ nhớt chất lỏng

g – Gia tốc trọng trường

θ – Góc nghiêng của mao quản đối với trục ngang.

Từ phương trình trên ta thấy rằng độ nhớt chất lỏng ảnh hưởng nhiều đến động học hút chất lỏng vào kẽ nứt viti. Do khe nứt có lực cản cho nên tốc độ hút chất lỏng rất nhỏ và chất lỏng thực tế không lấp đầy các khe hẹp.

Chất hoạt động bề mặt làm biến đổi rất mạnh bản chất phân tử và tính chất bề mặt vật rắn. Ứng với mỗi loại vật liệu với cấu trúc riêng rẽ có chất tác dụng hoạt động bề mặt thích hợp. Nhìn chung, nếu vật liệu có tính axit dùng phụ gia kiềm, vật liệu có tính kiềm thì dùng phụ gia có tính axit.

Khi nghiền mịn manhêdi kết khối tốc độ nghiền tăng 36% nếu dùng 0,05% calcium lignosulphonate (CLS), 50% nếu dùng 0,05% axit béo $C_7 - C_9$ (tức trong mạch có 7 - 9 nguyên tử cacbon). Khi nghiền mịn oxit nhôm kỹ thuật và samôt tốc độ nghiền tăng 21 - 22% khi dùng 0,05 - 0,15% axit béo tổng hợp $C_7 - C_9$ và tăng 21% khi dùng 0,25% CLS. Phụ gia 0,1% xà phòng naften làm tăng 30% tốc độ nghiền samôt cao alumin (73,5% Al_2O_3), 0,05 - 0,1% axit $C_7 - C_9$ tăng 25% khi nghiền samôt cao lanh. Những phụ gia này không ảnh hưởng đến quá trình kết khối khi nung.

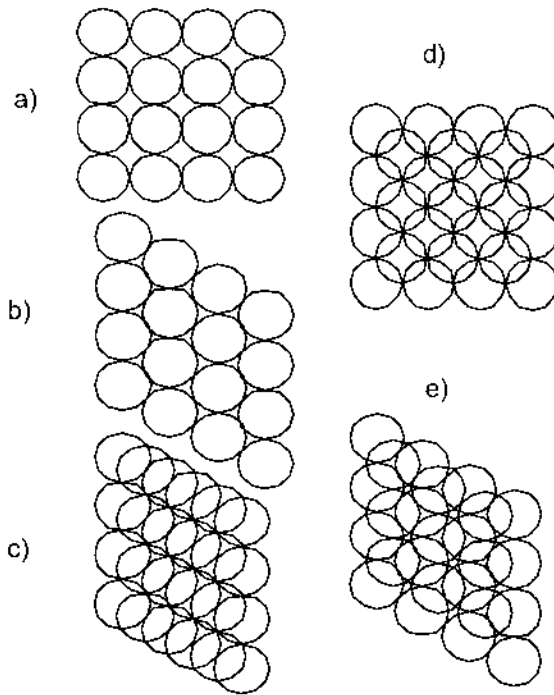
Một số chất phụ gia hoạt động bề mặt không những thúc đẩy quá trình nghiền mà còn có tác dụng tốt lúc tạo hình và kết khối. Để tránh hiện tượng dính hạt với hạt và với bi nghiền người ta dùng một lượng rất nhỏ phụ gia hidrofob (ky nước). Tác dụng của nó rất lớn như khi nghiền oxit nhôm kỹ thuật tốc độ nghiền có thể tăng lên 4-6 lần. Bên cạnh ưu điểm, chất hoạt động bề mặt sẽ làm tăng sứt mòn cho nên phải chú ý khi cần loại trừ sứt mòn.

III. THÀNH PHẦN HẠT CỦA PHỐI LIỆU

Thành phần hạt của phối liệu được lựa chọn tùy theo loại vật liệu nung, đa số vật liệu chịu lửa sử dụng phối liệu hạt thô, ở đây kích thước hạt lớn nhất có thể đạt tới 5 mm. Trong trường hợp này người ta cần lựa chọn thành phần hạt tương đối nghiêm khắc. Song cũng có nhóm vật liệu chịu lửa thuộc loại phối liệu hạt mịn như sản phẩm từ oxit tinh khiết.

1. Thành phần hạt

Vật liệu chịu lửa thường dùng thành phần hạt thô, mật độ sản phẩm sau khi nung thường không cao lắm. Các hạt thô đóng vai trò phụ gia gây, ít tham dự vào quá trình hoá lý, độ co của sản phẩm sau khi nung không quá 3 - 5%, độ xốp ít khi nhỏ hơn 10 - 15% và có nhiều độ xốp hở. Để đảm bảo sản phẩm sau khi nung có mật độ cao, việc đầu tiên là bán thành phẩm sau khi tạo hình phải có mật độ lớn tức phải chọn thành phần hạt có mật độ sắp xếp cao.



Hình 3 – Các kiểu sắp xếp của hạt

- a) Kiểu hình hộp
- b) Bàn cờ đơn giản
- c) Bàn cờ kép
- d) Kiểu hình tháp
- e) Kiểu tứ diện

Để nghiên cứu thành phần hạt, chúng ta hãy nghiên cứu sự sắp xếp các hạt tròn lý tưởng với đường kính như nhau. Sự sắp xếp này có 5 kiểu cho trong hình 3. Theo tính toán, độ xốp thực tế phụ thuộc vào điểm tiếp xúc và cho trong bảng 2.

Bảng 2. Độ xốp theo kiểu sắp xếp hạt cầu

Kiểu sắp xếp	Số điểm tiếp xúc với hạt cầu bên cạnh	Độ xốp %
Hình hộp	6	47,64
Bàn cờ đơn giản	8	39,55
Bàn cờ kép	10	30,20
Hình tháp và tứ diện	12	25,95

Qua bảng trên ta thấy loại đơn hạt (cùng kích thước) với điểm tiếp xúc 12 có độ xốp gần 26%. Ngoài ra thực nghiệm với hạt cầu giống nhau số điểm tiếp xúc dao động từ 4 đến 12 với đa số nằm ở khoảng 7 - 8. Vì vậy độ xốp đạt tới 37 - 42% nghĩa là gần số phối trí 8.

Do những nguyên nhân trên, hầu hết vật liệu chịu lửa dùng đa hạt với kích thước hạt khác nhau. Theo lý thuyết thì phối liệu đa hạt có thể đạt tới độ xốp bằng không nếu có đầy đủ hạt nhỏ len vào giữa các hạt lớn. Trong hệ nhiều loại hạt khác nhau như vậy sẽ có 2 nguyên tắc cơ bản để chọn thành phần hạt ứng với độ xốp nhỏ.

a. *Hạt liên tục*: trong phối liệu có hạt từ kích thước lớn nhất đến nhỏ nhất và dựa trên nguyên tắc làm đầy liên tục thể tích rỗng bởi các hạt nhỏ với tất cả kích thước từ hạt lớn nhất đến hạt gần bằng không.

b. *Hạt gián đoạn*: trong phối liệu chỉ có hạt với kích thước nhất định và không có hạt trung gian. Hạt lớn tạo ra bộ khung chính, hạt nhỏ hơn lấp đầy lỗ rỗng giữa các hạt lớn, hạt mịn lại chen vào giữa các hạt nhỏ thứ hai.

Phương pháp đầu cho phép ta sử dụng tất cả các loại hạt tạo ra khi nghiền với độ xốp có thể đạt 25 - 30%. Nhưng thực tế ở một số máy nghiền khó có thành phần hạt liên tục để đạt mật độ sắp xếp cao. Vì vậy để sản xuất sản phẩm chịu lửa đặc biệt có mật độ cao phải dùng thành phần hạt gián đoạn.

Để xác định thành phần hạt gián đoạn, ta sử dụng nguyên tắc sau:

1) Kích thước loại hạt thứ hai phải nhỏ hơn kích thước rỗng tạo nên bởi hạt thứ nhất, nếu phối liệu gồm 2 loại hạt thì mật độ sẽ tăng khi tăng tỷ lệ d_1/d_2 . Tỷ lệ này bằng bằng 8 - 10 mật độ bán thành phẩm tăng lên rất mạnh.

2) Qua tính toán lý thuyết cũng như thực nghiệm thì tỷ lệ về lượng giữa hai loại hạt đó như sau: 70% hạt lớn và 30% hạt nhỏ. Nếu lượng hạt nhỏ quá ít thì không đủ lấp kín lỗ rỗng tạo ra bởi hạt lớn, nếu quá nhiều hạt nhỏ thì khung của hạt lớn bị xô lệch và dẫn tới hạ mật độ.

3) Có thể sử dụng phối liệu 3 loại hạt với nguyên tắc trên. Tỷ lệ về lượng tốt nhất của chúng là 61 - 65% hạt lớn, 25 - 30% hạt trung bình và 10% hạt mịn. Nếu tăng lượng hạt mịn lên một chút thì quá trình sắp xếp của hệ dễ dàng hơn. Vì vậy tỷ lệ hiệu quả hơn sẽ là 55:30:15. Bằng phương pháp

tạo hình rung thì độ xốp nhỏ nhất với phối liệu 2 loại hạt là 15 – 16% và phối liệu 3 loại hạt trên còn 9 – 10%.

Sử dụng 4 loại hạt không hợp lý về mặt thực tế vì khó đảm bảo thành phần hạt thoả mãn những điều kiện trên đồng thời quá trình kỹ thuật phức tạp thêm. Thông thường trong kỹ thuật vật liệu chịu lửa thường dùng 2 loại hạt: hạt lớn trên 1 mm đôi khi đến 5 mm, hạt nhỏ < 0,1 mm. Hạt trung gian 0,1 – 0,5 mm không dùng nhưng không thể tránh khỏi sẽ có một lượng khoảng 10–20%.

Để thành lập hệ 3 loại hạt người ta phải dùng hạt lớn 1 – 3 mm, hạt trung bình 0,1 – 0,3 mm và hạt nhỏ hơn 0,1 mm. Phân riêng hạt và để có hạt rất mịn như vậy rất khó trong thực tế sản xuất. Song trong thực tế nếu có đất sét hay caolan, thì đất sét đó đóng vai trò loại hạt thứ 3.

Nguyên tắc lựa chọn thành phần hạt trên không phải là bất di bất dịch. Sự sắp xếp các hạt đúng lý thuyết như trên chỉ có thể thực hiện khi ép rung. Do đó trong thực tế có sự sai lệch và thành phần hạt thực tế cũng phải thay đổi cho phù hợp. Đối với sản phẩm samôt, đất sét kết dính coi như là thành phần hạt rất mịn, còn samôt dùng 2 loại hạt: hạt lớn và hạt mịn.

2. Tính chất đặc biệt của phối liệu mịn

Trong công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa đặc biệt đi từ oxit tinh khiết hoá học, các loại sản phẩm carbide, nitride, boride v.v. người ta thường dùng phối liệu hạt mịn đôi khi nhỏ từ 3 – 0,1 μm . Nhìn chung, sản phẩm càng tinh khiết càng khó kết khối, yêu cầu mật độ càng cao thì phối liệu yêu cầu càng phải mịn. Việc sử dụng phối liệu hạt mịn cho phép ta tăng rất nhiều tốc độ kết khối trong bất kỳ hệ nào: hệ dị thể, hệ 1 hay nhiều cấu tử. Nguyên nhân không phải chỉ do bề mặt phản ứng tăng lên mà còn tăng cường độ phản ứng riêng. Nhờ vậy một đơn vị bề mặt pha rắn của hạt mịn có cường độ phản ứng gấp nhiều lần so với 1 đơn vị bề mặt của hạt rắn thô.

Chúng ta hãy khảo sát những nguyên nhân dẫn đến tính chất trên.

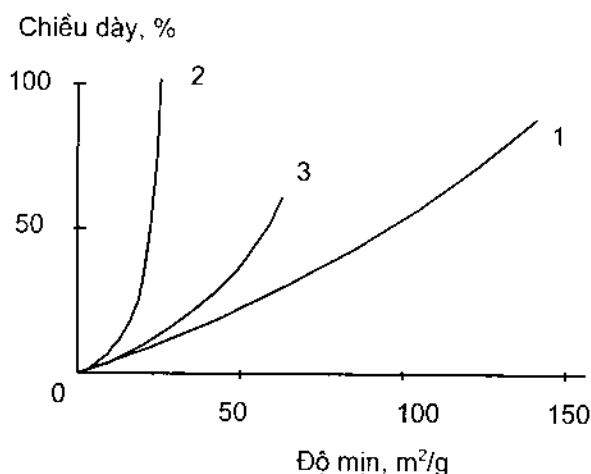
Theo định luật Kelvin, các hạt nhỏ có áp suất hơi bão hoà lớn hơn so với các hạt lớn. Áp suất hơi trên bề mặt hạt nhỏ của vật liệu chịu lửa có thể tăng lên rõ ràng nếu bán kính hạt chỉ bằng vài micromet.

Độ hoà tan và tốc độ hoà tan của hạt nhỏ cũng lớn hơn so với hạt lớn. Ví dụ độ tan của quartz trong nước ở nhiệt độ thường bằng $6.10^{-4}\%$ đối với hạt lớn, 28.10^{-4} đối với hạt $10\mu\text{m}$, 93.10^{-4} hạt nhỏ hơn $3\mu\text{m}$.

Ngoài ra các hạt nhỏ có nhiệt độ chuyển pha thấp hơn so với hạt lớn. Tóm lại hạt nhỏ và mịn đã có hoạt tính vốn có cao hơn nhiều so với hạt thô, điều đó có ý nghĩa rất lớn trong nhiều quá trình phản ứng của kỹ thuật.

Như mọi người đều biết khi miết vật mềm trên mặt của kim loại sẽ tạo ra lớp vô định hình dày $30 - 50 \text{ \AA}$ với những kẽ nứt và vết cong vênh. Trong lớp vô định hình đó cấu trúc tinh thể ban đầu bị phá hoại nghiêm trọng, các nguyên tử chuyển thành cấu trúc có trật tự kém với thế năng cao hơn. Chính vì vậy tính chất của lớp đó khác hẳn tính chất vật liệu bên trong, như nó rắn hơn, hoà tan tốt hơn, nhiệt hoà tan cao hơn.

Việc tạo ra và phát triển lớp vô định hình trên mặt hạt mịn phụ thuộc vào điều kiện hoá lý khi nghiền. Qua hình 4 ta thấy rõ khi nghiền khô lớp vô định hình tăng lên nhanh ngay ở độ mịn đạt được không cao lắm ($20 - 25\text{m}^2/\text{g}$). Như vậy lớp vô định hình tạo ra phụ thuộc vào môi trường nghiền và thời gian nghiền.



Hình 4. So sánh độ mịn và lớp vô định hình của thạch anh

1) 80% Nước 2) Không khí khô 3) 1, 2% Nước

Lớp vô định hình

tạo ra do biến dạng dẻo khi đập phá hạt rắn. Có mặt của nước, chiều sâu biến dạng dẻo giảm đi, nghĩa là nước làm tăng độ giòn của vật liệu ở lớp bề mặt.

Tính hoạt động của hạt mịn còn thể hiện ở chỗ hạ nhiệt độ bắt đầu mất nước hoá học. Hoạt động hoá học cao của hạt mịn ngoài việc tạo lớp vô định hình còn do các radical tạo ra trên mặt hạt mịn.

Khả năng hấp thụ của hạt mịn phụ thuộc bậc nhất vào độ hoạt động của lớp bề mặt.

Do những nguyên nhân trên, trong kỹ thuật người ta phải nghiền phối liệu tới độ mịn càng cao càng tốt. Nhờ độ hoạt tính cao của hạt mịn nên nhiệt độ kết khối có thể hạ thấp khi sản phẩm có cùng mật độ. Ví dụ nhiệt độ kết khối của MgO hạ 180°C, của Al₂O₃ hạ 150°C. Như đã biết SiC rất khó kết khối, nhưng nếu nghiền thật mịn khối lượng thể tích tăng lên 10%, cường độ tăng tối đa lên tám lần, tối thiểu bốn lần so với loại nghiền thô. Tuy nhiên độ mịn chỉ đạt tới mức độ nào đó, quá giới hạn này độ phân tán không những không tăng mà lại giảm do tập hợp hạt (aggregate) mịn thành những hạt lớn. Hạt càng rắn tập hợp hạt càng tăng. Tập hợp hạt làm giảm bề mặt hấp phụ nhưng không ảnh hưởng đến độ hoạt động hoá học. Nước dễ dàng phá tập hợp hạt trong thời gian ngắn 10 – 30 giây, cho nên nghiền bi ướt sẽ nhanh hơn và đạt độ mịn cao hơn. Nếu nghiền rung, do tần số va đập lớn thì tập hợp hạt sẽ giảm đi.

Một phương pháp mới để gia công là phương pháp sóng và đập gây vỡ nổ hạt liệu. Với phương pháp sóng, bề mặt riêng của bột liệu tăng lên đồng thời phá được các tổ hợp hạt. Khi gia công MgO, Al₂O₃ bề mặt riêng tăng 20% và 29%, đối với SiC tăng 850% khi cùng điều kiện. Đặc biệt bột gia công bằng sóng có khả năng kết khối cao và hạ nhiệt độ kết khối, đối với MgO là 180°C, đối với Al₂O₃ là 150°C. Nguyên nhân chủ yếu là khi gia công bằng sóng, tính chất vật liệu nghiền thay đổi rất nhiều do tăng khuyết tật mạng tinh thể.

Qua phân tích ở trên ta thấy rõ hạt mịn và siêu mịn rất cần thiết trong vật liệu chịu lửa vì nó cải thiện đáng kể chất lượng phối liệu, tăng mật độ bán thành phẩm, tăng độ kết khối sản phẩm, tăng cường độ cơ học và một loạt các tính chất khác của sản phẩm.

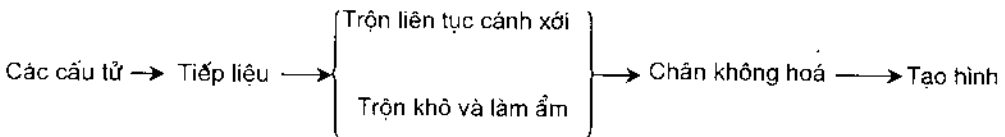
IV. TRỘN VÀ CHUẨN BỊ PHỐI LIỆU

Trộn phối liệu vật liệu chịu lửa là quá trình biến các cấu tử của phối liệu thành một hỗn hợp đồng nhất cao để chuẩn bị tạo hình. Quá trình này phụ thuộc vào rất nhiều thông số và nhân tố như hình dạng và đại lượng hạt, thành phần hạt chung và của mỗi cấu tử, số cấu tử, tỷ lệ lượng của chúng,

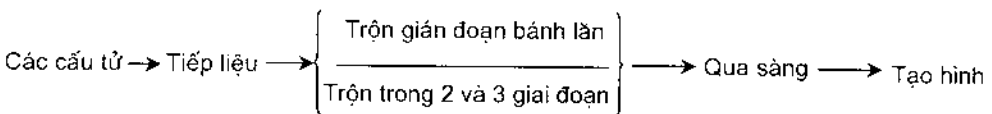
mật độ, hệ số ma sát giữa các hạt, khả năng bám dính và tập hợp hạt, độ ẩm phụ gia keo, độ biến đổi thành phần hạt khi trộn.

1. Phối liệu hạt thô

Đa số vật liệu chịu lửa sử dụng phối liệu hạt thô. Phối liệu dẻo từ đất sét tốt nhất là trộn trong máy trộn cánh xoắn. Mức độ làm ẩm của đất sét đạt yêu cầu (17–20%) thì việc nghiền các hạt đất sét đó tương đối dễ dàng. Quanh hạt samôt tạo ra lớp đất sét mỏng đủ để chúng gắn với nhau mặc dù không cần một lực lớn bên ngoài. Tuy nhiên sau khi trộn, phối liệu đó tương đối tơi và xốp vì có nhiều khí (không khí) cho nên khi tạo hình khó có mật độ cao nếu không tìm cách loại trừ không khí ra khỏi phối liệu. Ngày nay người ta chân không hoá phối liệu nhằm loại trừ bớt pha khí trong chúng. Sơ đồ chuẩn bị phối liệu như sau:



Để chuẩn bị phối liệu hạt khô hơn với độ ẩm 8 – 9% cần phải có lực lớn hơn để mài mòn hạt đất sét và phân bố đều hạt đất sét đó vào phối liệu. Vì vậy trong trường hợp này tính chất tạo hình không phải là nhờ độ dẻo và độ ẩm của phối liệu nữa và được chuẩn bị theo sơ đồ sau:



Ở máy trộn bánh lăn phối liệu được ép 1000 – 1500 KN/m² (10 – 15 kg/cm²) nên phối liệu có mật độ cao hơn. Nghiên cứu phối liệu qua máy trộn bánh lăn thấy rằng chúng không những đồng đều mà cấu trúc của nó còn rất tốt cho quá trình nén. Song trong phối liệu có những cục hay mẫu do bánh lăn ép lại, những mẫu đó gây khó khăn cho quá trình tiếp liệu vào khuôn nén. Vì vậy cần phải có hệ thống đập tơi đặt ngay trong máy trộn.

Khi trộn trong máy trộn bánh lăn gián đoạn cần phải có một quy trình cho từng loại cỡ hạt cũng như nước làm ẩm nạp vào máy. Chế độ này khác nhau đối với mỗi loại sản phẩm, nếu có phụ gia kết dính phải hoà tan nó

trong nước và cho lẫn với nước. Khuyết điểm của máy này là thành phần hạt bị thay đổi do bánh lăn nghiền các hạt. Vì vậy khi trộn trong máy này cần điều chỉnh thành phần hạt trước lúc đưa vào máy trộn.

Trong phối liệu có đất sét, việc tạo ra tính dẻo, tính chảy v.v. đều liên quan tới quá trình tác dụng hoá keo của đất sét với nước. Tính chất keo của đất sét có được là do xung quanh hạt đất sét tạo ra vỏ nước và lớp điện kép trên mặt hạt đất sét cũng như khả năng trao đổi ion và trương nở.

Sự tác dụng của nước với lớp bề mặt hạt đất sét được quyết định bởi liên kết hidro của nước với oxi của khoáng. Liên kết hidro yếu hơn liên kết ion và đồng hoá trị nhưng mạnh hơn lực Van der Waals. Khi áp suất riêng phần của hơi nước gần tới giới hạn thì nước ngưng tụ ở các mao quản tạo ra cầu nối và cầu nối dần biến mất do nước tiếp tục ngưng lại. Cuối cùng đất sét bão hoà nước.

Sự tạo ra vỏ hydrat ngăn trở hiện tượng dính các hạt sét rắn. Do kết quả đó vỏ nước là ổn định vì các hạt sét không thể gắn nhau được, hút nhau được. Cho nên hệ đất sét và nước tạo ra cấu trúc keo tụ, trong đó hạt sét mịn mọc nối nhau qua lớp nước mỏng và lực Van der Waals bị yếu đi vì khoảng cách xa hơn. Tuy nhiên lớp nước đó đóng vai trò chất bôi trơn và quyết định tính linh động của hệ nghĩa là khả năng chảy và dẻo khi có lực nhỏ tác dụng vào.

Do những tính chất đặc biệt của đất sét khi có mặt của nước và cation hấp thụ cho nên khi trộn phối liệu có đất sét cần chú ý đầy đủ để đảm bảo phối liệu có những chỉ tiêu kỹ thuật phù hợp.

Quá trình trộn phối liệu được thực hiện tại các máy trộn khác nhau nhằm đảm bảo độ đồng nhất của phối liệu. Các máy trộn hiện đại ngày nay cho phép ta có phối liệu tốt trước khi nén. Mặt khác, trong quá trình trộn, thứ tự vật liệu cho vào máy trộn, phương pháp làm ẩm phối liệu, thời gian trộn đóng vai trò rất quan trọng đến chất lượng phối liệu trước khi tạo hình.

2. Phối liệu hạt mịn

Trong công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa, có nhiều sản phẩm được chuẩn bị từ phối liệu hạt mịn. Trong trường hợp này tốt nhất là dùng máy nghiền bi để trộn phối liệu khô hay ướt. Nhờ máy nghiền bi mà các cấu tử phân bố rất đều trong phối liệu. Nếu dùng máy nghiền bi khô, phối liệu sẽ

được làm ẩm tiếp theo đến độ ẩm tạo hình. Trong trường hợp cần tăng tính kết dính của phối liệu từ vật liệu gầy, có thể dùng thêm keo hữu cơ tan trong nước khi làm ẩm. Nếu dùng máy nghiền bi ướt thì sau khi trộn phối liệu phải loại bớt nước bằng các phương pháp khác nhau.

3. Trộn huyền phù

Huyền phù cũng được sử dụng trong công nghệ vật liệu chịu lửa. Có thể gặp huyền phù đất sét, huyền phù đất sét – samôt, huyền phù từ Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , v.v. Trong các loại huyền phù này thì dùng hiệu quả nhất là máy trộn cánh khuấy.

Một vấn đề quan trọng được đặt ra là phải chống được hiện tượng lắng. Ở đây tốc độ hay số vòng quay của trục cánh khuấy có vai trò rất quan trọng. Nếu số vòng quay nhỏ thì tốc độ dòng chất lỏng sẽ nhỏ và không đủ để các hạt rắn bốc lên mà một phần sẽ lắng xuống đáy máy trộn. Nếu tăng tốc độ quay đến giới hạn nhất định, huyền phù sẽ ở trạng thái cân bằng nghĩa là lượng pha-rắn chuyển động trong chất lỏng được ổn định. Nếu tiếp tục tăng tốc độ quay thì do lực ly tâm quá lớn mà có hiện tượng phân lớp trong máy trộn.

Các hạt rắn trong chất lỏng chịu tác dụng của lực trọng trường ω_0 và lắng xuống đáy. Lực này phụ thuộc vào mật độ, độ nhớt pha lỏng cũng như mật độ và kích thước hạt rắn. Để hạt rắn nằm lơ lửng trong pha lỏng thì lực nâng hạt phải bằng hoặc lớn hơn nhiều so với ω_0 .

Phân tích lý thuyết cũng như thực tế đã chỉ rằng số vòng quay xác định sẽ giảm khi hạ thấp mật độ pha rắn, giảm kích thước hạt và đường kính máy trộn hoặc tăng đường kính cánh khuấy, tăng mật độ và độ nhớt của pha lỏng. Tuy nhiên, đại lượng này không phụ thuộc vào nồng độ pha rắn trong huyền phù.

V. TẠO HÌNH

Trong công nghiệp vật liệu chịu lửa, sản phẩm thường được tạo hình bằng nhiều phương pháp: bán khô, dẻo, đúc rót hồ nước và đúc rót hồ nhiệt. Trong đó phương pháp bán khô là phương pháp điển hình nhất cho ngành vật liệu chịu lửa.

1. Đặc tính chung của bột nén

1.1. Phân loại bột nén

Trong kỹ thuật vật liệu chịu lửa dùng nhiều loại bột nén khác nhau và tạm thời phân loại như sau:

Nhóm 1 là bột thô của khoáng không dẻo và đất sét kết dính, khoáng không dẻo như samôt, samôt cao alumin đóng vai trò như chất làm gầy với kích thước hạt lớn nhất đến 5 mm. Hàm lượng khoáng không dẻo này khoảng 40 – 85%, nếu trên 70% đôi khi đến 90% ta gọi là phối liệu nhiều samôt.

Độ ẩm phối liệu thường khoảng 5 – 10%, để tăng khả năng kết dính đôi khi cho thêm keo bã giấy CLS. Áp lực nén khi tạo hình của phối liệu này khoảng 20 – 100MN/m² (200 – 1000 kg/cm²). Các loại gạch alumo silicat và cao alumin thuộc nhóm này.

Nhóm 2 là phối liệu hạt thô không dẻo như quartz, manhêdi nung, đôlômi kết khối, forsterit,... thành phần hạt như nhóm trên nhưng cường độ một được tăng cường nhờ phụ gia vô cơ như Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ hoặc keo CLS như nhóm trên. Độ ẩm bột nén khoảng 2,5 – 7%, áp lực tạo hình 300 – 1200 kg/cm² (30 – 120 MN/m²) đôi khi tăng đến 1500 – 2000 kg/cm² (150 – 200 MN/m²). Thuộc nhóm này là các loại vật liệu chịu lửa manhêdi, đôlômi, crôm manhêdi, dinat, fosterit, v.v. hoặc một số sản phẩm từ oxit có thành phần hạt đến 1 – 2 mm.

Nhóm 3 là phối liệu hạt mịn không dẻo không có đất sét kết dính. Điển hình nhất cho nhóm này là các sản phẩm từ oxit tinh khiết và hợp chất hoá học như nhóm carbide, nitride, boride (cacbua, nitrua, borua), kích thước hạt của chúng rất nhỏ, chỉ vài micromet hoặc nhỏ hơn 1 micromet. Chất liên kết tạm thời ở đây có thể là nước, keo hữu cơ, tinh bột, rượu polyvinil, parafin, v.v. Hàm lượng chất liên kết dao động trong khoảng lớn 2 – 3 đến 20 – 30%. Áp lực tạo hình khoảng 500 – 2000 kg/cm² (50 – 200MN/m²).

1.2. Tỷ lệ các pha

Phối liệu dạng bột thường là một hệ gồm 3 pha: rắn, lỏng và khí. Pha rắn là các khoáng, pha lỏng là chất liên kết tạm thời (nước, v.v.) và pha khí là không khí có lẫn trong phối liệu. Chất liên kết tạm thời được loại trừ khi

sấy hoặc nung sơ bộ (loại trừ parafin chẳng hạn). Vai trò của nó làm tăng hiệu quả nén do hạ thấp ma sát nội, làm phối liệu có tính dẻo, tính liên kết khi nén và sau khi nén. Một số phối liệu chịu lửa không có khả năng tạo hình nếu không có chất liên kết ngay cả đất sét nếu không có nước nó cũng không xuất hiện tính dẻo. Một số trường hợp ở nhiệt độ thường chất liên kết không phải là lỏng, nhưng dưới áp lực nó vẫn có khả năng chảy dẻo và vẫn có tác dụng kết dính như phối liệu chứa parafin.

Để đặc trưng thành phần pha lỏng liên kết (nước) người ta hay dùng phần trăm khối lượng $W\%$ và ít dùng phần trăm thể tích $L\%$.

Một số trường hợp người ta biểu thị thể tích tương đối của chất lỏng K_l , của chất rắn K_r và của không khí K_k . Trong mọi trường hợp ta đều có:

$$K_r + K_l + K_k = 1 \text{ trong đó: } K_l = K_r L / (100 - L)$$

1.3. Thành phần hạt của bột nén

Thành phần hạt của bột nén khác với thành phần hạt của phối liệu vì khi trộn phối liệu sẽ tạo ra các viên nhỏ gồm nhiều hạt tụ lại. Đối với phối liệu thô không chứa cấu tử dẻo thì điều đó có thể bỏ qua vì sự quần tụ tỏ ra yếu và cường độ nhỏ. Song ở phối liệu hạt mịn và rất mịn thì nó dễ dàng tạo ra các tổ hợp hạt với cường độ cao. Thực tế đất sét khi nghiền nhỏ nó cũng là những tổ hợp hạt vì mỗi hạt nhỏ đó là tập hợp rất nhiều hạt vô cùng nhỏ (nhỏ hơn $1\mu\text{m}$). Thành phần hạt của phối liệu có ảnh hưởng quyết định đến mật độ sắp xếp có thể của phối liệu ở áp lực nén tối đa, nhưng thành hạt của bột nén ảnh hưởng chủ yếu đến mật độ tối của phối liệu hay mật độ phối ép ở giai đoạn đầu tiên của quá trình nén (trước lúc biến dạng và phá hoại các viên tổ hợp hạt) cũng như ảnh hưởng đến một vài tính chất (độ thông khí, độ chảy của phối liệu). Nếu kích thước hạt tổ hợp lớn, mật độ và độ rắn của chúng cao thì quá trình tạo hình sẽ gặp khó khăn, làm gạch mộc có cấu tạo hạt và ảnh hưởng không tốt đến chất lượng sản phẩm.

Hình dạng và đặc tính bề mặt của hạt bột có ảnh hưởng khá nhiều, hạt đối xứng (tròn) với bề mặt nhẵn thì mật độ sắp xếp cao, độ chảy của phối liệu cao. Ngược lại hạt không đối xứng bề mặt gồ ghề sẽ tăng lực ma sát nội, ảnh hưởng không tốt tới chất lượng sản phẩm.

1.4. Độ chảy của phối liệu

Phối liệu có độ chảy cao thì nó dễ dàng chảy đều vào các góc ngách của khuôn. Trong điều kiện như vậy mật độ gạch mộc mới đều và dễ dàng cơ khí hoá quá trình tạo hình. Thực tế quá trình đổ bột vào khuôn có thể tiến hành trong thời gian 1 giây. Nếu độ chảy nhỏ, bột có khuynh hướng dính vào nhau ảnh hưởng không tốt tới quá trình đổ khuôn nhất là khuôn phức tạp.

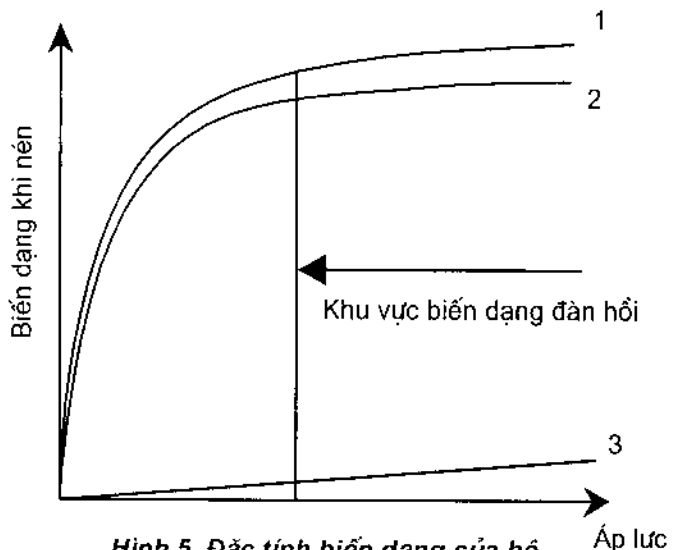
Độ chảy thường đặc trưng bằng thời gian chảy lan của bột dưới tác dụng của khối lượng bản thân hoặc xác định bằng góc nghiêng tự nhiên của phối liệu so với mặt phẳng ngang. Tất nhiên nếu giảm góc nghiêng tự nhiên thì độ chảy tăng lên. Đối với bột đồ gốm góc nghiêng tự nhiên thường $25 - 45^\circ$ nhưng đa số ở $30 - 40^\circ$. Phối liệu hạt thô góc nghiêng tự nhiên sẽ tăng lên, việc sử dụng parafin, mỡ khoáng cũng làm tăng góc nghiêng tự nhiên.

2. Quá trình tiến hành khi nén

Trong khi nén tạo hình phối liệu sẽ tiến hành một loạt quá trình cơ lý, các thành phần phối liệu như khoáng, chất liên kết (lỏng) và không khí đều tham dự vào quá trình trên. Quan sát quá trình nén này chúng ta sẽ thấy những giai đoạn sau: (hình 5)

2.1. Giai đoạn đầu

Đây là giai đoạn làm sít đặc bột lại dưới tác dụng của lực ép. Các hạt được chuyển dịch theo chiều lực nén với sự phá huỷ các cầu nối đầu



Hình 5. Đặc tính biến dạng của hệ khí nén phối liệu dạng bột

- 1) Biến dạng chung khi nén
- 2) Biến dạng dư khi ngừng nén
- 3) Biến dạng đàn hồi

tiên giữa các hạt và lấp đầy các lỗ hổng lớn. Thực tế khi đổ khuôn trong phối liệu tạo ra các hang hốc to hay nhỏ, nhiều hay ít. Nếu bột nén có độ chảy tốt, độ ẩm nhỏ, thì xác suất tạo lỗ hổng lớn giảm đi. Mặt khác hình dạng bột nén cũng như kích thước của chúng cũng ảnh hưởng đến việc tạo thành lỗ hổng trong phối liệu lúc đổ vào khuôn. Do đó chất lượng bột nén có vai trò rất quan trọng đối với quá trình nén. Vì vậy giai đoạn sít đặc ban đầu này được gọi là giai đoạn phá cầu nối của hạt.

2.2. Giai đoạn thứ hai

Sang giai đoạn này các hạt tiếp tục chuyển dịch kèm theo tăng mật độ cấu trúc và tăng bề mặt tiếp xúc kèm theo biến dạng các hạt bột. Quá trình này xảy ra dần dần ở toàn hệ và trong khoảng lực ép khá rộng.

Trong quá trình nén, đầu tiên xảy ra biến dạng dẻo của các hạt dẻo, sau đó là quá trình phá huỷ giòn những mẫu khoáng ban đầu và cuối cùng là biến dạng đàn hồi. Biến dạng đàn hồi này dần dần trở thành biến dạng chủ yếu và chỉ bắt đầu sau khi chảy dẻo đã kết thúc. Đại lượng biến dạng đàn hồi càng tăng khi tăng áp lực nén. Trong giai đoạn này mật độ của hệ được tăng lên và bị giới hạn bởi điều kiện sắp xếp của hạt và hàm lượng liên kết.

Vai trò chất lỏng ngoài những ưu điểm như giảm ma sát giữa các hạt để dễ sít đặc và tăng cường phá huỷ giòn, nó còn những ảnh hưởng bất lợi cho quá trình nén. Khi nén chất lỏng có ở mao quản được chuyển dịch vào lỗ xốp. Nếu lượng pha lỏng đủ lớn thì thể tích pha lỏng bằng thể tích lỗ và mật độ đạt đến giá trị tới hạn ứng với áp suất tới hạn P_{th} . Nếu tăng áp lực quá P_{th} thì hệ sẽ trở thành biến dạng đàn hồi (xem hình 5), khi đó nước hay chất lỏng liên kết sẽ bị chảy ra ngoài khuôn.

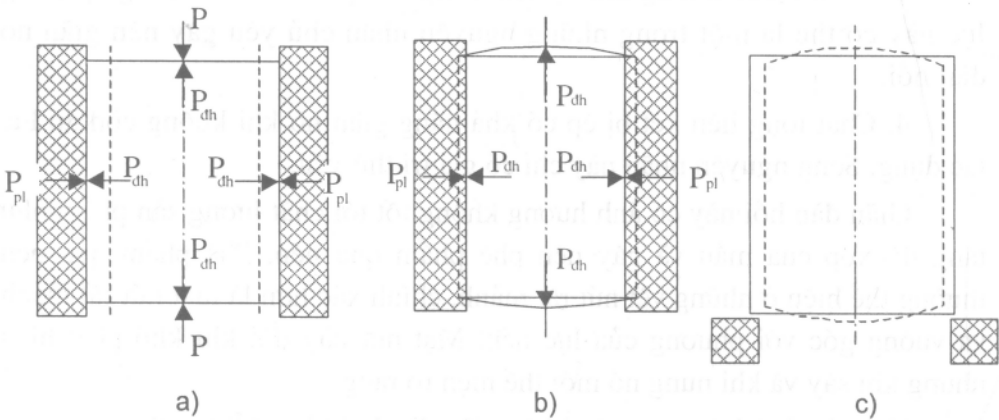
Pha khí (không khí) có trong phối liệu khi nén nó có những hiện tượng sau: đầu tiên một phần thoát ra ngoài khuôn một phần bị nén vào lỗ xốp và một phần hoà tan vào pha lỏng.

Lúc đầu không khí thoát ra ngoài khuôn cho nên áp suất không khí trong phối liệu không tăng nhiều. Sau đó một số mao quản bị bịt kín không khí thoát ra ngoài khó hơn hoặc tắc hẳn. Kết quả đó làm áp suất không khí tăng lên, lúc này một phần không khí tan vào pha lỏng, nhưng chỉ làm chậm quá trình tăng áp lực của không khí. Lượng không khí bị nén này phụ thuộc rất nhiều yếu tố. Nếu phối liệu hạt thô với chế độ nén thích hợp thì lượng

không khí nén bị giảm đi nhưng không nhỏ hơn 20 – 30% lượng không khí có trong bột toi. Nếu điều kiện nén không tốt, lượng này tăng đến 70% và có thể tăng hơn nữa đối với sản phẩm kích thước lớn. Qua nghiên cứu thấy rằng áp suất không khí bị nén trong các lỗ ở một số điều kiện (lượng chất liên kết cao, áp lực gần tới hạn, chế độ nén không tốt) có thể lên đến vài chục tới vài trăm atm. Điều đó dễ dẫn tới kết quả xấu khi ngừng nén. Nếu chế độ nén tốt, áp suất không khí chỉ đạt tới vài atm và sản phẩm có chất lượng cao hơn.

2.3. Giai đoạn ngừng nén

Đây là giai đoạn ngừng tác dụng áp lực vào khuôn mẫu và đẩy mộc ra khỏi khuôn. Nếu chúng ta quan sát sự phân bố lực ở hình 6.



Hình 6: Sơ đồ biến đổi hình dạng mẫu nén

- a) Sơ đồ tác dụng lực ở cuối giai đoạn nén. P – Lực ép
 b) Mẫu nén trong khuôn sau khi rời mặt ép khỏi khuôn. P_{dh} – Lực đàn hồi
 c) Mẫu nén sau khi đẩy ra khỏi khuôn. P_{pl} – Phản lực của thành khuôn

Chúng ta thấy rằng khi nén lực đàn hồi P_{dh} cân bằng với lực ép P ở hai mặt. Hai bên thành khuôn lực đàn hồi đẩy khuôn giãn ra một chút. Khi ngừng nén mẫu sẽ giãn ra theo phương nén vì ở đây lực ép không còn nữa. Vì bị ma sát vào thành khuôn cho nên ở bề mặt mẫu có hình dạng hơi cong một chút. Đồng thời do ngừng tác dụng của lực áp cho nên khuôn co lại nhưng không co lại đến vị trí ban đầu. Chính vì vậy giữa gạch mộc và khuôn tạo ra lực ma sát, khi đẩy mẫu ra khỏi khuôn, lực đàn hồi ngang làm sản phẩm giãn theo chiều ngang. Kết quả sau khi đẩy ra khỏi khuôn, mẫu

bị giãn ra mọi phía. Theo phía của lực ép mẫu được giãn 1 – 2 đến 8 – 10% so với chiều cao lúc mới bắt đầu dùng nén và giãn theo chiều ngang chỉ khoảng 10 – 15% so với độ giãn theo chiều cao. Hiện tượng giãn như vậy gọi là giãn đàn hồi.

Nguyên nhân giãn đàn hồi chủ yếu như sau:

1. Nguyên nhân chủ yếu là do biến dạng đàn hồi của các hạt khi nén. Khi không còn lực tác dụng nữa các hạt có khuynh hướng trở lại vị trí ban đầu và gây nên giãn đàn hồi.

2. Chất lỏng liên kết khi ép bị dồn vào lỗ lớn, khi ngừng ép nước lại chảy vào khe giữa các hạt do tác dụng của sức căng bề mặt.

3. Áp lực của không khí bị nén trong sản phẩm tạo nên ứng lực, ứng lực này có thể là một trong những nguyên nhân chủ yếu gây nên giãn nở đàn hồi.

4. Chất lỏng liên kết bị ép có khả năng giãn nở khi không còn áp lực tác dụng. Song nguyên nhân này chỉ có giá trị thứ yếu.

Giãn đàn hồi này có ảnh hưởng không tốt tới chất lượng sản phẩm như tăng độ xốp của mẫu và gây nên phế phẩm quá nén. Phế phẩm quá nén thường thể hiện ở những vết nứt rất mảnh, chính xác hơn là mặt nứt rất mảnh và vuông góc với phương của lực nén. Mặt nứt này đôi khi khó phát hiện nhưng khi sấy và khi nung nó mới thể hiện rõ ràng.

Vai trò của những nguyên nhân giãn đàn hồi biến đổi tùy theo đặc tính phối liệu và chế độ nén. Giãn đàn hồi càng lớn nếu phối liệu hạt càng mịn. Các hạt đất sét có sự biến dạng đàn hồi lớn cho nên có đại lượng giãn đàn hồi lớn.

3. Ảnh hưởng của áp lực nén đến mật độ

Ảnh hưởng áp lực nén đến mật độ hay độ xốp của mẫu nén có thể dùng phương trình của Bereznoi (1947).

$$X = a - b \lg P$$

X – Độ xốp thực của mẫu %

P – Lực nén kg/cm^2 .

a, b – Hằng số đối với mỗi loại phối liệu.

Tương tự có thể xác định khối lượng thể tích của mẫu:

$$\rho = a_p + b_p \lg P \quad a_p = \left(1 - \frac{a}{100}\right) \gamma \quad b_p = \frac{b\gamma}{100}$$

γ – Khối lượng riêng phần khoáng của mẫu nén.

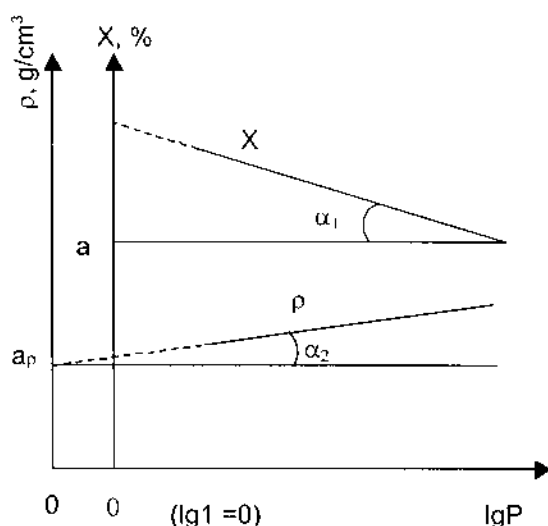
Phương trình Bereznoi có giới hạn sử dụng trong phạm vi lực nén từ vài chục đến vài ngàn kg/cm^2 . Hạn chế của phương trình này ở chỗ:

1 – Nếu áp lực nhỏ hơn 1kg/cm^2 thì giá trị $\lg P$ có giá trị âm cho nên ý nghĩa phương trình mất giá trị vì độ xốp có thể lên đến trên 100% và mật độ lại giảm đi.

2 – Nếu áp lực quá lớn thì theo phương trình trên khối lượng thể tích sẽ tăng đến vô hạn. Điều đó không phù hợp với thực tế.

Trong phương trình Bereznoi, giá trị a dao động 25 – 70, trị số b trong khoảng 3 – 10 tương ứng với $\text{tg}\alpha_1$ và b_p ứng với $\text{tg}\alpha_2$ của đường bậc nhất biểu diễn tốc độ sít đặc của mọt khi nén (xem hình 7).

Phương trình này dùng tốt đối với các loại phối liệu vật liệu chịu lửa thô kém dẻo. Tuy nhiên cũng có thể dùng đối với phối liệu dẻo hơn trên cơ sở đất sét cũng như phối liệu không có đất sét nhưng phân tán cao. Mặc dù vậy phương trình này không thể lập được đường cong nén vì ở áp suất thấp nó sai lệch quá nhiều so với thực tế.



Hình 7. Phương trình nén dập trên trục tọa độ logarit

4. Ảnh hưởng thời gian nén

Để biểu thị ảnh hưởng thời gian nén đến độ xốp của mọt có thể dùng phương trình của Bereznoi

$$X_t = X_0 - A_1 \lg(B\tau + 1)$$

X_t – Độ xốp thực của mẫu sau thời gian t duy trì áp lực.

X_0 – Độ xốp thực của mẫu khi nén nhưng không duy trì áp lực ($t = 0$).

A, B – Hằng số đối với mỗi loại phối liệu.

Tương tự đối với khối lượng thể tích của mẫu nén:

$$\rho_t = \rho_0 + A_2 \lg(B\tau + 1) \quad A_2 = \frac{A \cdot \gamma}{100}$$

Sự phụ thuộc ρ_t vào τ xem trong hình 8.

Độ chính xác của phương trình này trong khoảng 8 – 10 giây. Nếu tăng thời gian duy trì thì không nên vì thực tế quá trình nén ở áp suất cao đã cân bằng mặc dù theo phương trình trên nó có thể tiến tới vô cực.

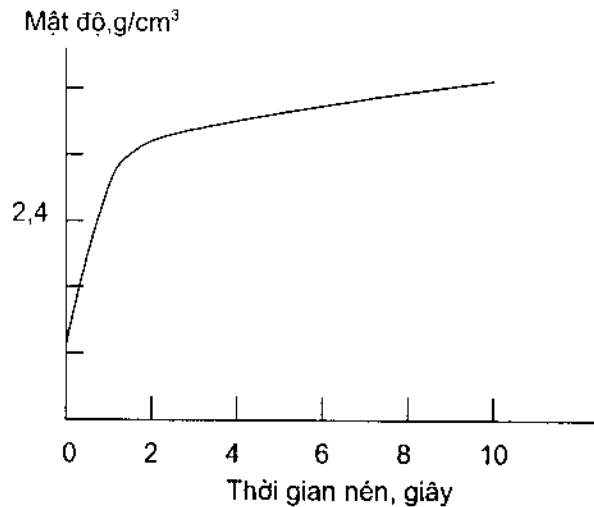
Trong thực tế sản xuất khó có thể thực hiện duy trì áp lực mà chỉ có thể điều khiển toàn bộ chu trình nén, cụ thể là tốc độ nâng áp lực chậm thì không cần đòi hỏi áp lực lớn như khi nén nhanh.

Thực chất khi nén chậm

tức là tăng thời gian duy trì một cách tương đối. Nén chậm có hiệu quả nhất đối với phối liệu hạt thô khó nén. Nén phối liệu có độ dẻo và độ ẩm cao thì vai trò tốc độ nén bị hạ thấp. Trong nhiều trường hợp phải nén nhiều bậc mới đạt mật độ cao.

5. Ảnh hưởng của độ ẩm (chất liên kết tạm thời)

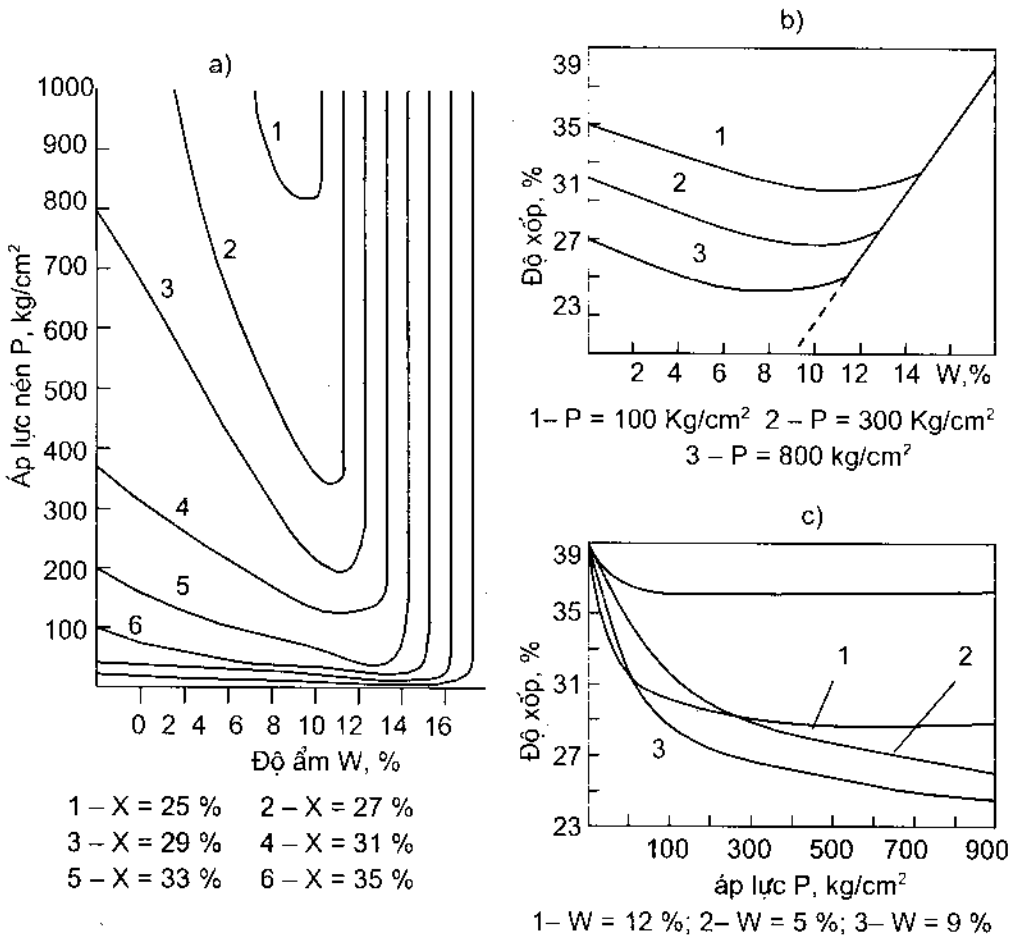
Qua biểu đồ ta thấy rằng nếu sử dụng áp lực cao thì độ ẩm tối ưu hạ thấp. Do đó khi phối liệu có độ ẩm nhỏ thì áp lực nén phải cao để hạ độ xốp



Hình 8. Mật độ gạch mốp Manhêdi phụ thuộc vào thời gian lưu ở áp lực cuối, được tính theo số liệu thực nghiệm:

$$\rho = 2,20 + 0,2 \lg(22\tau + 1)$$

của mẫu. Ở độ ẩm nhất định nếu cứ tiếp tục tăng áp lực thì thực tế mật độ không tăng nữa và trên đường biểu diễn của hình 9a ta thấy các đường xốp là đường thẳng đứng trong khu vực độ ẩm cố định. Nguyên nhân chủ yếu là nước trong mộc đã cân bằng với áp lực nén. Nếu tăng áp lực nén, nước chỉ bị ép lại và khi ngừng ép nước lại giãn ra.



Hình 9. Quan hệ giữa độ ẩm W%, áp lực nén P(kg/cm²) và độ xốp của mẫu nén X%.

a - Độ xốp cố định; b - Lực ép cố định; c - Độ ẩm cố định.

Độ ẩm có ảnh hưởng nhiều đến quá trình nén và mật độ của mộc. Độ ẩm trong phối liệu khô có thể đến 4%, trong phối liệu bán khô đến 10% đòi

khi hơn nữa. Nước hay chất lỏng khác trong phối liệu làm giảm ma sát giữa các hạt do đó dễ làm sít đặc phối liệu. Nếu tăng độ ẩm thì giai đoạn nén đầu tiên sẽ tiến hành mạnh hơn kể cả với áp suất thấp.

Tuy nhiên nếu tăng độ ẩm thì nước sẽ chiếm chỗ nhiều hơn làm mật độ viên mộc giảm đi. Do đó nếu phối liệu có độ ẩm nhỏ thì áp lực nén cần phải cao và ở độ ẩm nhất định nếu cứ tăng áp lực nén thì mật độ sẽ không tăng. Nguyên nhân là nước bị ép dãn cân bằng với áp lực, khi ngừng ép thì nước lại giãn ra.

Nếu lượng nước quá nhiều, khi ép dưới áp lực cao nước có thể thoát ra khỏi khuôn mà không trở lại. Trong trường hợp này chất lượng vật thể nén sẽ bị ảnh hưởng.

6. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt

Vai trò tác dụng của chất hoạt động bề mặt đối với quá trình nén cũng rất lớn như đối với mật độ bán thành phẩm sau nén.

Thực tế trong sản xuất, phối liệu đều phải dùng đến chất liên kết kỹ thuật – nước hay chất hữu cơ. Nếu có mặt chất hoạt động bề mặt trong chất liên kết này thì có tác dụng tốt đối với việc chuẩn bị phối liệu cũng như quá trình nén. Cụ thể là làm tăng độ đồng nhất của phối liệu, tăng mật độ của sản phẩm nén ở lực nén cực đại, tăng mức độ đồng nhất bán thành phẩm, giảm giãn nở đàn hồi. Chính hai nhân tố sau cùng đã làm tăng mật độ bán thành phẩm tạo hình.

Việc sử dụng loại chất hoạt động bề mặt nào tùy thuộc vào bản chất vật liệu nén cũng như chất liên kết tạm thời là nước hay chất kỵ nước. Tác dụng của chất hoạt động bề mặt có thể tốt đối với sản phẩm này nhưng chưa hẳn là tốt đối với sản phẩm khác. Ví dụ dùng Ca(OH)_2 cho quartz, nó không những không tăng mật độ sản phẩm nén mà lại hạ đi, trong khi đó Ca(OH)_2 lại dùng rất tốt cho sản phẩm manhêdi.

Calcium lignosulphonate CLS (công thức trang 128) được sử dụng tương đối phổ biến trong công nghiệp vật liệu chịu lửa. Với lượng CLS đến 1%, mật độ bán sản phẩm đều tăng từ 0,04 đến 0,065 g/cm³ với các loại áp suất khác nhau. Điều đó tương ứng hạ độ xốp 3 – 3,5% của bán thành phẩm và 2 – 3% của sản phẩm nung. Khi áp lực nén thấp, hiệu quả của CLS lại cao hơn loại áp lực nén cao.

Lượng chất hoạt động bề mặt cần lựa chọn hợp lý, ví dụ keo CLS không được vượt quá 1% (theo vật liệu khô) cho các loại sản phẩm. Ngoài CLS người ta còn dùng axit béo $C_7 - C_9$ với một lượng 0,05 – 0,2%. Nếu dùng chất liên kết hữu cơ, ví dụ parafin chẳng hạn, lượng axit oleic hay stearic cũng nằm trong giới hạn nhất định.

Như vậy chất liên kết tạm thời có trong phối liệu không phải chỉ là nước mà còn có mặt chất phụ gia hoạt động bề mặt. Phụ gia hoạt động bề mặt cho quá trình nén cũng có tác dụng tốt cho quá trình nghiền.

Tác dụng của chất hoạt động bề mặt có thể tóm tắt như sau:

1. Tăng độ thấm ướt các hạt, hạ thấp ma sát nội và ngoại của hệ, nhờ vậy vật nén dễ sít đặc hơn dưới tác dụng của lực nén.
2. Giảm cường độ hay độ rắn của hạt trong phối liệu nên chúng dễ dàng biến dạng để sắp xếp lại với mật độ cao hơn.
3. Một số phụ gia có tác dụng giảm độ giãn đàn hồi của vật nén, vì vậy lúc lấy ra khỏi khuôn sản phẩm giãn ra ít nên giảm phế phẩm khi nén.

7. Sự phân bố áp lực và mật độ theo chiều cao

Khi nén, áp lực nén phân bố theo chiều cao không đều nhau. Nếu gọi áp lực nén ở ngay mặt nén là P_0 thì ở chiều cao h nào đó so với mặt nén (hoặc đáy khuôn) áp lực hạ xuống còn P_h . Quan hệ giữa P_0 và P_h đã được Balandin đưa ra năm 1938 bằng phương trình:

$$P_h = P_0 \exp\left(-2\xi f \frac{h}{R}\right)$$

ξ – Hệ số áp lực cạnh hay phản lực cạnh; $\xi = 0,4 - 0,8$

f – Hệ số ma sát của bột phối liệu vào thành khuôn, $f = 0,2 - 0,7$

R – Bán kính thủy lực của sản phẩm, $R = \frac{2F}{C}$

F – Tiết diện ngang

C – Chu vi

Qua công thức này chúng ta thấy rõ sự hạ áp suất theo chiều cao chủ yếu là do ma sát vật liệu vào thành khuôn, nếu nén 2 phía thì chiều cao h thực tế bằng 1/2 chiều cao của mẫu nén, do đó áp lực nén sẽ phân bố đều

hơn theo chiều cao. Với mỗi loại phối liệu tính chất nén sẽ khác nhau do trị số ma sát f khác nhau. Vì vậy sự biến đổi áp lực nén theo chiều cao còn phụ thuộc vào loại vật liệu nén.

Ngoài ra chúng ta cũng thấy rõ ở sự giảm áp lực không phải phụ thuộc vào độ cao h tuyệt đối mà phụ thuộc vào tỷ lệ h/R . Nếu trị số h/R càng lớn thì sự biến thiên áp lực sẽ càng lớn.

Nếu chúng ta gọi độ giảm áp lực bằng $\frac{P_0 - P_h}{P_0} 100\%$ thì giá trị của nó cho trong bảng 3.

Bảng 3. Độ giảm áp lực

Sản phẩm	Đại lượng h/R	Độ giảm áp lực %	
		Nén 1 phía	Nén 2 phía
Gạch đỏ xây dựng	0,75	25 – 40	15 – 25
Gạch samôl	0,75	30 – 45	20 – 30
Gạch đinat	0,75	40 – 50	25 – 35
Tấm lát nền dây	0,2	10	–

Vì áp lực theo chiều cao phân bố khác nhau cho nên độ xốp của sản phẩm nén cũng khác nhau. Nếu ta sử dụng phương trình Bereznoi thay vào phương trình Balandin ta sẽ có:

$$X_h = X_0 + C \frac{h}{R}$$

hằng số C thường dao động trong khoảng 0,5 – 3.

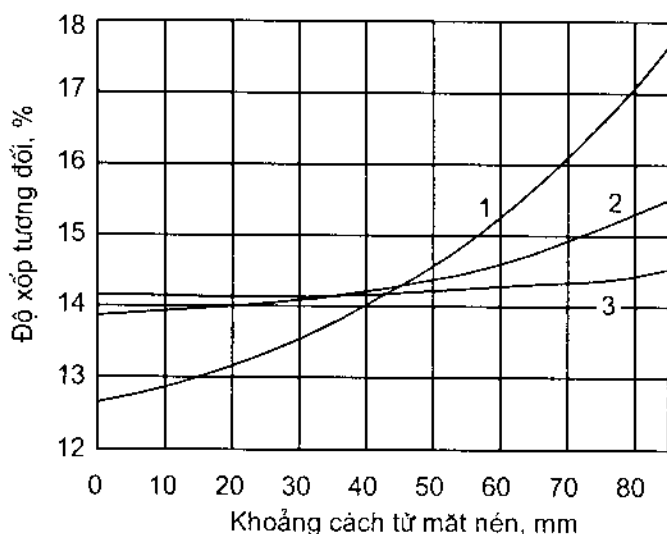
X_h, X_0 – Độ xốp ứng với chiều cao h và tại mặt nén.

Tương ứng chúng ta có mật độ: $\rho_0 - \rho_h = C \cdot \frac{h}{R}$

Nếu h càng nhỏ khi R không đổi hoặc nén 2 phía thì rõ ràng mật độ sản phẩm càng đều hơn.

Áp suất và mật độ còn khác nhau theo tiết diện ngang của vật nén do thành khuôn bị ma sát mạnh nên bị giảm áp lực nhiều hơn. Vì vậy chênh

lệch áp lực và mật độ ở trung tâm vật nén theo chiều cao sẽ nhỏ hơn so với ở thành khuôn. Chênh lệch lớn nhất là ở góc cạnh vật nén vì ở đó ma sát nhiều hơn so với thành khuôn phẳng (xem hình 10).



**Hình 10. Phân bố độ xốp mẫu nén
chữ nhật theo chiều cao**

1) Góc mẫu 2) Cạnh mẫu 3) Tâm mẫu

Khi mới đổ phối liệu vào khuôn, mật độ tại ban đầu của nó là ρ_d ứng với chiều cao đổ khuôn là H . Sau khi nén mật độ của vật nén là ρ ứng với chiều cao vật nén là h . Phương trình đặc trưng hệ số nén được biểu thị như sau:

$$K_n = \frac{\rho}{\rho_d} = \frac{H}{h} = 1 + \frac{\Delta}{h} \quad \text{trong đó: } \Delta = H - h$$

Kazakevis (1957) đã đưa ra công thức để xác định hệ số nén

$$K_0 = a.P^n$$

P – Áp suất nén

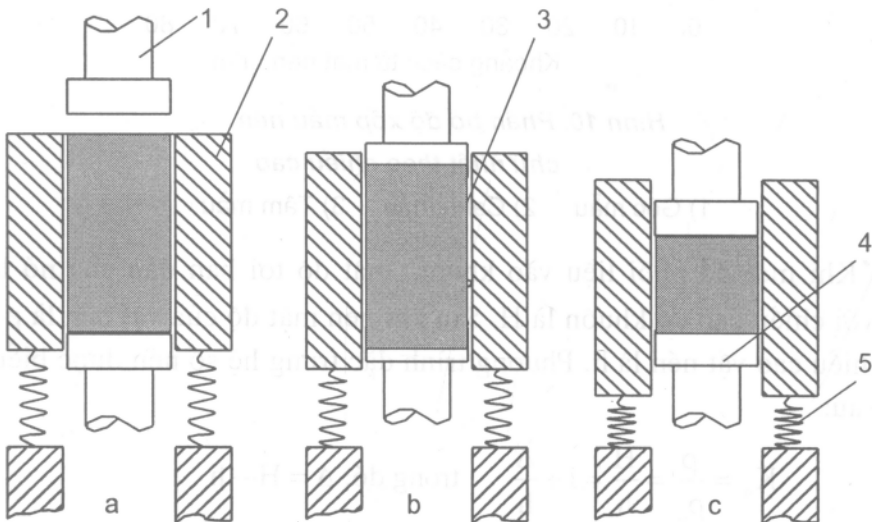
a, n – Hằng số xác định bằng thực nghiệm

$$a = 1,2 - 2,6; \quad n = 0,070 - 0,01$$

Những sản phẩm có chiều cao không đều chắc chắn sẽ có mật độ khác nhau do hệ số nén khác nhau. Trong trường hợp này cần tìm biện pháp cụ thể cho sản phẩm có hình dạng phức tạp.

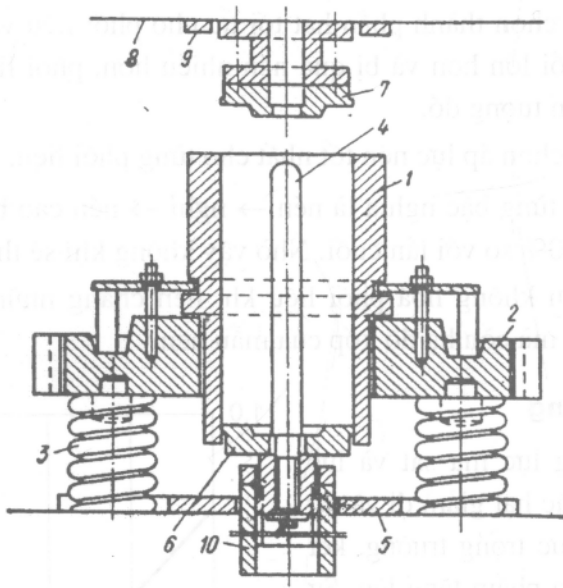
8. Biện pháp nén

Để giảm chênh lệch mật độ sản phẩm theo chiều cao cần phải tiến hành nén 2 phía trừ sản phẩm mỏng (như tấm lát). Ngày nay phổ biến dùng phương pháp nén 2 phía có khuôn chuyển động với 1 mặt nén chuyển động. Sơ đồ nén này cho trong hình 11. Sở dĩ khuôn chuyển động được nhờ hệ lò xo giữ khuôn, khi áp lực tăng lên khuôn được chuyển dịch xuống phía dưới do lực ma sát. Kết quả sản phẩm được nén 2 phía mặc dù chỉ có 1 mặt nén chuyển động. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản về cấu trúc, với mỗi máy nén chỉ cần lựa chọn lò xo cho đúng. Sơ đồ mặt cắt hệ thống ép có khuôn chuyển động cho trong hình 12.



Hình 11. Sơ đồ nén 2 phía với khuôn chuyển động

- a- Dạng đầy, b- Dạng bắt đầu dịch chuyển khi nén
- c- Dạng nén cuối cùng
- 1, 4: Mặt nén trên và dưới; 2: Khuôn nén;
- 3: Phối liệu; 5: Lò xo.



**Hình 12. Sơ đồ mặt cắt hệ thống ép có
khuôn chuyển động**

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1- Khuôn | 2- Thép giữ lò xo |
| 3- Lò xo | 4- Thép lõi tạo lỗ |
| 5- Thép giữ lõi | 6- Mặt ép dưới |
| 7- Mặt ép trên | 8- Mặt ép máy nén |
| 9- Gò ép khuôn xuống khi đè vào khuôn | |

Dạng phế phẩm thường gặp trong quá trình nén là phế phẩm quá nén. Đó là dạng phế phẩm đặc trưng cho sự giãn đàn hồi khi ngừng nén. Ngoài ra nút không phải chỉ do các nhân tố bên trong là giãn đàn hồi mà còn do tác nhân bên ngoài lên vật nén khi dừng nén. Nếu mẫu nén không đủ chắc, thành khuôn chịu biến dạng đàn hồi lớn do ảnh hưởng của áp lực cạnh của phối liệu thì khi ngừng nén nó sẽ rút ngắn tiết diện ngang và tạo ra kẽ nứt. Tương tự nếu ma sát ngoài lớn khi đẩy mẫu ra khỏi khuôn cũng gây nên kẽ nứt.

Để tránh quá nén cần tiến hành những biện pháp sau:

1 - Lựa chọn độ ẩm tối ưu cho phối liệu nén. Nếu độ ẩm quá cao sẽ tăng áp lực không khí bị nén đặc biệt khi chế độ nén không tốt. Nếu độ ẩm quá nhỏ thì có thể hạ thấp tính đàn hồi của mẫu và dễ gây nên nứt.

2 – Lựa chọn thành phần hạt tối ưu cho phối liệu và bột nén. Hạt nhỏ có giãn đàn hồi lớn hơn và bị quá nén nhiều hơn, phối liệu hạt thô sẽ khắc phục được hiện tượng đó.

3 – Lựa chọn áp lực nén tốt nhất cho từng phối liệu.

4 – Nén từng bậc nghĩa là nén → nghỉ → nén cao hơn, lần đầu áp lực khoảng 25 – 30% so với lần cuối. Nhờ vậy không khí sẽ thoát bớt khá nhiều.

5 – Chân không hoá phối liệu khi nén chẳng những khắc phục hiện tượng quá nén mà còn hạ độ xốp của mẫu nén.

9. Ép rung

Khi rung lực ma sát và lực liên kết giữa các hạt giảm đi và trở nên nhỏ hơn lực trọng trường, kết quả mật độ sản phẩm tăng lên. Sự giảm lực ma sát K và lực liên kết được quyết định bởi tần số rung γ và biên độ rung A (hình 13).

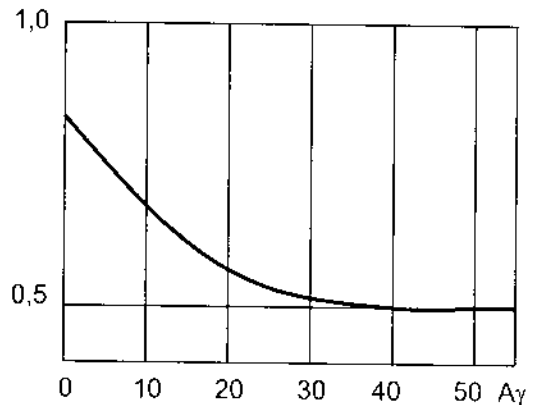
Từ hình vẽ ta thấy rõ ràng khi tăng tích số $A \cdot \gamma$ giá trị K tiến tới giá trị cực tiểu. Nhờ rung động, số lần va chạm giữa các hạt và tổ hợp hạt tăng lên. Điều đó dẫn tới phá tổ hợp hạt và phân bố chúng đồng đều hơn. Chất lỏng làm ẩm phối liệu cũng làm giảm ma sát giữa các hạt, tạo điều kiện chuyển dịch hạt dễ dàng hơn.

Sự phân bố dao động vào phối liệu và tắt dao động là đặc tính kỹ thuật quan trọng khi tạo hình rung. Từ bề mặt rung, năng lượng dao động đi vào trong lớp có chiều dày bằng h sẽ giảm đi. Chiều dày h đó được xác định:

$$h = 2 \frac{\ln A_c - \ln A - \ln n}{\alpha}$$

α – Hệ số giảm năng lượng dao động.

A – Biên độ dao động ở khoảng cách h từ điểm xuất phát dao động



Hình 13. Sự phụ thuộc hệ số ma sát nội K vào tốc độ chuyển dịch trung bình của hạt $A \cdot \gamma$

A_c – Đại lượng biên độ dao động ổn định của máy khi làm sít đặc phối

liệu, $\frac{A_c}{A_1} = n$

A_1 – Biên độ dao động lý thuyết của máy rung.

Theo phương trình trên, ta có thể tính được chiều sâu mà tại đó có thể đạt được biên độ A mà ta muốn (hoặc cho trước). Tần số dao động tối ưu phụ thuộc vào kích thước hạt nếu kích thước hạt giảm thì nên rung với tần số lớn và biên độ nhỏ. Nếu kích thước hạt khác nhau thì phải rung với nhiều tần số. Nếu rung với gia tốc nhỏ hơn gia tốc tối ưu, mật độ sắp xếp của phối liệu lại hạ đi do không đủ phá liên kết giữa các hạt. Ngược lại rung với gia tốc quá lớn, phối liệu lại tối lên. Ở trường hợp này hạt lớn hơn hoặc cùng kích thước nhưng nặng hơn sẽ bị trôi lên trên, còn hạt nhỏ nhẹ sẽ chìm xuống dưới. Ở mọi tần số rung, hạt có kích thước như nhau nhưng nặng hơn sẽ sắp xếp nhanh hơn so với hạt nhẹ. Vì vậy khi đó cần áp thêm một lực ép không lớn bên ngoài vào phối liệu để hỗ trợ.

Quá trình sít đặc tiến hành chủ yếu ở giai đoạn rung ban đầu, sau đó chậm dần và cuối cùng tắt hẳn. Nguyên nhân chính là do số điểm tiếp xúc tăng nhanh ban đầu, sau đó trở lực tăng lên và tốc độ sít đặc chậm dần. Thời gian rung tăng theo khối lượng rung.

Qua việc ứng dụng đối với vật liệu chịu lửa ta có thể thấy rằng quá trình ép rung rất tốt đối với phối liệu hạt thô lẫn hạt nhỏ, kém dẻo, độ ẩm không cao. Tuy nhiên mỗi loại sản phẩm cần tìm những thông số thích hợp.

Nguồn rung có thể là đầu nén hoặc khuôn nén. Nếu chiều cao lớn thì nên rung khuôn, nếu tỷ lệ chiều cao trên đường kính đến 2/1 thì nên rung đầu nén.

10. Đúc rót hồ nhiệt

Phương pháp đúc rót hồ nhiệt được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật chế tạo sản phẩm chịu lửa từ oxit tinh khiết. Từ hồ nhiệt có thể tạo được những sản phẩm có hình dạng từ đơn giản đến phức tạp, từ sản phẩm dày đến sản phẩm mỏng ví dụ chén nung, ống chịu lửa cho can đo nhiệt độ v.v.

Nguyên lý cơ bản của phương pháp này là sử dụng chất hoá dẻo hữu cơ như paraffin khi hâm nóng. Sau khi đúc xong, chất hữu cơ nguội và đóng rắn lại thành sản phẩm chưa nung. Để chuẩn bị hồ dẻo nhiệt này,

nguyên liệu phải được gia công nhiệt sơ bộ và nghiền mịn đến bề mặt riêng là $3000 - 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Nếu độ mịn kém sẽ làm hồ không ổn định, mật độ bán thành phẩm hạ và quá trình loại trừ chất liên kết khi nung sẽ gặp nhiều khó khăn. Một yêu cầu khác nữa là bột phải thật khô, ngay độ ẩm $0,1 - 0,2\%$ tính chất hồ cũng chưa thật tốt. Chất hoá dẻo hay dùng là paraffin, chúng có khối lượng riêng $0,9\text{g}/\text{cm}^3$, nóng chảy ở $50 - 70^\circ\text{C}$ với khối lượng riêng $0,8\text{g}/\text{cm}^3$. Do đó khi làm nguội, paraffin giảm thể tích $10 - 12\%$ (đôi khi 15%) điều đó ảnh hưởng tới vật liệu đúc. Dùng đơn thuần paraffin không tốt lắm vì nó không phải là chất lỏng cực nên khó thấm ướt các hạt. Để tăng độ thấm ướt người ta phải cho thêm phụ gia hoạt động bề mặt, phụ gia thường dùng là axit oleic, stearic. Phụ gia này có nhóm phân cực và radical hay gốc không phân cực. Nhóm phân cực gắn với hạt khoáng còn radical không phân cực gắn với paraffin. Lượng phụ gia này cần đảm bảo phủ quanh hạt một lớp đơn phân tử và theo tính toán khoảng $0,05 - 0,2\%$ so với lượng bột. Nhưng thực tế phải dùng $0,3 - 1,5\%$ vì một phần phụ gia nằm ngay trong paraffin để làm loãng paraffin và nằm ở các lỗ rỗng của hạt. Nếu tính theo paraffin thì lượng phụ gia này chiếm khoảng $10 - 12\%$. Lượng paraffin cho vào phối liệu khoảng $10 - 15\%$, nếu có mặt phụ gia hoạt động bề mặt lượng paraffin này sẽ giảm đi.

Để chuẩn bị hồ người ta trộn paraffin nóng chảy với bột đã được sấy nóng. Hồ được trộn liên tục trong máy trộn khác nhau ở nhiệt độ $80 - 90^\circ\text{C}$, nghĩa là quá nhiệt độ đúc tối ưu 20°C . Mục đích trộn quá nhiệt để hạ độ nhớt và làm đồng đều hồ. Trong khoảng nhiệt độ $50 - 57^\circ\text{C}$ độ nhớt của hồ nhiệt dẻo giảm rất nhanh khi tăng nhiệt độ. Hàm lượng pha rắn trong hồ có ý nghĩa lớn vì sau khi loại trừ chất liên kết sẽ để lại độ xốp.

Phụ gia axit stearic hay oleic cho vào paraffin nóng chảy, nhưng tốt nhất là cho vào khi nghiền khô vì phụ gia này cũng có tác dụng như phụ gia hoạt động bề mặt khi nghiền. Trước khi đúc khuôn phải loại trừ bọt khí trong hồ bằng cách chân không hoá hồ từ 1 đến 3 giờ ở độ chân không $10 - 15 \text{ mmHg}$.

Từ hồ có thể đúc rót dưới áp suất hoặc ở áp suất thường trong khuôn chế tạo từ kim loại. Nếu hình dạng sản phẩm phức tạp thì nên đúc rót dưới áp suất, vì nhờ áp suất hồ có thể len lỏi vào góc ngách của khuôn. Nhiệt độ hồ khi đúc khuôn $65 - 70^\circ\text{C}$ nhiệt độ khuôn $\sim 20^\circ\text{C}$. Sau khi đúc xong sẽ làm

người khuôn, sản phẩm đông cứng lại và có thể tích 3 – 5% co dài 1 – 2%. Sản phẩm róc khuôn dễ dàng nếu mặt khuôn nhẵn.

Một vấn đề đặc biệt của công nghệ này là sau khi đúc rót bán thành phẩm phải được loại trừ chất liên kết. Quá trình này thực hiện bằng cách đặt vật liệu đúc trong bao đựng đầy bột oxit nhôm hoặc MgO. Sau đó đặt bao vào trong lò và nâng nhiệt độ dần dần trong môi trường oxi hoá đến 900 – 1200°C, chất nhiệt dẻo sẽ cháy dần dần đến hết. Sau khi loại trừ parafin, sản phẩm có thể được sửa chữa hình dạng, bề mặt và được nung đến kết khối. Phương pháp mới là dùng bột chất hữu cơ cháy được ở nhiệt độ tương đối cao thay cho oxit nhôm hoặc MgO làm vật liệu lấp đầy trong bao. ở nhiệt độ thấp nó hấp thụ parafin mà hình dạng sản phẩm cũng như cường độ vẫn đảm bảo. Khi nhiệt độ cao nó sẽ cháy cùng parafin. Và như vậy là chỉ cần một lần nung mà thôi.

11. Ép thủy tĩnh hay đẳng tĩnh. (Hydrostatic Press or Isostatic Press)

Phương pháp này được đề ra từ năm 1913 tại Mỹ (Patent 1081718, 1913) nhưng không được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp trong một thời gian dài. Khoảng giữa thế kỷ trước nó được ứng dụng nhiều để sản xuất những sản phẩm đặc biệt và phức tạp dùng trong công nghệ cao.

Nội dung của phương pháp này là phối liệu trong khuôn nhựa dẻo bao bọc và được ép các phía bởi chất lỏng như nước, dầu, v.v. dưới áp lực cao. Vì vậy nó mang tên thủy tĩnh. Sau này người ta không chỉ dùng chất lỏng mà còn dùng khí áp lực cao để tạo lực ép. Vì vậy hiện nay hầu hết đều dùng từ ép đẳng tĩnh để chỉ phương pháp tạo hình này mặc dù đây là phương pháp dùng chất lỏng hay phương pháp dùng chất khí.

Dựa theo nhiệt độ, phương pháp ép đẳng tĩnh được chia thành ba kiểu như sau:

1) *Ép nguội*. Quá trình ép được tiến hành ở nhiệt độ thường từ phối liệu được làm ẩm bằng nước hay chất lỏng hữu cơ. Phối liệu có thể dưới dạng bột hoặc đã được tạo hình sơ bộ bởi máy ép thông thường.

2) *Ép nóng*. Nhiệt độ ép dao động trong khoảng 80 – 100°C. Phương pháp này áp dụng cho phối liệu dùng chất liên kết tạm thời là parafin, nhựa đường v.v., chúng bị mềm hay nóng chảy ở nhiệt độ 80 – 100°C.

3) *Ép nhiệt*. Quá trình nén tiến hành ở nhiệt độ đến 1600°C, thậm chí đến 1750°C với lực ép đến 3000 kg/cm².

Ở phương pháp ép nguội, người ta chia thành hai loại:

1. Ép từ bột liệu

Bột liệu được chuẩn bị đưa vào khuôn chất dẻo hoặc cao su dày 0,1 – 0,15mm. Khuôn này đóng vai trò như vỏ bao bọc bột liệu. Khi đặt khuôn chứa đầy bột liệu trong ngăn đẳng tĩnh, lực của nước (hoặc khí) sẽ ép vỏ vào phối liệu theo mọi hướng. Để đảm bảo mức độ sít đặc cao thì phải loại trừ không khí bằng cách hút chân không phối liệu đến độ chân không 300 – 750 mmHg. Sau khi hút chân không sẽ tiến hành ép đẳng tĩnh.

Người ta phân biệt khuôn ướt và khuôn khô. Khuôn ướt là khuôn khi cho vào ngăn ép đẳng tĩnh, mặt khuôn được tiếp xúc với chất lỏng như trong hình 14, 15 và 16. Khuôn khô là khuôn mà mặt ngoài khuôn chất dẻo được bao bọc bởi vỏ thép có lỗ như trong hình 14. Khi tiến hành ép thủy tĩnh, chất lỏng sẽ đi qua các lỗ và ép vào khuôn chất dẻo vào các phía.

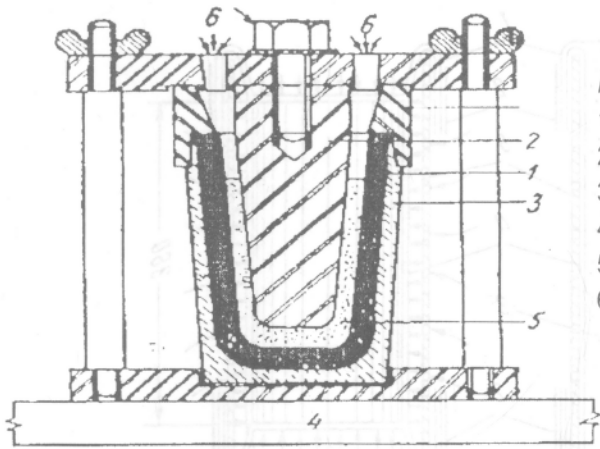
Ngăn ép đẳng tĩnh phải đảm bảo độ bền tương ứng với lực ép. Thông thường được chế tạo từ thép chịu lực chất lượng cao. Thời gian nạp liệu tùy theo kích thước và loại sản phẩm. Thời gian hút chân không cũng tùy chất lượng thiết bị, ví dụ với độ chân không 600 mmHg thì thời gian hút khoảng 30 – 40 giây. Thời gian ép đẳng tĩnh cũng tùy loại sản phẩm, ví dụ với lực ép 150 KG/cm² thì thời gian ép 30 – 60 giây. Đối với sản phẩm lớn, thời gian giữ áp lực có thể vài phút.

Thành phần hạt của bột nén rất khác nhau tùy theo loại vật liệu nén. Để sản xuất sản phẩm từ oxyt nhôm có thể dùng hạt < 25μm trong đó lượng hạt 25 – 10μm – 27%, hạt 10 – 5μm – 32% và hạt < 1μm – 11%.

Sự biến đổi độ ẩm phối liệu từ 4,3 đến 12,3% chỉ làm khối lượng thể tích của hạt tăng + 0,02 đến – 0,03 g/cm³ và đạt giá trị trung bình 1,9 g/cm³. Nếu độ ẩm tăng quá cao sẽ dẫn tới ép nước vào các lỗ hoặc thoát nước ra.

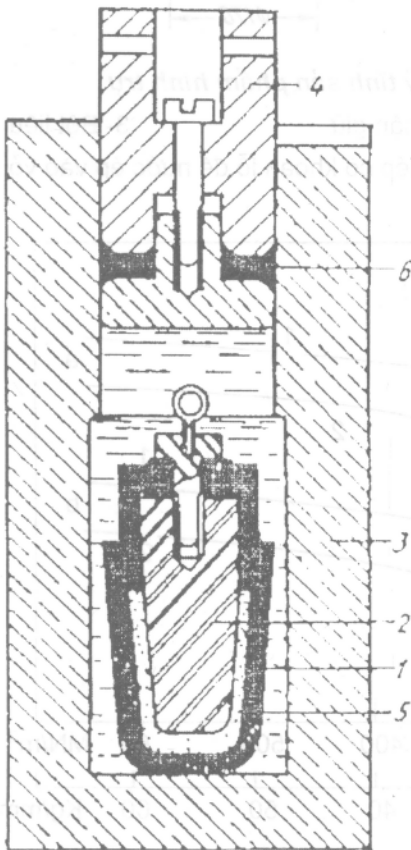
Nếu tăng độ chân không từ 350 đến 750 mmHg, độ xốp của mọt sẽ giảm đi 10%. Nếu tăng áp lực nén độ xốp cũng giảm đi, vì vậy áp lực nén có thể từ vài trăm tới trên 10.000 kg/cm². Mật độ sản phẩm phụ thuộc vào lực nén có thể tham khảo trong hình 20.

Hiệu quả nén đối với các vật liệu khác nhau không giống nhau. Nói chung với vật liệu có độ cứng cao như α – Al₂O₃, quartz, SiC,... có hiệu quả cao hơn so với bột oxyt MgO, đolômi, samôt, v.v... Nhìn chung hệ số nén của bột liệu là rất lớn và trong khoảng 2 – 2,5, để tăng mức độ sít đặc có thể dùng phương pháp rung khi nạp liệu vào khuôn trước khi ép đẳng tĩnh.



Khuôn nén thủy tĩnh (đẳng áp)

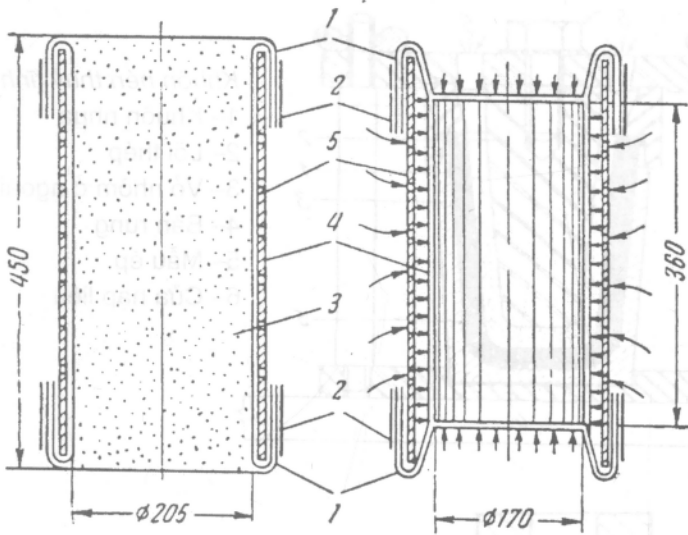
- 1- Khuôn nhựa
- 2- Lõi thép
- 3- Vỏ nhôm ở ngoài
- 4- Bàn rung
- 5- Mẫu ép
- 6- Cửa nạp liệu



Buồng ép thủy tĩnh (đẳng áp)

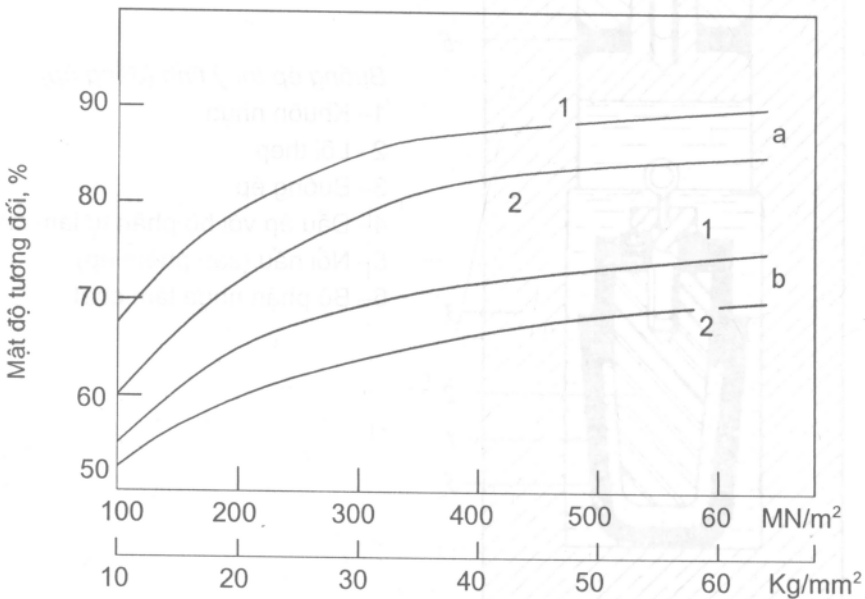
- 1- Khuôn nhựa
- 2- Lõi thép
- 3- Buồng ép
- 4- Đầu ép với bộ phận tự làm chặt
- 5- Nồi nấu (sản phẩm ép)
- 6- Bộ phận nhựa làm chặt

Hình 14. Sơ đồ ép thủy tĩnh



Hình 15. Sơ đồ ép thủy tĩnh sản phẩm hình trụ

- 1- Vỏ nhựa 2- Bộ phận giữ 3- Bột liệu
4- Đường ống nhựa 5- Vỏ thép có khoan lỗ để nước ép vào vỏ nhựa



Hình 16. Ảnh hưởng của áp lực nén đến mật độ

- a - Cu 1 - Ép đẳng tĩnh
b - Mo 2 - Ép bán khô

2. Ép từ phôi

Trong trường hợp này, phôi liệu đã được ép sơ bộ thành phôi từ máy ép thông thường. Sau đó phôi được đặt trong khuôn bằng chất dẻo như trên. Việc hút chân không lúc này có thể có hoặc không cần nữa. Tiếp theo, các khuôn được đặt trong ngăn ép đẳng tĩnh như trên.

Tùy theo loại và kích thước của sản phẩm mà có thể dùng khuôn đơn hay khuôn đa sản phẩm. Ví dụ khi tạo hình bi cầu, mỗi vỏ khuôn chất dẻo tương ứng có thể đến hàng chục viên bi và mỗi lần ép đẳng tĩnh có thể ép hàng trăm viên. Vì vậy máy ép đẳng tĩnh có thể đạt lực 250.000 tấn thậm chí 500.000 tấn, đó là tổng lực ép lên bề mặt của nhiều sản phẩm hoặc một vài sản phẩm có bề mặt lớn đặt trong ngăn đẳng tĩnh.

Với phương pháp ép nhiệt đẳng tĩnh người ta cũng có thể dùng chất lỏng nóng chảy hay khí có nhiệt độ cao. Vỏ ngoài của ngăn ép đẳng tĩnh như một autoclave nghĩa là bằng thép chịu lực nhưng phải được làm nguội. Để cung cấp nhiệt người ta dùng điện trở.

Nếu tiến hành ở nhiệt độ thấp khoảng 800°C , người ta dùng vỏ thép thay cho vỏ chất dẻo. Chất lỏng nén ở đây là chì nóng chảy và lực ép có thể đạt $1600\text{kg}/\text{cm}^2$. Nếu tiến hành ở $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$ thì áp lực chỉ $20\text{kg}/\text{cm}^2$.

Khi tiến hành ép nhiệt đẳng tĩnh ở nhiệt độ cao hơn nữa người ta dùng điện trở để nung nóng khí Heli (He) trong autoclave. Khí Heli là khí trơ có độ dẫn nhiệt cao hơn trong nhóm khí trơ bảo vệ vì thế được dùng trong trường hợp này. Áp suất có thể đạt được 1000 đến $10.000\text{kg}/\text{cm}^2$ và nhiệt độ khí đạt $600 - 1500^{\circ}\text{C}$. Thời gian thực hiện quy trình này tương đối dài hơn nhiều so với phương pháp ép nguội hay ép nóng.

Từ những phương pháp ép đẳng tĩnh nêu trên có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Do được ép từ mọi phía nên mật độ bán thành phẩm cao hơn so với ép thông thường trong khuôn thép. Để đạt mật độ như nhau thì áp suất nén của phương pháp ép đẳng tĩnh giảm 20 – 50%.

2. Áp suất trên bề mặt sản phẩm được truyền bởi chất lỏng hoặc khí rất đồng đều. Vì vậy mật độ của chúng nói chung là đồng đều kể cả các cạnh mép ví dụ ống dẫn hay sứ điện. Tuy nhiên khi tạo hình sản phẩm hình trụ hay hình cầu, kích thước lớn, độ xốp ở tâm của chúng có thể cao hơn một chút. Điều đó chứng tỏ có chênh lệch áp suất theo chiều dày của chúng.

3. Ép đẳng tĩnh không những khắc phục được sự phân bố mật độ không đồng đều mà còn khắc phục được tính bất đẳng hướng về cấu trúc của sản phẩm ép thông thường. Phương pháp ép một phía trong khuôn thép sẽ gây nên tính bất đẳng hướng về độ co, cường độ và độ thấm khí. Ngược lại, sản phẩm ép đẳng tĩnh thuộc loại đẳng hướng về tính chất.

4. Khi ép đẳng tĩnh thì mật độ sản phẩm tại các nơi coi như là giống nhau. Tuy nhiên nơi nào có mật độ bột liệu ban đầu thấp trong khuôn thì sẽ bị lõm vào. Vì thế hình dạng sản phẩm sẽ bị lệch đi, bề mặt gợn sóng và do đó đôi khi phải gia công cơ học để có hình dạng và bề mặt đạt yêu cầu. Để khắc phục điều này cần phải nạp liệu đồng đều và tốt nhất là áp dụng phương pháp rung để mật độ phối liệu không những đồng đều mà chúng còn sắp xếp sơ bộ cấu trúc hạt để bán thành phẩm có mật độ cao hơn.

5. Vỏ khuôn bằng chất dẻo khi ép đẳng tĩnh không ảnh hưởng đến mật độ, độ đồng đều của vật liệu nén vì nó đảm bảo độ bền đối với áp lực nén. Tuy nhiên cũng cần lựa chọn vật liệu và chiều dày của vỏ khuôn chất dẻo xuất phát từ yêu cầu về cường độ, độ ăn mòn, hình dạng, v.v...

6. Bên cạnh ép đẳng tĩnh phối liệu dạng bột còn có ép đẳng tĩnh phối ép. Phối ép này được ép từ máy ép thông thường nên mật độ khác nhau, mức độ sít đặc khác nhau. Song khi phối ép vào ép đẳng tĩnh thì mật độ và mức độ sít đặc trở nên đồng đều.

7. Việc tạo chân không phối liệu là cần thiết để tránh hiện tượng không khí thoát ra từ vật liệu nén khi tháo khuôn. Chỉ khi ép đẳng tĩnh các phối thì có thể không cần chân không hoá nữa.

8. Ép nhiệt đẳng tĩnh đòi hỏi nhiều điều kiện đặc biệt và có nhiều khó khăn. Vì vậy chỉ ứng dụng cho những sản phẩm đặc biệt có yêu cầu rất cao và kích thước không lớn lắm. Phổ biến hơn cả vẫn là ép đẳng tĩnh ở nhiệt độ thường.

9. Nếu ép bán khô với áp lực rất cao từ phối liệu có mức độ nén lớn thì thiết bị nén, khuôn sẽ rất đắt, nhưng nếu dùng hệ máy ép đẳng tĩnh thì thiết bị này đơn giản hơn nhiều, kích thước hệ máy nhỏ hơn và rẻ hơn. Mật khác ép đẳng tĩnh có thể đạt áp lực nén đồng đều đến 10.000 kg/cm^2 . Nếu dùng phương pháp ép nổ thì áp suất đẳng tĩnh sẽ đạt giá trị rất cao.

Nhìn chung vai trò của phương pháp ép đẳng tĩnh ngày càng phát triển trong ngành gốm kỹ thuật, vật liệu chịu lửa hiện đại. Vấn đề năng suất và chất lượng thiết bị đã được cải thiện và tăng lên rất nhiều. Do một loạt các ưu thế của sản phẩm tạo hình bằng phương pháp ép đẳng tĩnh nên có nhiều sản phẩm chất lượng cao được sản xuất hàng loạt trong các máy này.

Các đui của tên lửa, chảo của rada, các ống, chén, nồi và các sản phẩm có hình dạng khác nhau đi từ oxit nhôm và các oxit khác cũng như từ vật liệu không chứa oxi được sản xuất từ phương pháp ép đẳng tĩnh. Các sản phẩm chịu lửa rỗng, thành mỏng, kích thước lớn được sản xuất từ oxyt tinh khiết hay các hợp chất tinh khiết khác cũng hay dùng phương pháp ép đẳng tĩnh.

VI. LÝ THUYẾT KẾT KHỐI

Kết khối hay thiêu kết là quá trình sít đặc sản phẩm gốm sứ vật liệu chịu lửa dưới ảnh hưởng của nhiệt độ nung hoặc minh họa mục đích quá trình gia công nhiệt vật liệu ở nhiệt độ cao. Do tác dụng của nhiệt độ, hạt riêng lẻ được liên kết với nhau thành vật thể rắn độc nhất. Điều này các viên mộc không thể có được vì ở đây các hạt rắn gắn với nhau bởi lực ma sát. Vật liệu đã kết khối sẽ bền chắc hơn nhiều vì lực liên kết trong vật liệu này là lực liên kết nguyên tử trong mạng tinh thể hay trong vật chất dạng thủy tinh. Mặc dù độ bền hay cường độ cơ học tăng song đó không phải là dấu hiệu kết khối, ví dụ có một số vật liệu đạt được cường độ khá lớn nhưng lại không xít đặc (đôi khi lại hạ mật độ) những vật liệu được gọi là kết khối khi chúng có độ xốp hở hay độ thấm nước nhỏ. Tuy nhiên điều đó vẫn chưa đủ vì có loại vật liệu với độ xốp hở gần bằng không nhưng độ xốp thực của chúng từ 5 – 8% nghĩa là mật độ tương đối $K_{10} = 0,92 - 0,95$. Để đánh giá mức độ kết khối thường dùng chỉ số độ xốp chung X , khối lượng thể tích ρ hoặc độ co thể tích α_{11} hay độ co dài α_j .

Cơ chế của quá trình kết khối rất phức tạp, song cần khảo sát để nắm quy luật và điều khiển quá trình kết khối để đạt tới mục đích mong muốn.

1. Kết khối pha rắn

Trong kỹ thuật gốm và vật liệu chịu lửa một số trường hợp hầu như chỉ dùng nguyên liệu tinh khiết hoá học như oxit, Carbide, Nitride, Boride. Ở nhiệt độ nào đó pha lỏng hầu như không có nhưng quá trình kết khối vẫn tiến hành. Cơ cấu vận chuyển vật chất để lấp đầy các lỗ hổng trong vật liệu có nhiều quan điểm khác nhau do đó có những lý thuyết khác nhau. Chúng ta sẽ nghiên cứu từng lý thuyết và phạm vi tác dụng của nó trong thực tế.

1.1. Thuyết biến dạng dẻo

Biến dạng sản phẩm khi nung ở nhiệt độ cao xuất hiện do ảnh hưởng của ứng lực bên ngoài và nội tại, biến dạng này phụ thuộc vào tính chất vật chất (khả năng chảy dưới tác dụng của ứng lực) cũng như vào kích thước, hình dạng và vị trí ứng lực. Trong những điều kiện khác cố định, biến dạng này phụ thuộc vào nhiệt độ là chủ yếu vì nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến độ nhớt cấu trúc của vật thể.

Dưới tác dụng của nhiệt độ và ứng lực, độ nhớt cấu trúc tăng và dẫn tới chuyển vật chất để gắn liền giữa các hạt cũng như chảy dẻo để hàn các lỗ xóp. Đó là nội dung chính của thuyết chảy dẻo.

Trong trường hợp chung tốc độ chảy dẻo có thể biểu thị bằng phương trình:

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, TS) e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$$

Trong đó:

ΔH – Năng lượng hoạt động của quá trình, nó phụ thuộc vào nhiệt độ T.

σ – Ứng suất

S – nhân tố cấu trúc

Sự phụ thuộc giữa độ chảy $\dot{\epsilon}$ dẻo vào thời gian τ theo công thức sau:

$$\dot{\epsilon} = a + b \cdot \tau^n$$

a – Biến dạng tới lúc duy trì đặc biệt

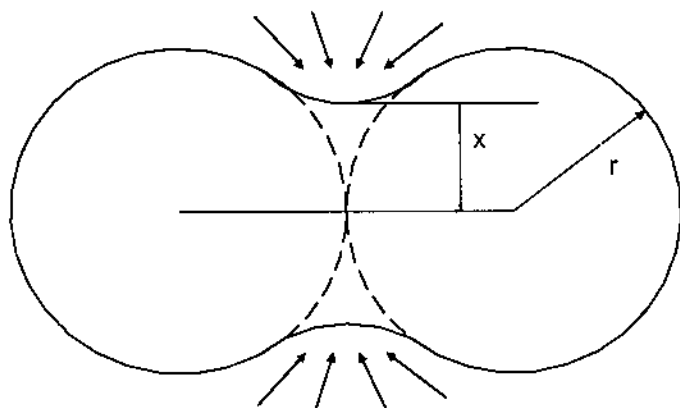
b – Hệ số

n – Hệ số mũ, khi ứng suất nhỏ hơn ứng suất tới hạn $n = 1/2$ khi trên ứng suất tới hạn $n = 1$.

Trong thực tế cơ cấu vận chuyển vật chất theo thuyết này ít có giá trị vì một mặt ứng suất do sức căng bề mặt gây nên quá nhỏ và độ nhớt cấu trúc còn rất cao. Vì vậy dùng thuyết này khó giải thích đối với trường hợp kết khối pha rắn không có áp lực bên ngoài. Trong chùng mực nhất định có thể dùng thuyết này áp dụng cho hiện tượng kết khối bột kim loại có hoặc không có lực bên ngoài.

1.2. Thuyết bốc hơi và ngưng tụ

Cơ sở của lý thuyết này là vật chất vận chuyển qua pha khí dưới tác dụng của lực khuếch tán. Khi tiếp xúc hai hạt với nhau, áp suất hơi ở bề mặt lõm thấp hơn so với áp suất hơi trên mặt lồi. Vì vậy hơi được khuếch tán từ phía mặt lồi đến mặt lõm dưới tác dụng của chênh lệch áp suất hơi. Tại mặt lõm áp suất hơi trở nên bão hoà và ngưng tụ vật chất, do đó cân bằng bị phá vỡ và vật chất lại chuyển đến mặt lõm bằng dạng hơi. Tại mặt lồi, do cân bằng phá vỡ vật chất lại được khuếch tán từ hạt cầu sang dạng khí và quá trình vận chuyển vật chất lại tiếp tục. Kết quả tại chỗ tiếp xúc vật chất lấp dần như hàn lại. Sau thời gian nào đó bán kính cong tăng dần và chênh lệch áp suất hơi cũng giảm và quá trình vận chuyển vật chất chậm dần, tốc độ tăng bán kính cong giảm dần. (xem hình 17).



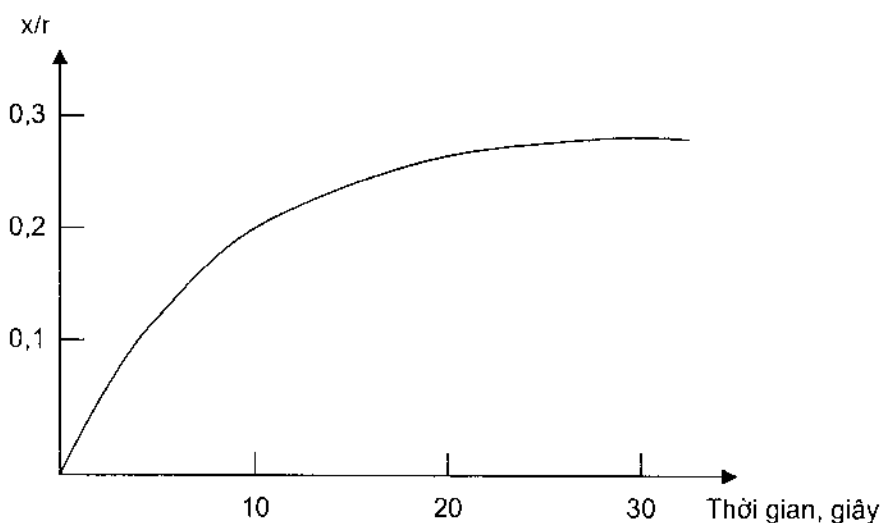
Hình 17. Sơ đồ động học kết khối
bằng bốc hơi ngưng tụ.

Sự phụ thuộc giữa thời gian τ và tốc độ tăng tiết diện tiếp xúc giữa hai hạt đã được nhiều nhà nghiên cứu tính toán. Sự phụ thuộc này có thể viết:

$$x^3 \approx k\tau.$$

Trong thực nghiệm người ta đã thành lập đường cong phụ thuộc giữa $\frac{x}{r}$ vào thời gian (hình 18). Căn cứ vào đường cong này ta có thể lựa chọn thời gian tốt nhất cho quá trình kết khối.

Nếu căn cứ cơ cấu vận chuyển vật chất theo lý thuyết này chúng ta sẽ thấy rõ khoảng cách 2 tâm hạt không thay đổi trong quá trình kết khối. Điều đó có nghĩa là độ co khi nung không phụ thuộc vào quá trình vận chuyển vật chất mà ở đây chỉ là thay đổi hình dạng của lỗ xốp. Sự thay đổi này chỉ có thể ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm mà không ảnh hưởng đến mật độ sản phẩm. Vì vậy khó có thể giải thích trường hợp tăng mật độ và co sản phẩm khi nung.



Hình 18. Sự phụ thuộc $\frac{x}{r}$ vào thời gian τ

Từ cơ sở hoá lý ta biết rằng áp suất hơi phụ thuộc vào $e^{f(T)}$ còn quá trình kết khối phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ. Để quá trình kết khối nhờ pha khí, phải nung nóng lâu đến nhiệt độ rất cao, khi đó áp suất hơi mới đạt trị số đáng kể, nếu kích thước hạt khoảng một vài micromet, áp suất hơi cần thiết phải đạt khoảng $10^{-4} - 10^{-5}$ atm. Thực tế khi nung những sản phẩm từ

oxyt, áp suất hơi của vật chất ở đây không thể là cơ cấu chính. Song lý thuyết này có thể giải thích cho quá trình kết khối SiC, vì ở nhiệt độ gia công nó 2200 – 2400⁰C áp suất hơi đạt $10^{-3} - 10^{-1}$ atm. Do đó sản phẩm SiC kết khối kèm theo tăng cường độ mà không co, không tăng mật độ.

1.3. Thuyết khuếch tán

Khả năng khuếch tán vật chất ở trạng thái rắn là do có mặt các khuyết tật trong mạng tinh thể. Vai trò chính của quá trình khuếch tán là khuyết tật ở dạng điểm và được gọi là vacance, đó là những nút mạng không bị chiếm chỗ bởi nguyên tử hay ion. Dưới tác dụng của dao động nhiệt các nguyên tử hay ion sẽ nhảy từ vị trí của mình sang vị trí của vacance tức là nút rỗng, đồng thời tại vị trí cũ của mình lại trở thành vacance mới. Quá trình cứ như thế tiếp diễn.

Chiều hướng và cường độ khuếch tán giữa các phân khác nhau của tinh thể phụ thuộc vào nồng độ vacance ở ranh giới giữa chúng. Như vậy dòng khuếch tán vacance đi ngược chiều với dòng khuếch tán vật chất. Vật chất sẽ chuyển từ chỗ hấp thụ vacance tức nơi mật độ vật chất cao tới nơi mật độ vacance cao tức nơi khuyết tật nhiều nhất. Dòng khuếch tán vacance chỉ ngừng khi nào đạt tới nồng độ cân bằng.

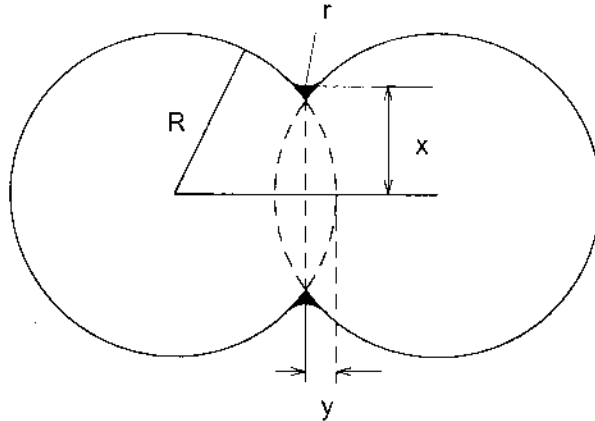
Với mỗi loại vật chất ở nhiệt độ cho có tồn tại nồng độ vacance cân bằng, nồng độ này phụ thuộc vào cường độ chuyển động nhiệt, do đó phụ thuộc vào nhiệt độ và tăng theo nhiệt độ.

Nồng độ vacance còn thay đổi khi có ứng suất bên ngoài tác dụng vào. Tại khu vực bị nén, nghĩa là ở đó các nguyên tử ở mạng tinh thể bị ép gần lại nhau, nồng độ vacance bị hạ thấp. Ngược lại ở chỗ có ứng suất kéo thì nồng độ vacance lại tăng lên.

Ngoài những nguyên nhân trên còn có một số yếu tố khác làm thay đổi nồng độ vacance và dẫn tới phá vỡ cân bằng nồng độ vacance.

Ứng dụng định luật khuếch tán vật chất khi kết khối sản phẩm ở nhiệt độ cao đầu tiên phải kể đến Pines sau đó là Mackenzi. Dần dần về sau các nhà khoa học khác hoàn chỉnh dần như Kingery.

Mô hình kết khối do khuếch tán xem trong hình 19.



Hình 19. Mô hình kết khối theo Kingery

Ta coi các hạt khoáng có dạng cầu bán kính R , sau khi tiếp xúc nhau chúng có diện tiếp xúc bán kính x đồng thời tâm của 2 cầu này gần nhau lại một đoạn $2y$.

Đầu tiên hai hạt tiếp xúc nhau, do dao động nhiệt các nguyên tử từ mặt này nhảy sang mặt kia, nhiệt độ càng cao thì số nguyên tử vượt ranh giới càng nhiều và tạo ra cầu nối đầu tiên.

Tại cầu nối này chúng bị kéo bởi sức căng bề mặt ngoài ra ở đó cấu tạo không hoàn chỉnh, cho nên ở đó có nhiều khuyết tật và chính là nguồn vacance. Phần còn lại của bề mặt phải chịu ứng suất nén bởi sức căng bề mặt do đó nồng độ vacance giảm. Như vậy trong cùng một hạt có sự chênh lệch nồng độ vacance, kết quả có dòng khuếch tán vật chất từ trong ra cầu nối và gọi là khuếch tán thể tích. Nhờ dòng khuếch tán này bề mặt tiếp xúc tăng lên và khoảng cách 2 tâm hạt gần nhau lại một đoạn là $2y$, tức kết quả quá trình co. Ngoài ra còn có dòng khuếch tán bề mặt từ bề mặt tiếp xúc. Do đó ở chỗ tiếp xúc ngày càng dày lên và có bán kính cong r , trên cơ sở đó vật liệu ngày càng có mật độ cao hơn. Khi tăng nhiệt độ, độ kết khối tăng do tăng hệ số khuếch tán.

Để tính toán chúng ta đơn giản hoá vấn đề và giả thiết: $y = \frac{x^2}{2R}$

Diện tích mặt tiếp xúc gần bằng: $F = 2y \cdot 2\pi x = \frac{2\pi x^3}{R}$

$$\text{Thể tích cầu nối: } V = 2\pi y x^2 = \frac{\pi x^4}{2R}$$

$$\text{Bán kính cong: } r = \frac{x^2}{2R} = y$$

Chúng ta coi dòng khuếch tán vacance từ mặt cong r tới chỗ tiếp xúc tỷ lệ gradien vacance (chênh lệch nồng độ vacance ΔC) và diện tích bề mặt F . Do đó biến đổi thể tích cầu nối theo thời gian xác định bằng:

$$\frac{dV}{d\tau} = D' \frac{\Delta C}{r} F$$

D' – Hệ số khuếch tán vacance

r – Khoảng cách khuếch tán (coi như vậy)

$\frac{\Delta C}{r}$ – Gradien nồng độ vacance

Chênh lệch nồng độ vacance ở chỗ tiếp xúc với bên trong hạt $\Delta C = C_0$
 – C có thể dùng phương trình Kelvin.

$$\ln \frac{C}{C_0} \approx \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{2\gamma a^3}{kT r}$$

C_0 – Nồng độ vacance cân bằng trong mạng ở nhiệt độ đã cho

K – Hằng số

r = Bán kính cong

γ – Năng lượng bề mặt

a – Bán kính vacance ($N \cdot a^3 = V_0$ thể tích phân tử vacance, N – số Avôgadrô).

Thay vào phương trình trên ta có:

$$\frac{d\left(\frac{\pi x^4}{2R}\right)}{d\tau} = \frac{2\pi x^3}{R} \cdot \frac{2\gamma a^3}{kT} \left(\frac{2R}{x^2}\right)^2 \cdot D' \cdot C_0$$

Gọi D là hệ số khuếch tán nguyên tử trong vật chất

$$D = D' \cdot C_0$$

Sau khi đơn giản và lấy tích phân với giả thiết khi $\tau = 0$ thì $x = 0$ ta có:

Giai đoạn đầu của quá trình kết khối ta được:

$$\frac{x^n}{R^m} = k\tau$$

Phương trình trên hoàn toàn đáp ứng cho mọi giả thuyết.

$n = 1$ và $m = 1$ thuyết biến dạng dẻo hay chảy dẻo của Frenkel

$n = 3$ và $m = 1$ thuyết bốc hơi và ngưng tụ (Kuszynski)

$n = 5$ và $m = 2$ khuếch tán thể tích (Kingery và Berg)

$n = 7$ và $m = 3$ khuếch tán bề mặt (Kuszynski)

Độ co dài tương đối theo Kingery

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{R} = \frac{x^2}{2R^2}$$

L_0 – chiều dài vật thể khi $\tau = 0$

ΔL -- co dài sau thời gian τ

Thay những trị số vào ta có:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K'}{r^3} \right)^{2/5} \cdot \tau^{2/5} = \frac{\Delta V}{3V_0}$$

Phương trình trên rất đúng khi kết khối không có sự tham gia pha lỏng và độ co thực chỉ phụ thuộc vào $\tau^{0,3-0,5}$ nghĩa là sai số rất nhỏ. Động học của quá trình co là đường bậc nhất nếu trục toạ độ là logarit. Khi tăng nhiệt độ, độ kết khối tăng là do tăng hệ số khuếch tán.

Trong quá trình kết khối, thể tích lỗ của hệ dần dần được lấp đầy và các lỗ hở dần dần trở thành lỗ kín và tách riêng ra khi độ xốp còn khoảng 10% thì quá trình kết khối chậm lại nhưng không dừng hẳn.

Khả năng hàn các lỗ kín cũng quyết định bởi quá trình khuếch tán. Bề mặt trong của các lỗ nằm trong hạt do ảnh hưởng của sức căng bề mặt nên có nồng độ vacance cao. Do đó có dòng vật chất đi từ ngoài vào lỗ ngược với dòng vacance nếu lỗ nằm trong hạt. Đồng thời cũng có dòng khuếch tán bề mặt nếu như lỗ đó nằm ở ranh giới hạt. Tóm lại dòng vật chất chuyển vận dưới

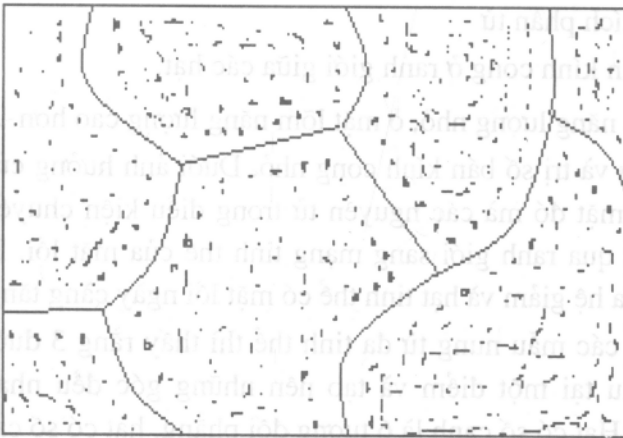
tác dụng của hệ số khuếch tán đến các lỗ và lấp kín các lỗ. Những nhận định trên cộng với tính toán và thực nghiệm cho phép ta thừa nhận lý thuyết đó.

Trong điều kiện nào đó các lỗ có thể được hàn lại hoàn toàn. Tuy nhiên quá trình hàn các lỗ này bị hạn chế bởi 2 nhân tố.

1 – Áp suất khí ở trong lỗ tăng lên đến khi ngang bằng lực kéo gây nên bởi sức căng bề mặt ở ranh giới chúng. Khi cân bằng như vậy thì lỗ sẽ không phải là nguồn vacance nữa và quá trình hàn lỗ sẽ ngừng lại.

2 – Tốc độ khuếch tán thể tích từ ranh giới hạt vào lỗ giảm dần tới rất nhỏ vì khoảng cách khuếch tán dần dần xa. Cuối cùng quá trình hàn lỗ ngừng hẳn.

Những nhận định trên đã được chứng minh bằng quan sát thực tế qua hình 20. Ở đây ta thấy rõ các lỗ kín li ti hầu như chỉ còn ở khoảng cách nhất định kể từ ranh giới hạn. Cũng qua đó có thể nói rằng khó đạt đến mức độ kết khối hoàn toàn. Trong trường hợp kết khối chân không (áp suất khí rất nhỏ) sẽ tạo ra được các tinh thể lớn không còn các lỗ nhỏ ở khoảng cách xa đối với bề mặt của chúng. Khi đó mới có khả năng kết khối hoàn toàn sản phẩm.



Hình 20. Sơ đồ phân bố lỗ xốp

Độ xốp sản phẩm hạ đến 8 – 10% thì các hạt tinh thể không bị ngăn cách với nhau bởi pha khí (lỗ xốp) nữa, mà thực tế chúng tiếp xúc tinh thể với tinh thể. Tới giai đoạn này gọi là giai đoạn tái kết tinh. Tái kết tinh

thường kèm theo giai đoạn sít đặc cuối cùng. Nếu duy trì lâu ở nhiệt độ cao hoặc tăng nhiệt độ nung, kích thước tinh thể sẽ vượt 2-3 lần kích thước tinh thể của phối liệu ban đầu.

Quá trình tái kết tinh thường tiến hành theo 3 giai đoạn: tạo mầm tinh thể, lớn mầm tinh thể, phát triển một số hạt tinh thể. Tái kết tinh thường kèm theo kết khối. Song nhiều trường hợp sản phẩm đã kết khối đến độ xốp hờ bằng không những tái kết tinh vẫn ở mức rất thấp và một số tính chất sản phẩm vẫn tăng.

Tác động chính của quá trình tái kết tinh là năng lượng tự do của hệ. Do rút ngắn bề mặt chung mà hệ từ nhiều hạt nhỏ trở thành hệ có tinh thể lớn hoặc đơn tinh thể.

Năng lượng ở ranh giới các hạt phụ thuộc vào bán kính cong của bề mặt và tỷ lệ với đại lượng:

$$\Delta E = \gamma V \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right]$$

ΔE – Biến đổi năng lượng tự do

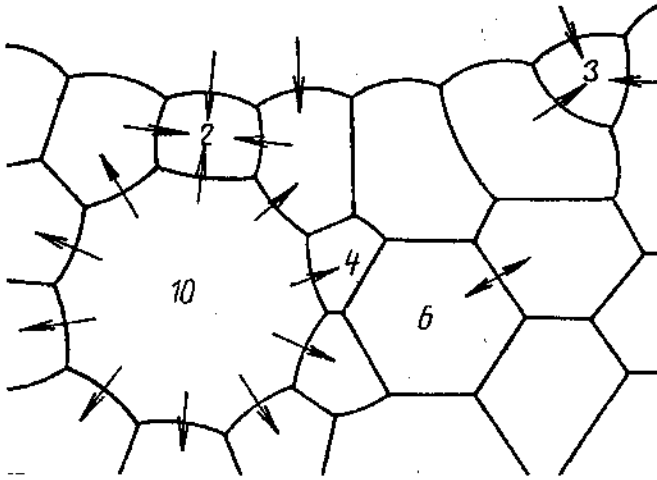
γ – Năng lượng bề mặt

V – Thể tích phân tử

r_1, r_2 – Bán kính cong ở ranh giới giữa các hạt.

Ở mặt lõm năng lượng nhỏ, ở mặt lồi năng lượng cao hơn. ΔE càng tăng khi trị số γ tăng và trị số bán kính cong nhỏ. Dưới ảnh hưởng của chênh lệch năng lượng bề mặt đó mà các nguyên tử trong điều kiện chuyển động nhiệt lớn có thể vượt qua ranh giới sang mạng tinh thể của mặt lồi. Kết quả năng lượng chung của hệ giảm và hạt tinh thể có mặt lồi ngày càng tăng kích thước.

Khảo sát các mẫu nung từ đa tinh thể thì thấy rằng 3 đường ranh giới chung gặp nhau tại một điểm và tạo nên những góc đều nhau bằng 120° (xem hình 21). Hạt có số cạnh là 6 tương đối phẳng, hạt có số cạnh khác 6 sẽ bị biến dạng, nếu lớn hơn 6 cạnh của nó cong lại nếu nhỏ hơn 6 cạnh bị lồi lên. Với khuynh hướng giảm năng lượng tự do của hệ, hạt có nhiều cạnh được lớn dần. Kết quả ranh giới hạt ngày càng tiến tới tâm của hạt có số cạnh ít hơn 6 và lấn chiếm hoàn toàn những hạt đó.



Hình 21. Sơ đồ tái kết tinh, hạt lớn tăng dần kích thước

Tốc độ chuyển dịch ranh giới hay động học quá trình tái kết tinh tỷ lệ nghịch với bán kính cong, do đó tốc độ lớn của hạt tỷ lệ nghịch với đường kính D .

$$\frac{dD}{d\tau} = k \frac{1}{D} D - D_0 = k\tau^{1/2}$$

D_0 – Đường kính hạt khi thời gian $\tau = 0$

k – Hệ số, phụ thuộc vào đặc tính của hệ và tăng theo $e^{(T)}$

Quá trình đó tiếp tục đến khi mất ranh giới hạt nghĩa là từ đa tinh thể đến đơn tinh thể. Song điều đó không khi nào đạt được. Độ lớn của tinh thể bị ngừng lại ở đại lượng tới hạn, đại lượng này phụ thuộc loại, kích thước và nồng độ tạp chất. Khi có tạp chất bắt buộc phải hình thành ranh giới mới có kích thước như hạt tạp chất. Điều đó ngăn cản quá trình chuyển dịch ranh giới hạt tức hạn chế tốc độ lớn của hạt tinh thể, hạn chế kích thước cuối cùng của hạt tức hạt chế độ lớn của hạt tinh thể. Theo Zenner, kích thước cuối cùng của hạt xác định bằng:

$$D_c = \frac{d}{f}$$

d – Kích thước trung bình của hạt tạp chất (hoặc lỗ).

f – Nồng độ thể tích của tạp trong mẫu.

Nếu tái kết tinh nhanh có thể xuất hiện ứng suất làm cường độ cơ học của mẫu giảm đi. Ngoài ra có thể nó lấy các lỗ xốp hoặc tạp chất vào trong lòng hạt tinh thể, do đó khoảng cách khuếch tán tăng lên và quá trình hàn các lỗ giảm đi.

Từ cơ cấu kết khối trên rút ra:

1) Tăng độ mịn ban đầu của hạt đến nhỏ hơn 1 micromet như vậy năng lượng bề mặt tăng lên và bán kính cong nhỏ đi khoảng cách khuếch tán giảm đi. Nhiều trường hợp do tăng độ mịn nhiệt độ kết khối giảm đi đến 200°C.

2) Dùng nguyên liệu ban đầu có nhiều khuyết tật ở mạng tinh thể để tăng tốc độ khuếch tán. Ví dụ dùng MgO thu được khi phân huỷ $Mg(OH)_2$ và $MgCO_3$, hoặc tổng hợp sơ bộ MgO, Al_2O_3 từ oxit nhôm và manhêdi ở nhiệt độ nung đỏ. Những nguyên liệu ấy có nhiều khuyết tật và hoạt động hoá học cao. Nếu những nguyên liệu ấy đã nung ở nhiệt độ cao hơn, khuyết tật sẽ giảm và quá trình kết khối sẽ giảm. Tuy nhiên cần xét đến yêu cầu kỹ thuật vì kết khối tăng kèm theo tăng độ co và dễ dẫn tới tăng phế phẩm.

3) Dùng phụ gia tạo dung dịch rắn với cấu tử chính để tạo nhiều vacance và tăng quá trình kết khối. Ví dụ dùng 1 – 2% TiO_2 sẽ hạ nhiệt độ kết khối Al_2O_3 xuống 100 – 200°C, 2 – 3% Fe_2O_3 đối với MgO sẽ hạ nhiệt độ nung 100 – 200°C.

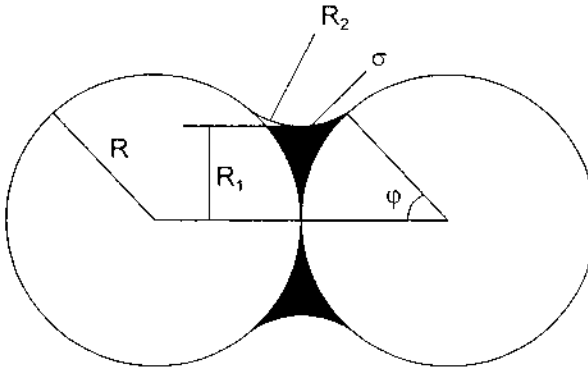
4) Khi cần hạn chế tái kết tinh ngoài việc điều chỉnh chế độ nung có thể dùng phụ gia tạo pha mới ở ranh giới hạt để kìm hãm kết tinh. Ví dụ khi dùng 1% MgO vào Al_2O_3 corun kết tinh rất mịn nhưng ít xốp và cường độ cơ học rất cao (dùng làm mũi dao tiện gôm).

5) Để có được đơn tinh thể với mật độ tuyệt đối cần phải kết khối nhanh nhưng lại phải tái kết tinh rất chậm để loại trừ lỗ ra khỏi tinh thể.

2. Kết khối có pha lỏng

Trong thực tế gốm sứ vật liệu chịu lửa, ở nhiệt độ nung đều có mặt pha rắn và lỏng. Lượng pha lỏng này tùy thuộc vào tốc độ đốt nóng, thời gian nung, sẽ ngày càng gần tới lượng cân bằng với pha rắn.

Trong điều kiện chất lỏng thấm ướt tốt nó sẽ tạo ra các cầu nối giữa các hạt rắn – Nodoid (xem hình 22). Việc tạo ra nodoid sẽ dẫn tới lực kéo giữa các hạt nếu các hạt này chuyển động được.



Hình 22. Sơ đồ kết khối hạt cầu rắn có pha lỏng

Lực này xác định theo:

$$F = \pi\sigma R \sin \varphi \left[R \sin \varphi \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + 2 \sin(\varphi + \theta) \right]$$

φ – Góc lõng, tùy theo lượng chất lỏng và sẽ tăng nếu tăng nodoid.

σ – Sức căng bề mặt ở ranh giới lỏng – khí

R – Bán kính hạt rắn (cầu)

θ – Góc thấm ướt

$R_1 R_2$ – Bán kính cong của chất lỏng

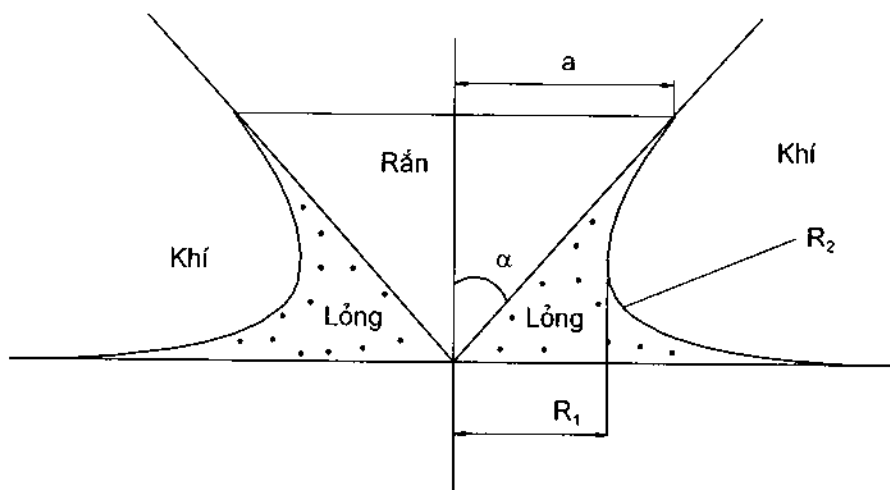
Lực kéo giữa các hạt phụ thuộc vào nhiều nhân tố. Với hàm lượng pha lỏng cố định, nếu $\theta = 0$ thì lực kéo đạt giá trị cực đại. Nếu θ tăng thì lực kéo giảm nhanh và đạt tới giá trị bằng 0 khi $\theta < 90^\circ$. Từ lúc đó lực sẽ thay đổi dấu nghĩa là có lực đẩy hạt cầu ra xa.

Lực kéo không chỉ phụ thuộc riêng vào θ mà còn vào lượng pha lỏng với góc lõng φ . Trong điều kiện θ như nhau, nếu tăng φ thì lực kéo sẽ giảm. khi $\theta + \varphi/2 < 90^\circ$ thì sẽ có lực kéo, nếu tổng góc $> 90^\circ$ thì sẽ có lực đẩy.

Tăng bán kính hạt R và sức căng bề mặt của pha lỏng thì lực kéo tăng lên như trong công thức trên. Như vậy tính chất pha lỏng có ý nghĩa quyết định đối với lực kéo các hạt. Đồng thời khi θ và σ đã cho thì lượng pha lỏng

có vai trò quan trọng và được chứng minh bằng tính toán và thực nghiệm. Nếu tăng lượng pha lỏng khi thấm ướt hoàn toàn bề mặt hạt cầu thì lực kéo sẽ giảm đi. Lực này đạt cực đại chỉ khi có một lượng pha lỏng rất nhỏ.

Trong thực tế, phổ biến hơn cả là sự có mặt của các hạt không phải ở dạng cầu, mà chúng ở dạng khối, tấm phẳng... Sự tiếp xúc giữa chúng có dạng mặt phẳng tiếp cận với cạnh của khối tháp và ta coi như là sự tiếp xúc giữa hình côn với mặt phẳng (xem hình 23).



Hình 23. Sơ đồ tiếp xúc giữa mặt phẳng và cạnh dạng côn

Trong trường hợp này lực kéo các hạt lại gần nhau xác định bằng phương trình:

$$F = \pi a \sigma \left[a \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) + 2 \cos \alpha \right]$$

a – Bán kính vòng thấm ướt của chất lỏng

$\alpha = 1/2$ góc của côn

Từ công thức trên ta thấy rằng lực kéo tăng lên nếu tăng góc α và tăng lượng pha lỏng vì tăng R_1 , kết luận này phù hợp với thực nghiệm và lý thuyết.

Ý nghĩa của lượng pha lỏng đối với đại lượng kéo ở chỗ các cầu nối bắt đầu biến mất do các lỗ ngấm đầy chất lỏng và lực kéo này sẽ giảm đến 0 khi chất lỏng ngấm đầy hoàn toàn các lỗ. Vì vậy trong trường hợp tiếp xúc

côn – mặt phẳng, nếu tăng lượng pha lỏng thì lúc đầu lực kéo tăng lên, nhưng sau đó lực kéo giảm nếu tiếp tục tăng lượng pha lỏng.

Lực kéo có tác dụng to lớn đến kết khối có pha lỏng tuy nhiên không phải chỉ do bản thân pha lỏng gây nên. Trong viên mộc các hạt được ép chặt vào nhau bởi lực ép lúc tạo hình, vì vậy thực tế của quá trình co đối với các tổ hợp hạt được ép sơ bộ đó là có khả năng khi có điều kiện để phân bố chúng lại trong thể tích và tập trung pha lỏng ở các lỗ.

Trong vật liệu gốm, vật liệu chịu lửa là hệ đa cấu tử, đến nhiệt độ nào đó sẽ tạo ra pha lỏng, thành phần pha lỏng này ngày càng giàu cấu tử chính nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, do đó lượng pha lỏng tăng lên. Sự xuất hiện pha lỏng này dẫn tới việc tạo ra ở chỗ tiếp xúc hạt màng pha lỏng do đó tạo ra lực kéo giữa các hạt.

Sự có mặt pha lỏng sẽ có điều kiện để hoà tan pha rắn trong chúng và kết tinh pha rắn từ chúng. Các tinh thể phân tán cao (mịn) nhiều khuyết tật ở mạng tinh thể các hạt bị nén nhiều (ứng suất nén) sẽ có độ hoà tan lớn trong pha lỏng. Do đó pha lỏng có khả năng chuyển vận pha rắn nếu nó thấm ướt tốt pha rắn và pha rắn có thể tách ra khỏi pha lỏng trên thành lỗ xốp.

Quá trình kết khối nếu có pha lỏng sẽ tiến hành 3 giai đoạn:

Giai đoạn đầu là phân bố lại các hạt, khi tạo ra pha lỏng đầu tiên, lực mao quản xuất hiện có khuynh hướng phân bố lại các hạt để chúng có mật độ sắp xếp cao nhất và bề mặt lỗ nhỏ nhất. Tuy nhiên không thể đảm bảo sít đặc hoàn toàn nếu các hạt có dạng cầu và lượng pha lỏng ít. Giai đoạn đầu của nó ứng với sự chảy nhớt và động học tính theo phương trình:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \approx \tau^{1+y}$$

$1 + y > 1$ vì khi phát triển của phương trình kích thước lỗ giảm đi và lực tác dụng tăng lên, đồng thời sức cản của sự phân bố hạt sẽ tăng lên so với thời gian ban đầu.

Mức độ sít đặc đạt được trong giai đoạn thứ nhất này phụ thuộc vào lượng pha lỏng. Để sít đặc hoàn toàn theo cơ cấu này thì lượng pha lỏng phải có khoảng 35% thể tích.

Quá trình sít đặc thứ hai là quá trình hoà tan và kết tủa. Sau khi phân bố hạt lại, các hạt được tách riêng bởi màng mỏng chất lỏng và màng đó quyết định lực kéo giữa các hạt. Do tăng áp lực mà tăng độ hoạt tính của các hạt rắn tách ra ở thành lỗ, quá trình ấy tương tự quá trình hàn và làm chúng lớn lên.

Tác dụng kết khối càng tăng lên nếu thành phần pha lỏng nằm trong khoảng kết tinh đầu tiên của pha này trong hệ ứng với thành phần vật liệu kết khối. Trong trường hợp này pha lỏng chứa một lượng khá lớn nhóm silôtakci tương ứng với cấu trúc pha rắn được tách ra từ lỏng.

Tốc độ ban đầu của quá trình kết đặc trong cơ cấu hoà tan – kết tủa có thể xác định bằng tốc độ khuếch tán vật liệu ở zôn tiếp xúc, hoặc tốc độ phản ứng ở ranh giới pha.

Như đã biết nồng độ bão hoà của vật chất trong chất lỏng trên bề mặt lõi bao giờ cũng lớn hơn nồng độ bão hoà của vật chất đó tại bề mặt lõm. Chính vì vậy vật chất sẽ khuếch tán trong chất lỏng từ bề mặt lõi tới bề mặt lõm tức khe giữa hai vật thể dưới tác dụng của gradient nồng độ. Tại đó vật chất lại trở nên quá bão hoà và kết tủa, chính vì vậy mà lỗ hay khe được hàn lại, được đẩy lên. Nếu trong pha lỏng có hai cấu tử A và B cùng hoà tan, trên bề mặt A có nồng độ A cao, trên bề mặt B có nồng độ B cao. Trong trường hợp này dòng khuếch tán sẽ đi từ A sang B và ngược lại. Tốc độ khuếch tán của A và B có thể không giống nhau, điều đó còn phụ thuộc vào bản chất của chúng cũng như tốc độ hoà tan của chúng trong pha lỏng. Nếu coi dòng khuếch tán A mạnh sang B, gần mặt B có mặt cả B và A. Cuối cùng cả B và A khuếch tán vào chỗ lõm, tại đó nồng độ B và A trở nên quá bão hoà và chúng sẽ kết tủa hợp chất AB. Như vậy trong pha lỏng có phản ứng hoá học giữa A và B và tạo ra hợp chất AB tại chỗ lõm, hẹp, mao quản, v.v... Khi A và B khuếch tán vào chỗ lõm, trên bề mặt A và B nồng độ A và B lại hạ thấp và A cũng như B lại tiếp tục hoà tan. Quá trình khuếch tán này phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ, bản chất các cấu tử, bản chất cũng như tính chất pha lỏng. Như vậy khi có mặt pha lỏng, ngoài những tác dụng đã nêu ở phần trên chúng còn có tác dụng vận chuyển vật chất để hàn các lỗ xộp, góc ngách bằng hiện tượng kết tủa. Mặt khác, nó còn giúp cho phản ứng hoá học được thực hiện và cũng kết tủa sản phẩm phản ứng tại chỗ lõm, khe của các hạt vật liệu. Nhờ hiện tượng đó các khe được hàn lại bằng các sản phẩm kết tủa. Pha lỏng dần dần giảm bề mặt tiếp xúc với pha rắn nên cũng dần dần tròn lại, điều đó cũng phù hợp với khuynh hướng giảm năng lượng bề mặt của chúng. Mặt khác hạt dạng côn tiếp xúc với pha rắn thì đầu côn bị ép mạnh nhất nên dễ tan nhất trong pha lỏng cũng như do khuynh hướng giảm bề mặt tiếp xúc giữa pha rắn và lỏng nên đầu côn bị vê tròn lại nhanh hơn. Thực tế

quan sát dưới kính hiển vi chúng ta sẽ thấy các hạt đều bị mất tính sắc cạnh mà bị tròn lại.

Đối với hạt dạng cầu, động học kết khối theo định luật khuếch tán xác định theo:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{6m\delta DC\sigma V_0}{nRT} \right)^{1/3} \cdot r^{-4/3} \cdot \tau$$

Trong đó:

m, n – Hằng số

δ – Chiều dày màng lỏng giữa các hạt

D – Hệ số khuếch tán trong lỏng

C – Độ hoà tan pha rắn trong lỏng

σ – Sức căng bề mặt của lỏng

V_0 – Thể tích phân tử của chất rắn hoà tan

r – Đường kính ban đầu của hạt cầu

τ – Thời gian

Từ phương trình trên thấy rằng nếu tăng D (hệ số k trong C (độ tan) và giảm kích thước hạt (r) thì kết khối sẽ tăng cường.

Cũng trong trường hợp ấy sự phụ thuộc phương trình vào tốc độ phản ứng ở ranh giới pha có thể căn cứ theo phương trình động học:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{6m\delta C\sigma V_0}{nRT} \right)^{1/2} \cdot r^{-1} \tau^{1/2}$$

Trong đó:

m, n – Hằng số

(thông số còn lại như trên)

Giai đoạn thứ 3 là giai đoạn kết thúc kết khối, ở đây pha rắn kết tinh tập hợp với sự tăng sít đặc rất mạnh. Nguyên nhân chính là trong phương trình kết khối, một số phần của hạt có thể định hướng để năng lượng bề mặt của chúng nhỏ hơn so với ở ranh giới rắn – lỏng do đó pha lỏng không thể thấm vào khe giữa các hạt này, đặc biệt khi nó thấm ướt kém. Trong giai

đoạn này pha khí nằm trong lỗ kín, sự không hoàn thiện và các kẽ nứt ở ranh giới hạt có ý nghĩa rất lớn.

Những phương trình động học trên phản ánh các qui trình kết khối, ở giai đoạn đầu tốc độ kết khối tỷ lệ nghịch với kích thước hạt, giai đoạn hai tỷ lệ với kích thước hạt mũ 4/3.

Thực nghiệm đã chỉ ra rằng để kết khối nhanh, thì pha lỏng cần phải có một lượng đủ để pha rắn hoà tan trong lỏng và thẩm ướt hoàn toàn pha rắn. Với hàm lượng pha lỏng 35% việc sít đặc hoàn toàn có thể thực hiện ngay ở giai đoạn đầu. Trong cơ cấu hoà tan – kết tủa thì sít đặc hoàn toàn có thể đạt được khi hàm lượng thể tích pha lỏng không nhỏ hơn 28%.

Trong kết khối có pha lỏng nếu tăng áp lực nén một thì quá trình sít đặc lúc đầu tăng, nếu tăng áp lực nữa thì sít đặc giảm.

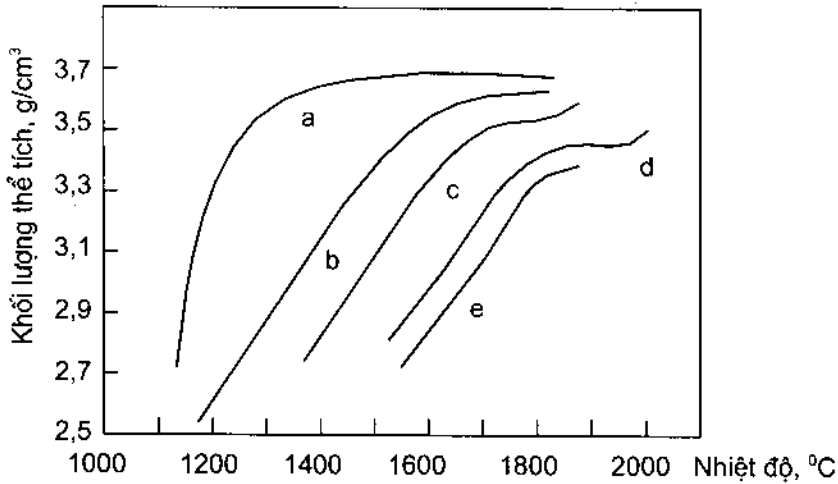
Trong giai đoạn tái kết tinh để các hạt có thể bắt đầu lớn dần thì mật độ của gốm phải đạt đến giá trị tối thiểu. Khi mật độ đạt giá trị cực đại ở nhiệt độ cho, việc lớn các hạt vẫn tiếp tục, và vẫn tiến hành khi sít đặc hoàn toàn. Quá trình lớn các hạt ở đây tương tự như ở quá trình lớn các hạt khi kết khối không có pha lỏng.

3. Kết khối dưới áp lực

Khác với quá trình kết khối thông thường, ở đây sản phẩm nung luôn luôn chịu áp lực nén từ bên ngoài. Vật liệu tinh thể ở nhiệt độ cao nằm trong trạng thái biến dạng dẻo, vì thế dưới áp lực các hạt tinh thể được liên kết với nhau và tiến hành kết khối. Ngoài ra vai trò khuếch tán cũng chiếm vị trí nhất định trong quá trình kết khối.

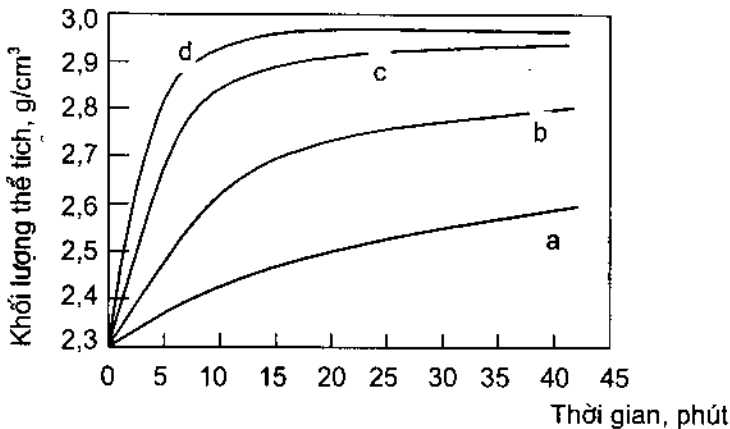
Hiện nay cơ cấu kết khối dưới áp lực còn chưa thật rõ ràng. Một số cho rằng ở đây vai trò khuếch tán chiếm địa vị chủ yếu, số khác cho rằng cơ cấu chủ yếu là chảy dẻo dưới áp lực. Ngày nay cơ cấu chảy dẻo chiếm ưu thế hơn và rõ ràng nhất đối với bột kim loại. Chính vì vậy phương pháp này được sử dụng rộng rãi đối với sản phẩm kim loại – gốm (cermet). Tuy nhiên phương pháp này cũng ứng dụng cho các sản phẩm đi từ oxyt, nitride (nitrua), carbide (cacbua) để có mật độ sản phẩm gần đạt mật độ lý thuyết. Cơ sở lý thuyết và kết khối dưới áp lực được nêu lên khá nhiều trong các tài liệu do những tác giả nổi tiếng. Ở đây chỉ nêu một số vấn đề cơ bản.

Mật độ sản phẩm khi kết khối dưới áp lực phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ, độ hoạt tính của nguyên liệu, kích thước hạt nguyên liệu, áp lực nén, thời gian kết khối. Sự phụ thuộc này có thể quan sát trong các hình vẽ 24 và 25.



Hình 24. Đặc tính ép nhiệt MgO.

- a) MgO hoạt tính b) Nung đỏ ở 1600°C c) Nung đỏ già ở 1600°C
 d) Như mẫu c nhưng nung đỏ lần nữa e) MgCO₃



Hình 25. Đường cong ép nhiệt BeO trong lò ống graphit

- a) Kết khối thường ở 1600°C b) Kết khối thường ở 1800°C
 c) Ép nhiệt ở 1600°C; 140 kg/cm² d) Ép nhiệt ở 1800°C; 140 kg/cm²

Qua hình 23, 24 ta thấy rõ nếu nhiệt độ tăng, độ hoạt tính nguyên liệu ban đầu lớn, kích thước càng nhỏ, áp lực nén càng cao thì mật độ sản phẩm thu được càng lớn.

Từ lý thuyết và thực nghiệm thực tế quá trình kết khối dưới áp lực có thể rút ra kết luận sau:

1. Áp lực không cần lớn lắm, tùy theo nhiệt độ kết khối mà áp lực dao động trong khoảng vài chục đến vài trăm kg/cm^2 .

2. Có thể đạt tới mật độ cực đại 0,99 – 0,995 so với mật độ lý thuyết trong thời gian rất ngắn (vài chục phút). Đó là điều mà phương pháp kết khối thông thường không đạt được.

3. Có khả năng kết khối được những vật liệu mà phương pháp thông thường không kết khối được. Ví dụ sản phẩm từ nitride, boride.

4. Hạ nhiệt độ kết khối đến $200 - 300^\circ\text{C}$ so với phương pháp thông thường.

Tất nhiên phương pháp kết khối dưới áp lực phức tạp và đắt hơn. Lý do chính là khuôn nén bị bào mòn nhanh ở nhiệt độ cao. Hiện nay hay dùng khuôn graphit, chúng có đặc điểm là cường độ khuôn tăng theo nhiệt độ đến 2500°C . Ngoài ra graphit lại dẫn điện tốt cho đến khuôn graphit lại là vật liệu toả nhiệt trong lò khi ép.

4. Kết khối phản ứng

Cơ sở của phương pháp này là kết hợp quá trình nung luyện với quá trình tổng hợp ra hợp chất cần thiết kèm theo kết khối sản phẩm. Quá trình tổng hợp này được tiến hành ở nhiệt độ cao giữa nguyên liệu ban đầu trong mẫu nén với pha khí của môi trường. Nhờ phản ứng hoá học các hợp chất mới được tạo thành và lấp dần lỗ xốp của mẫu.

Kết khối phản ứng thể hiện rõ nhất đối với phối liệu có chứa Si. Khi nung trong môi trường nitơ sẽ có phản ứng sau: $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$, nitride silic lấp kín các lỗ rỗng và tăng mật độ sản phẩm. Nếu sản phẩm có kích thước càng lớn, càng dày, nitơ càng khó thấm sâu vào trong lòng để thực hiện phản ứng.

Để sản xuất sản phẩm từ SiC có mật độ gần giống mật độ lý thuyết, người ta dùng phối liệu $\text{SiC} + \text{C}$ nung trong môi trường hơi kim loại Si. Ở nhiệt độ cao trên 1500°C hơi Si sẽ tác dụng với C để thành SiC kèm theo tăng thể tích. Nhờ phản ứng đó mà sản phẩm đặc chắc với độ xốp gần bằng không.

Kết khối phản ứng chủ yếu ứng dụng cho sản phẩm từ SiC và các hợp chất không có oxy thuộc họ Carbide, Nitride và Boride vì kết khối thông thường của những sản phẩm này rất kém do độ khuếch tán yếu. Bằng phương pháp kết khối phản ứng mật độ có thể đạt tới trên 95 – 98% mật độ lý thuyết.

CHƯƠNG IV

VẬT LIỆU CHỊU LỬA DINAT

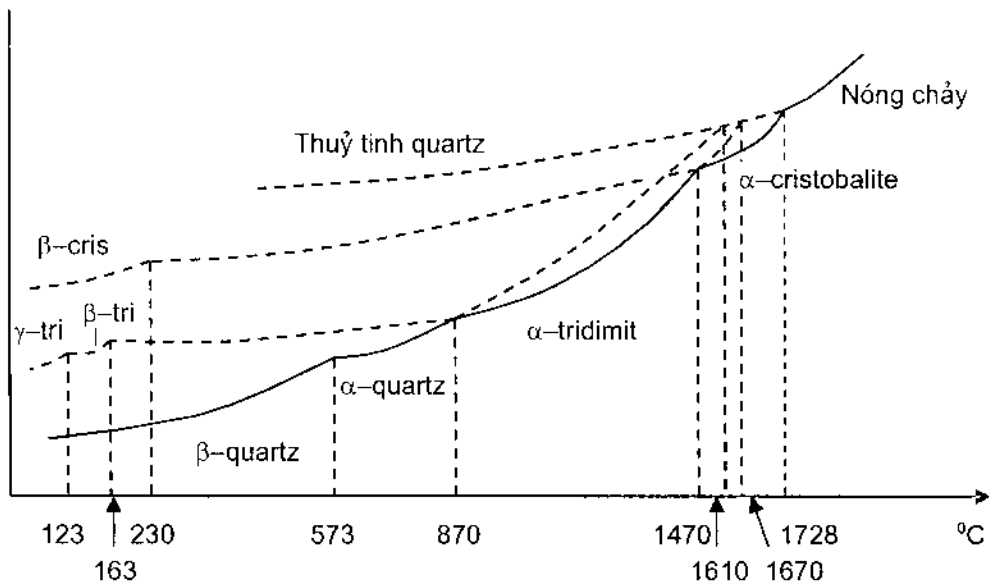
Dinat là vật liệu chịu lửa chứa trên 93% SiO_2 được sản xuất từ nguyên liệu quartzite với chất liên kết vôi hoặc chất liên kết khác và được nung ở nhiệt độ để biến đổi đa hình của quartz thành tridimite và cristobalite.

Thuật ngữ dinat đã dùng rất lâu tại nước ta và nhiều nước khác. Hiện nay nước ta đang chuẩn hoá thuật ngữ nên trong chương này vẫn dùng từ dinat quen thuộc. Song có thể hiểu theo tiếng Anh là silica và tiếng Pháp là silice.

I. CƠ SỞ HOÁ LÝ

1. Các dạng thù hình của SiO_2

SiO_2 có rất nhiều dạng thù hình về tinh thể và biến đổi dạng thù hình lại rất phức tạp và phức tạp nhất trong tất cả các hệ một cấu tử. Đối với vật liệu chịu lửa dinat, nhiệm vụ công nghệ phải thực hiện làm sao để sản phẩm chứa tridimite nhiều nhất vì nó là dạng ổn định nhất của SiO_2 như trong hình 1 giản đồ pha 1 cấu tử của SiO_2 .



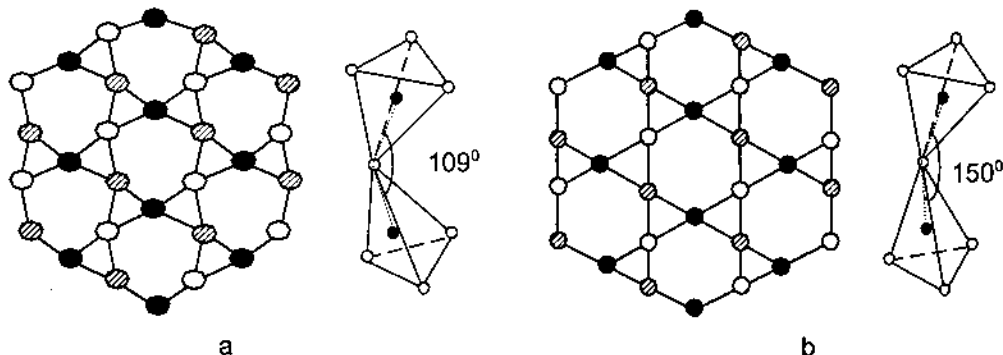
Hình 1. Giản đồ pha hệ một cấu tử SiO_2

1.1. Quartz

Quartz có hai dạng thù hình, đó là dạng β và α . Theo các tài liệu của Nga và một số nước khác thì α tồn tại ở nhiệt độ cao, β tồn tại ở nhiệt độ thấp. Các tài liệu của Anh, Mỹ, Nhật và Pháp thì ký hiệu ngược lại, α là dạng ổn định ở nhiệt độ thấp và β, γ – là dạng ổn định ở nhiệt độ cao.

β -quartz (low temperature type quartz) là dạng thù hình bền vững ở nhiệt độ thường và rất phổ biến trong thiên nhiên. Khi nung nóng đến 573°C nó sẽ chuyển hoá thành α -quartz (high temperature type quartz) kèm theo giãn nở; α -quartz và β -quartz đều kết tinh trong hệ lục phương. Đối với dạng α , các tứ diện $[\text{SiO}_4]$ tạo thành dãy xoắn với góc Si–O–Si bằng 109° ; β -quartz thể hiện tính dị hướng rất rõ. Độ rắn của quartz bằng 7 theo thang Mohs, do đó nó là vật liệu mài khá tốt.

α -quartz lại hơi khác, các tứ diện sắp xếp đều đặn. Góc Si–O–Si bằng 150° . Cấu tạo của mạng α -quartz và β -quartz biểu thị trong hình 2. Chính vì vậy mà α -quartz có mật độ bằng $2,655 \text{ g/cm}^3$. Trong khi đó dạng β -quartz có mật độ thấp hơn và bằng $2,520 \text{ g/cm}^3$.



Hình 2. Bố trí nguyên tử Si trên mặt (001) của

a – β -quartz (nhiệt độ thấp)

b – α -quartz (nhiệt độ cao)

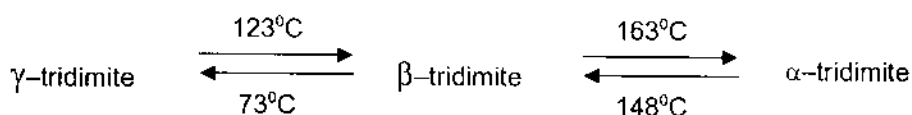
α -quartz chỉ tồn tại trong phạm vi $573 - 870^{\circ}\text{C}$. Ở 870°C , hạt α -quartz có kích thước nào đó và phải có mặt chất khoáng hoá mạnh thì nó chuyển chậm dần thành α -tridimite. Trong thực tế sản xuất gạch chịu lửa dinat đều dùng chất khoáng hoá và α -quartz ở điều kiện nghiền mịn nó sẽ chuyển thành α -tridimite qua pha trung gian là metacristobalite ở $1200 - 1470^{\circ}\text{C}$

nhưng mạnh ở nhiệt độ trên 1300°C. Dạng tridimite là dạng ổn định nhất mà ta muốn có trong gạch dinat. Nếu không có phụ gia nóng chảy với vai trò chất khoáng hoá thì metacristobalite sẽ chuyển thành α -cristobalite.

Khi nung nóng rất nhanh đến hơn 1600°C quartz sẽ nóng chảy, sự biến đổi qua các dạng rất nhanh và ta có được chất nóng chảy có độ nhớt rất cao.

1.2. Tridimite

Tridimite có 3 dạng thù hình tồn tại từ nhiệt độ thấp đến cao là γ , β và α . Dạng γ và β kết tinh trong hệ lục phương còn α kết tinh trong hệ trực thoi. Về dạng của tridimite có nhiều tài liệu đưa ra khác nhau. Tài liệu Nhật cho rằng có 3 dạng α , β_1 và β_2 . Tài liệu Nga lại nêu dạng β có 3 loại khác nhau. Cứ tạm thời công nhận tridimite có 3 dạng như trên và sự chuyển hoá của chúng như sau:



α (hay β_2)-tridimite không gặp chúng trong thiên nhiên vì phạm vi tồn tại của nó trong khoảng 870 – 1470°C. Cấu trúc của tridimite là những tứ diện $[\text{SiO}_4]$ nối với nhau bởi đỉnh của chúng trong dạng liên kết không gian. Góc Si-O-Si bằng 180° song của loại α và β khác một chút đối với γ về trật tự trong mạng. Khi chuyển hoá giữa các dạng thì có kèm theo thay đổi thể tích như cho trong bảng 1 và biến đổi khối lượng riêng cho trong bảng 2.

Bảng 1. Biến đổi pha của SiO_2 và biến đổi kích thước

Nhiệt độ °C	Biến đổi pha	Biến đổi dài %	Biến đổi thể tích, %
117 – 163	$\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$ -tridimite	+ 0,17	+ 0,50
200 – 210	$\beta \leftrightarrow \alpha$ -cristobalite	+ 1,00	+ 2,00 – 2,80
573	$\beta \leftrightarrow \alpha$ -quartz	+ 0,26 – 0,45	+ 0,86 – 1,30
870	α -quartz \rightarrow α -tridimite	+ 5,55	+ 14,4
1250	α -quartz \rightarrow α -cristobalite	+ 6,60	Gần + 17,4
1470	α -tridimite \rightarrow α -cristobalite	+ 1,05	—
1670	α -tridimite \rightarrow chảy	+ 1,05	—
1713	α -cristobalite \rightarrow chảy	—	Gần + 0,1

Bảng 2. Dạng thù hình của SiO₂

Pha tinh thể	Hệ tinh thể	Trị số mạng			Tỷ trọng
		a	b	c	
β- quartz	Tam phương	0,4916	–	0,54054	2,65
α - quartz	Lục phương	0,501	–	0,547	2,49
β- cristobalite	Tứ phương	0,4978	–	0,6948	2,33
α - cristobalite	Lập phương	0,71315	–	–	2,21
γ - tridimite	Trục thoi	1,73	1,00	0,81	2,26
β - tridimite	Lục phương	–	–	–	–
α- tridimite	Lục phương	0,5502	–	0,827	2,27
Silica W	Trục thoi	0,472	0,516	0,836	1,96 – 1,98
Keatite	Tứ phương	0,746	–	0,861	2,50
Coesite	Một phương xiên	–	–	–	2,87 – 3,01
Stishovite	Tứ phương	0,4118	–	0,2665	4,28 – 4,35

Theo tài liệu Hoá lý của Nga thì khối lượng riêng của 3 dạng như sau:

γ - tridimite 2,31 g/cm³ (dạng nhiệt độ thấp)

β - tridimite 2,30 g/cm³ (dạng nhiệt độ vừa)

α - tridimite 2,23 g/cm³ (dạng nhiệt độ cao)

Khi nâng nhiệt độ lên quá 1470⁰C thì α-tridimite chuyển chậm sang dạng α-cristobalite. Nếu nung rất nhanh đến nhiệt độ trên 1670 ± 10⁰C thì tridimite chuyển thành thủy tinh nóng chảy. Trong thiên nhiên người ta có gặp tridimite ở phun xuất thạch với kích thước không quá 3 – 4 mm. Trong vật liệu chịu lửa dinat (nhân tạo) hàm lượng tridimite chiếm tới 50 – 70%.

1.3. Cristobalite

Cristobalite có 2 dạng thù hình đó là β-cristobalite tồn tại ở nhiệt độ thấp và α-cristobalite tồn tại ở nhiệt độ cao. Sự chuyển hoá của 2 dạng này như sau: Thông thường khi làm nguội xuống dưới 230⁰C (tài liệu Nhật 200 – 210⁰C) dạng α-cristobalite chuyển thành β-cristobalite. Song nếu có mặt tạp chất, đặc biệt là TiO₂ nhiệt độ biến đổi này có thể hạ thấp xuống 130⁰C.

α -cristobalite kết tinh trong hệ lập phương với tính đẳng hướng rất rõ ràng. Cấu trúc của chúng hơi khác dạng β -cristobalite. Mật độ của chúng cũng khác nhau. α -cristobalite $2,22 \text{ g/cm}^3$ (nhiệt độ cao)

β -cristobalite $2,34 \text{ g/cm}^3$ (nhiệt độ thấp)

Do sự khác nhau rất lớn về mật độ cho nên biến đổi thể tích của chúng rất lớn. Đây là lý do tại sao người ta không muốn có nhiều cristobalite trong dinat vì chúng dễ gây nên vỡ nứt sản phẩm khi làm nguội hay nâng nhiệt độ.

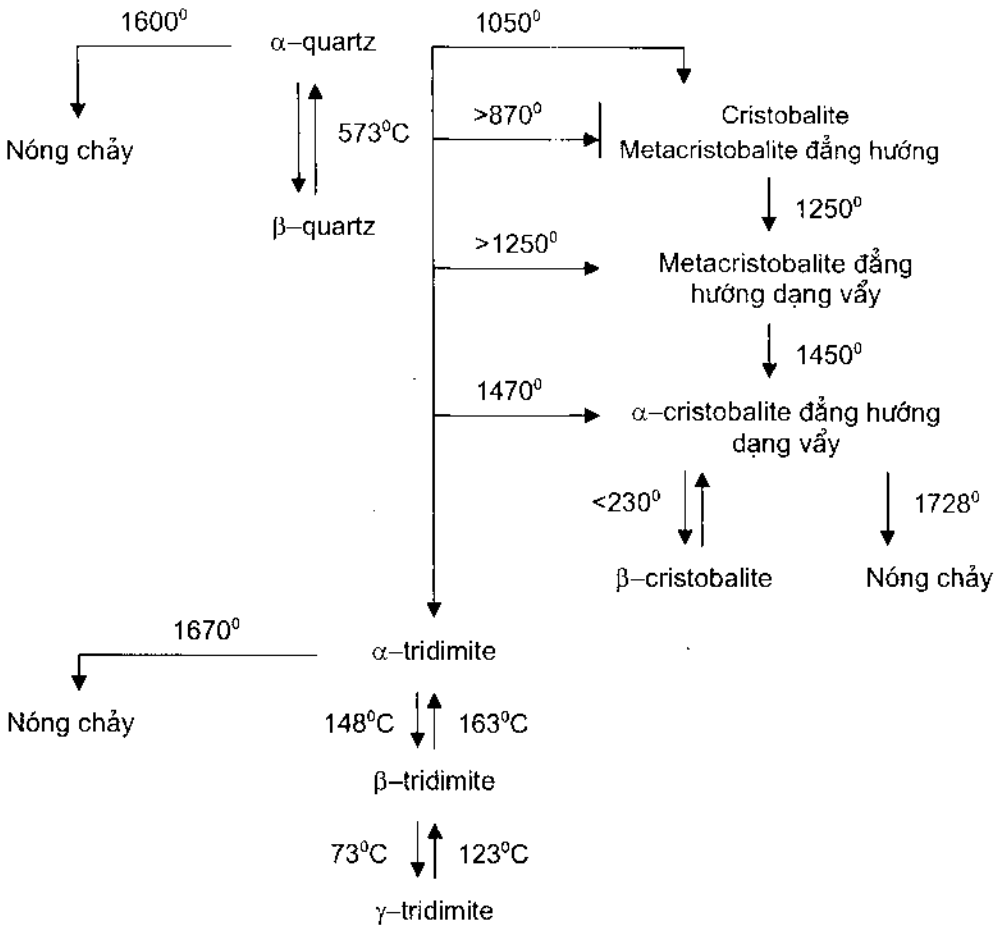
α -cristobalite được tạo thành do sự chuyển hoá chậm chạp của α -quartz (dạng nhiệt độ cao) ở khoảng 1000°C nếu không có chất nóng chảy. Nó cũng được tạo thành do sự chuyển hoá chậm dần từ α -tridimite khi nhiệt độ trên 1470°C . α -cristobalite sẽ ổn định đến 1728°C và từ 1728°C nó chuyển thành thủy tinh hầu như không kèm theo biến đổi thể tích nào. Độ nhớt của thủy tinh này rất lớn thậm chí ngay ở 2000°C .

Sự biến đổi thể tích của các dạng SiO_2 cho trong bảng 1 là theo tài liệu của Nhật và trong bảng 3 là theo tài liệu của Nga. Qua đây chúng ta cũng thấy các số liệu đưa ra cũng khác nhau song điều này cùng chung quan điểm rằng có sự thay đổi thể tích.

Bảng 3. Dạng thù hình của SiO_2 và nhiệt độ chuyển hoá

Dạng thù hình	Nhiệt độ chuyển hoá ($^\circ\text{C}$)	Biến đổi thể tích (%)	Dạng thù hình	Nhiệt độ chuyển hoá ($^\circ\text{C}$)	Biến đổi thể tích (%)
β -quartz \rightarrow α -quartz	573	+ 0,82	α - quartz \rightarrow Thủy tinh	1728	+ 15,5
γ -tridimite \rightarrow β -tridimite	95 – 140	+ 0,20	α -cristobalite \rightarrow γ -tridimite	>1000	+ 0,60
β -cristobalite \rightarrow α -cristobalite	270	+ 3,7	α -tridimite \rightarrow α -cristobalite	1470	- 0,6
β -tridimite \rightarrow α -tridimite	130 – 190	+ 0,2	Thủy tinh \rightarrow α -cristobalite	1000	- 0,9
α - quartz \rightarrow α -cristobalite	1050	+ 15,4			

Nếu chỉ căn cứ vào sự biến đổi đơn giản của các dạng thù hình dưới áp suất thường của SiO_2 ta có thể viết theo sơ đồ hình 3.



Hình 3. Sơ đồ chuyển hoá của SiO_2

1.4. Dạng thù hình khác

– **Silica W** – có cấu trúc dạng sợi, nó nóng chảy ở 1420°C nhưng chưa kịp nóng chảy nó chuyển sang cristobalite. Mật độ của silica W bằng $1,97 \text{ g/cm}^3$.

– **Keatite** – kết tinh trong hệ tứ phương, mật độ $2,50 \text{ g/cm}^3$. Do nó được tạo thành ở áp suất cao nên ở áp suất thường nó chuyển thành cristobalite.

– **Coesite** – dưới áp suất 27 – 30 Kbar và nhiệt độ 500 – 800°C ta thu được coesite kết tinh trong hệ lục phương, mật độ 3,01 g/cm³, nhiệt độ nóng chảy khoảng 1700°C. Coesite được tìm thấy ở nơi thiên thạch lớn rơi xuống trái đất hoặc trong hố nổ bom nguyên tử.

– **Stishovite** – cũng thu được ở 1200 – 1400°C dưới áp suất 100 – 160 Kbar. Mật độ của chúng đạt 4,35 g/cm³, đây là dạng thù hình nặng nhất của SiO₂. Trong thiên nhiên nó cũng được phát hiện cùng với coesite.

– **Melanoflogite** được tạo ra dưới 112°C, mật độ 1,99 g/cm³, ở áp suất 1 bar khi nung nóng đến 900°C chúng chuyển thành cristobalite.

– **Silica O** – được giả thiết tạo thành khi kết tinh SiO₂ vô định hình ở nhiệt độ trên 870°C.

Do có sự tồn tại thêm 6 dạng thù hình của SiO₂ nên sự chuyển hoá giữa chúng càng trở nên phức tạp.

1.5. Thủy tinh quartz

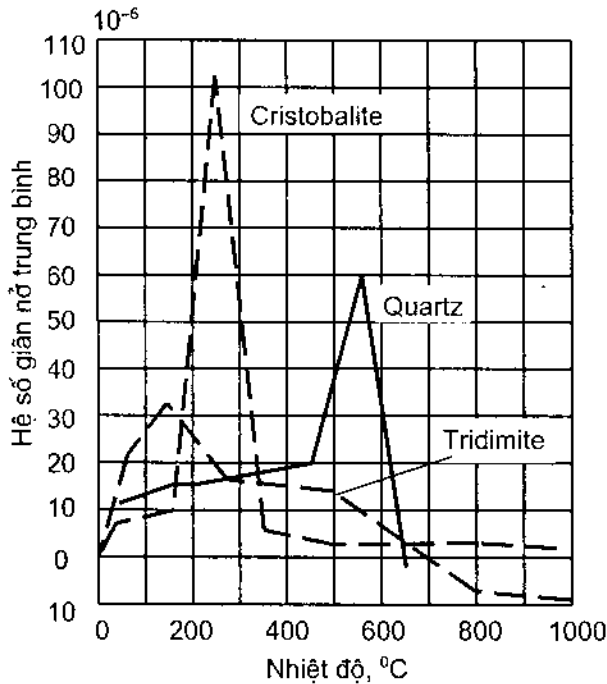
Thủy tinh quartz được hình thành bằng cách nóng chảy nhanh của quartz ở khoảng 1600°C, của tridimite ở 1670 ± 10°C và của cristobalite ở 1723°C. Độ nhớt của chất nóng chảy này rất cao, cao nhất là quartz nóng chảy sau đó là tridimite cuối cùng là cristobalite nóng chảy. Khi làm nguội nhanh chất nóng chảy này ta thu được thủy tinh quartz. Thủy tinh quartz có rất nhiều đặc tính quý giá như độ bền sốc nhiệt, độ chịu lửa, độ bền hoá, tính chất quang học v.v. Chính vì thế thủy tinh quartz được ứng dụng vô cùng rộng rãi trong rất nhiều ngành khoa học và công nghệ kể cả công nghệ vũ trụ.

Nổi bật nhất là hệ số giãn nở nhiệt rất thấp của thủy tinh quartz và trong khoảng 20 – 800°C chỉ là 0,52.10⁻⁶/°C. Giá trị này nhỏ hơn 20 lần so với thủy tinh xây dựng và 6 lần so với thủy tinh pyrex. Chính vì vậy mà độ bền sốc nhiệt của thủy tinh quartz rất cao, có thể nung đến đỏ rồi nhúng vào nước mà không vỡ.

Khi nung nóng lâu dài ở nhiệt độ trên 1100°C, đặc biệt ở 1200 – 1400°C từ trong thủy tinh quartz sẽ kết tinh cristobalite. Khi làm nguội chúng, chúng có thể bị vỡ do biến đổi đa hình của cristobalite ở nhiệt độ dưới 230°C. Vì vậy giới hạn sử dụng của thủy tinh quartz ở 1000 – 1100°C.

2. Quá trình hoá lý trong sản xuất dinat

SiO_2 trong sản phẩm dinat có thể ở những dạng tridimite, cristobalite, quartz và thủy tinh.



Hình 4. Giãn nở nhiệt của các dạng thù hình của SiO_2

Sự giãn nở các dạng thù hình của SiO_2 có thể quan sát ở hình vẽ 4. Qua đó ta thấy rằng tridimite là tinh thể bền vững và ổn định nhất. Vì vậy sản xuất sản phẩm dinat phải làm thế nào để tạo ra được nhiều tridimite nhất. Sự biến đổi từ quartz sang tridimite rất khó khăn, phải có mặt chất khoáng hoá thì sự biến đổi này mới nhanh được. Vì vậy người ta phải dùng đến chất khoáng hoá nhân tạo như các oxit CaO , MgO , MnO , BaO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 . Tùy điều kiện và yêu cầu nơi sử dụng mà người ta dùng những oxit tương ứng.

Vai trò của chất khoáng hoá chủ yếu tạo ra được chất nóng chảy ở nhiệt độ thấp. Chất nóng chảy này có độ nhớt nhỏ, thấm ướt tốt nhất là phải tan được cristobalite để tách ra được tinh thể tridimite bền vững hơn ngay

trong chất lỏng đó. Tinh thể tridimite tạo ra như một bộ xương vững chắc trong sản phẩm dinat xen kẽ giữa các tinh thể này là pha thủy tinh và một số pha tinh thể khác. Phổ biến rộng rãi nhất trong sản xuất dinat là chất khoáng hoá vôi, sắt đôi khi dùng mangan.

Vôi cho vào phối liệu dinat từ 2 – 4% và nung ở nhiệt độ 1450°C thì trong dinat từ nguyên liệu quartzite tinh thể sẽ có 60 – 65% tridimite, 20 – 30% cristobalite, 10 – 20% quartz và 8 – 15% thủy tinh và khoáng khác (theo phần trăm thể tích). Nếu dùng quartzite xi măng ta sẽ có tinh thể tridimite lớn đến 54%, mảnh tridimite 26% thủy tinh và các khoáng khác 20%.

Chất nóng chảy trong hệ CaO–SiO₂ ở 1436°C ứng với điểm otecti giữa γ tridimite – α CaO.SiO₂. Nhưng trong bản thân quartzite còn có tạp chất ví dụ có tạp chất Al₂O₃ thì trong hệ 3 cấu tử Al₂O₃–CaO–SiO₂ điểm otecti ứng với nhiệt độ 1170°C. Nếu trong dinat có 1,5% Al₂O₃ thì lượng CaO cần có để nhận được chất nóng chảy ở điểm otecti là 10,29%. Lượng pha lỏng này bằng lượng thủy tinh trong sản phẩm dinat sản xuất từ quartzite tinh thể. Vì vậy lượng Al₂O₃ không quá 1,5% trong quartzite. Nếu quá nhiều Al₂O₃ thì lượng pha lỏng nhiều làm giảm các tính chất của dinat khi làm việc ở nhiệt độ cao.

Ngoài vôi ra người ta còn dùng phụ gia khác, phụ gia này chỉ cần một lượng nhỏ cũng đủ để tăng mức chuyển hoá của quartz, đó là oxit sắt hai FeO.

Trong hệ CaO–FeO–SiO₂ điểm dễ nóng chảy nhất ở 1150°C ứng với 11,5% CaO, 45,5% FeO, 43% SiO₂ và tỷ lệ CaO/FeO = 1/ 3,965. Như vậy nếu đồng thời dùng CaO và FeO làm phụ gia khoáng hoá thì cấu tử chính là FeO, còn vôi chỉ là chất hỗ trợ. Tỷ lệ tốt nhất giữa CaO và FeO là 1/2 đến 1/4.

Chất khoáng hoá là oxit sắt thường cho vào phối liệu ở dạng vẩy sắt, xỉ nấu quặng, xỉ pyrit v.v. vì chứa nhiều FeO. Oxit sắt 3 không nên dùng do tạo điểm otecti cao hơn nhiều và tác dụng khoáng hoá kém hơn nhiều. Phụ gia này được nghiền nhỏ qua sàng 900 lỗ/cm². Lượng hỗn hợp vôi sắt cho vào phối liệu dinat dùng trong lò nấu thép khoảng 0,5 – 1,5%.

Phụ gia khoáng hoá tạo ra được chất lỏng ở nhiệt độ thấp, độ nhớt nhỏ, nhưng cần có độ thấm ướt tốt. Phụ gia sắt và mangan có tính thấm ướt tốt nhất cho nên các chất khoáng hoá có thể khuếch tán xâm nhập vào mạng lưới tinh thể của cristobalite và biến nó thành tridimite.

FeO là chất xúc tác cho phản ứng tạo thành cacbon nên ở tường lò cốc sẽ có hiện tượng tẩm than làm sản phẩm tã ra và phá hoại tường lò. Cho nên với dinat dùng xây lò cốc hoá người ta dùng MnO, tốt nhất dùng 2 – 3% CaO hoặc 2% hỗn hợp CaO và MnO với tỷ lệ 1:1 đến 1:2.

II. NGUYÊN LIỆU

1. Các dạng của quartzite

Trong các nguyên liệu chứa nhiều SiO₂, người ta hay dùng để sản xuất dinat là cát quartz, sa thạch quartz và quartzite.

Cát quartz là sản phẩm phân huỷ của quặng núi chứa quartz như đá hoa cương do tác dụng của khí quyển, gió, biến đổi nhiệt độ. Sự phân huỷ các quặng này cùng với dòng nước chứa đất kéo theo các hạt nhỏ nhẹ tới nơi thấp hơn, còn lại hạt lớn lắng lại gần chỗ phân huỷ tạo thành cát quartz đầu tiên.

Cát quartz qua nhiều thế kỷ được thấm ướt bằng nước có chứa các tạp chất rất mịn như đất sét, vôi, thạch cao, axit silicic Si(OH)₄. Các tạp chất này phân phối rất đều giữa các hạt, liên kết các hạt lại tạo thành quặng rắn hơn gọi là sa thạch. Tùy thuộc thành phần chất liên kết mà ta có sa thạch đất sét, sa thạch đá vôi, thạch cao hoặc axit silicic.

Sa thạch sét đặc gọi là quartzite. Các hạt quartz được liên kết bằng axit silicic vô định hình, axit này được tách ra từ dung dịch nước gọi là quartzite xi măng. Vật chất xi măng liên kết các tạp chất ở trên trong quartzite này chứa tới 30 – 75%. Phổ biến nhất trong thiên nhiên là quartzite tinh thể, chúng tạo thành trong thiên nhiên sớm hơn quartzite xi măng.

Trong quartzite xi măng có chứa các hạt quartz kích thước hình dạng khác nhau và hơi tròn. Chất xi măng có thể phân phối đều hoặc không đều giữa các hạt. Các hạt quartz không tiếp xúc với nhau được do bị bao bọc bằng một lớp xi măng xung quanh. Khác với quartzite xi măng, trong quartzite tinh thể các hạt quartz trực tiếp liên kết với nhau và chứa một lượng xi măng rất nhỏ, đều, liên kết chúng lại.

2. Tính chất kỹ thuật của quartzite

Các tính chất cơ bản đặc trưng cho chất lượng của quartzite là hình dạng bên ngoài, chỗ gãy, cấu trúc, thành phần hoá học, độ chịu lửa, độ hút nước, tính chất khi nung (tính tã, tốc độ chuyển hoá) và khả năng đập nghiền.

Đặc tính cấu trúc của quartzite xi măng là chứa các hạt quartz và bao quanh là xi măng. Quartzite có cấu tạo hạt nhỏ chuyển hoá nhanh hơn loại có cấu tạo hạt lớn. Sự có mặt các chất xi măng làm khả năng chuyển hoá của các hạt quartz tốt hơn, càng nhiều chất xi măng tốc độ chuyển hoá càng nhanh.

Quartzite tinh thể có cấu tạo là những hạt nhỏ, những hạt này liên kết với nhau bằng các răng của hạt, thông thường ít tã khi nung so với quartzite tinh thể có cấu tạo là những hạt tròn.

Một chỉ tiêu đánh giá chất lượng quartzite là tốc độ chuyển hoá của chúng. Thông thường trước khi nung, quartzite có khối lượng riêng gần $2,65 - 2,66 \text{ g/cm}^3$, sau khi nung do chuyển hoá thành các dạng tridimite và cristobalite nên khối lượng riêng giảm đi.

Tốc độ chuyển hoá khi nung của quartzite thông qua biến đổi khối lượng riêng của chúng, được chia làm 4 loại theo sự phân loại của G.V.Kukolev như sau:

Nhóm quartzite	Khối lượng riêng sau khi nung 24 giờ đến nhiệt độ 1460°C duy trì 1 giờ (g/cm^3)
Chuyển hoá rất chậm	Lớn hơn 2,5
Chuyển hoá chậm	2,45 – 2,5
Chuyển hoá trung bình	2,4 – 2,45
Chuyển hoá nhanh	Nhỏ hơn 2,4

Quartzite tinh thể thuộc loại chuyển hoá rất chậm còn quartzite xi măng tùy lượng xi măng và thành phần của nó có thể chậm, trung bình và nhanh. Quartzite chuyển hoá nhanh không thuận lợi trong sản xuất dinat. Vì vậy người ta dùng rộng rãi quartzite tinh thể trong sản xuất dinat, hơn nữa trữ lượng quartzite tinh thể lại nhiều. Quartzite tinh thể sau khi nung cho mật độ tốt, đạt yêu cầu, nhưng tốc độ chuyển hoá chậm. Quartzite tinh thể bị tã nhiều khi nung, nếu liên kết răng lược thì ít bị tã. Tuy nhiên nếu nghiền mịn và có chất khoáng hoá sẽ làm giảm hiện tượng tã đi rất nhiều và làm tăng tốc độ chuyển hoá. Nguyên liệu là quartzite tinh thể tốt, nghiền mịn đạt yêu cầu sẽ bền vững, không nứt nẻ khi nung như quaczit xi măng chuyển hoá nhanh.

Về thành phần hoá học, quartzite chủ yếu chứa một lượng SiO_2 rất cao, hàm lượng SiO_2 không nhỏ hơn 95%. Hàm lượng SiO_2 trong dinat sản xuất ra tùy thuộc hàm lượng SiO_2 ở nguyên liệu quartzite ban đầu (bảng 4).

Bảng 4. Hàm lượng SiO_2 trong dinat và quartzite

Hàm lượng SiO_2 trong dinat % không nhỏ hơn	Hàm lượng trong quartzite %	
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ không lớn hơn
95	97 – 98	1,2 – 1,3
94	96 – 96,5	1,5
93	95	1,5 – 2

Hàm lượng R_2O không được quá 0,2%, CaO không quá 1%, sản phẩm đặc biệt không quá 0,5 – 0,8%. Lượng Fe_2O_3 không lớn hơn 1%. Để sản xuất dinat dùng trong lò nấu thép, lượng Al_2O_3 không vượt quá 0,7 – 1%, còn đối với loại thường không quá 1,7%.

Ở Việt Nam cũng có nhiều quartzite có thể sản xuất dinat rất tốt như quartzite Đồn Vàng – Phú Thọ, quartzite Bản Thi. Quartzite Đồn Vàng là nguyên liệu chính để sản xuất dinat tại Công ty vật liệu chịu lửa Thái Nguyên. Hàm lượng SiO_2 của chúng dao động trong khoảng 97 – 98%, hàm lượng Al_2O_3 1,56 – 1,74%. Quartzite Bản Thi có hàm lượng SiO_2 đến 98,4% và hàm lượng Al_2O_3 chỉ có 0,97%. Ngoài ra quartzite còn tìm thấy ở nhiều địa phương ở nước ta đặc biệt là ở phía Bắc.

III. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT DINAT

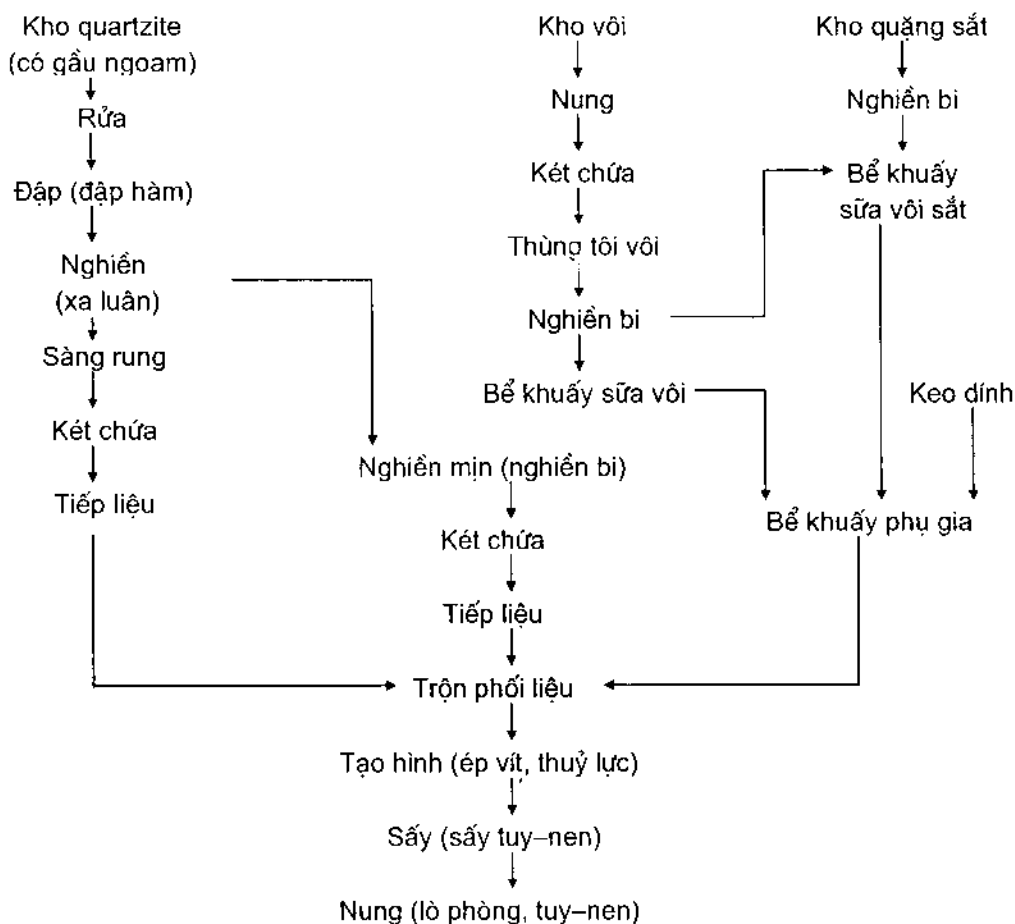
1. Sơ đồ công nghệ

Để sản xuất sản phẩm dinat người ta thực hiện theo sơ đồ nguyên tắc như trong hình 5. Quartzite nhập về nhà máy thường kích thước lớn đến 300 mm. Để sản phẩm đồng nhất và có tính chất xác định phải biến chúng thành hạt bằng cách đập rồi nghiền mịn. Độ mịn của chúng tùy theo quy định của dinat và tính chất của quartzite.

Để đập quartzite người ta thường dùng máy đập hàm ít khi dùng máy đập côn. Để giảm lượng bụi bay ra ngoài khi đập người ta làm ẩm quartzite

trước khi vào đập ở máy tiếp liệu. Sau khi đập, kích thước quartzite lớn nhất ~60 mm, hạt nhỏ hơn 10 mm khoảng 10 - 20%. Nếu độ cứng của quartzite tăng thì lượng hạt nhỏ giảm đi.

Sơ đồ sản xuất dinat



Hình 5. Sơ đồ sản xuất gạch chịu lửa dinat

Quartzite sau khi đập nhỏ được tiếp tục đưa sang máy nghiền nhỏ như máy nghiền quả lăn (xa luân). Mâm của máy này đường kính đến 3 - 3,5 mét, khối lượng quả lăn đến 7 tấn, năng suất của nó tùy theo độ mịn và tính chất cơ học của quartzite dao động trong khoảng 6 - 10 tấn/giờ. Quartzite sau khi nghiền nhỏ được lọt qua các tấm có lỗ 5 - 8 mm.

Vật liệu sau khi nghiền nhỏ được đưa qua hệ thống gầu nâng và đổ vào sàng rung. Hạt trên sàng hồi lưu toàn bộ hoặc một phần về nghiền quả lăn, còn một phần đưa sang bộ phận nghiền mịn.

Muốn nghiền mịn quartzit đến kích thước hạt nhỏ hơn 0,088 mm thì phải dùng máy nghiền bi. Thành phần hạt từ các máy nghiền cho trong bảng 5.

Bảng 5. Thành phần hạt qua máy nghiền bi

Loại máy nghiền	Thành phần hạt % với kích thước mm				
	>3	3 – 2	2 – 0,5	0,5 – 0,088	<0,088
Quả lăn	0,3	30,3	31,8	21,7	16,0
Máy nghiền bi	–	–	–	20	80

Để giảm bụi bay ra ngoài khi nghiền quartzite, người ta duy trì độ ẩm của nó gần 2% bằng cách phun nước thành bụi ở cửa vào và ra. Tốt hơn cả là dùng hệ thống kín, nghĩa là dùng quạt hút dòng khí chứa hạt mịn qua cyclôn lắng rồi thổi trở lại máy nghiền bi. Với cách đó hạt mịn được lấy ra khỏi máy nghiền và năng suất nghiền sẽ tăng lên đồng thời điều chỉnh được độ lớn của hạt mà ta mong muốn cũng như bảo vệ được công nhân đối với căn bệnh silicose.

2. Thành phần hạt, thành phần phối liệu

Phối liệu dinat là hỗn hợp bột khô có kích thước khác nhau. Phần lớn phối liệu này hoàn toàn là quartzite, đôi khi cũng cho thêm mảnh dinat vụn. Mảnh dinat vụn là phế liệu gạch dinat khi nung hoặc sau khi dùng.

Loại dinat đặc biệt như sản phẩm dùng xây vòm lò, lò điện nấu thép sản xuất từ quartzite có chứa nhiều SiO_2 và không có mảnh dinat. Loại dinat dùng trong lò cốc hoá, trong phối liệu đối với sản phẩm càng phức tạp, kích thước càng lớn càng tăng lượng mảnh dinat. Lượng mảnh này dao động trong khoảng 10 – 30%. Dùng mảnh dinat có tác dụng làm hạ thấp khối lượng riêng, giảm độ nở của chúng khi nung, giảm phế phẩm do nứt vỡ khi nung. Nhưng mảnh dinat lại làm tăng độ xốp lên một ít, nếu quá nhiều mảnh thì độ chịu lửa của chúng sẽ bị hạ thấp.

Với mục đích hạ giá thành sản phẩm người ta cũng dùng cát quartz tinh thể đến 25 – 40%, ở trạng thái tự nhiên hoặc nghiền mịn (loại hạt nhỏ

hơn 0,088 mm). Thành phần hạt có giá trị quyết định lên quá trình chuyển hoá của quartz, lên mật độ sản phẩm, độ tã của chúng khi nung và khi dùng.

Dinat nở thể tích khi nung là do các hạt của quartz nở ra. Độ nở của quartz to hay nhỏ tiến hành trong những điều kiện khác nhau. Hạt nhỏ khi nở làm tăng lỗ xốp, hạt lớn khi nở làm dinat tăng kích thước. Vì vậy không nên lựa chọn thành phần hạt của phối liệu dinat với mức độ sắp xếp các hạt chặt chẽ nhất như kinh nghiệm sản xuất dinat mật độ cao đã chỉ rõ.

Không phải tất cả các hạt quartzite trong thời gian nung ở gần 1450°C đều chuyển hoá hoàn toàn thành tridimite và cristobalite. Phần chưa chuyển hoá trong quá trình dùng nó sẽ tiếp tục chuyển hoá, gây nên tã sản phẩm. Vì vậy dinat có chứa nhiều hạt lớn sẽ làm sản phẩm nở lên nhiều khi nung, tã rất nhiều khi dùng và rất khó được loại dinat có khối lượng riêng nhỏ.

Ngược lại nếu sản phẩm quá nhiều hạt nhỏ ví dụ như nhiều hạt 0,088 mm, cũng là nguyên nhân gây nên phế phẩm quá nén, nứt sản phẩm khi nung. Vì vậy chúng ta phải tìm một thành phần hạt nào đó để đảm bảo cấu trúc của sản phẩm sau khi nung thật chặt chẽ, hạn chế độ nở khi nung, sau khi nung có khối lượng riêng nhỏ, khi dùng ít bị tã.

Thành phần hạt của dinat có thể đặc trưng bằng hệ số hạt, đó là tỷ lệ phần trăm giữa hạt 0,088 mm và hạt lớn.

$$H_h = \frac{\% \text{ hạt } < 0,088 \text{ mm}}{\% \text{ hạt } > 0,54 \text{ mm}}$$

Nếu tăng hệ số hạt thì sẽ giảm hiện tượng tã và tăng độ xốp sản phẩm. Từ đây ta sẽ có một giá trị nào đó của hệ số hạt đảm bảo độ xốp của một bằng độ xốp sản phẩm và viên mộc đó không bị tã khi nung.

Giá trị hệ số hạt của sản phẩm nung không bị tã như sau:

Phối liệu hạt nhỏ hơn (mm)	5	4	3	2
Hệ số hạt không nhỏ hơn H_h	0,90	0,85	0,75	0,65

Như vậy nếu ta giảm độ lớn của hạt thì có thể dùng lượng hạt < 0,088 ít hơn, điều này có giá trị rất lớn trong sản xuất dinat mật độ cao. Nó cũng chứng tỏ rằng tác dụng lên chặt của hạt quartzite lớn trong quá trình nở ra

của dinat khi nung nhỏ hơn so với khi dùng hạt nhỏ. Thực tế đã chỉ rõ nếu sản xuất gạch dinat rất đặc, hạt lớn nhất phải dùng loại <3 mm.

Dùng rộng rãi nhất trong sản xuất dinat từ quartzite tinh thể là hạt lớn nhất 3 mm, hạt 0,5 mm không quá 55 – 65%, hạt 0,088 mm 30 – 40%. Nếu nén trong máy ép vít, hạt 0,088 mm không quá 35% để tránh hiện tượng quá nén, còn lại trên sàng 3 mm không quá 2 – 3%.

Thành phần hạt của phối liệu dinat dùng ở một số nhà máy của Nga từ quartzite tinh thể cho trong bảng 6.

Bảng 6. Thành phần hạt phối liệu dinat

Loại dinat	Kích thước hạt (mm) và lượng hạt %				
	> 3	3 – 2	2 – 0,5	< 0,5	Trong đó < 0,088
Luyện kim	<3	15 ±3	35 ±5	50 ±3	30 ±2
Luyện cốc	<3	13 ±1	35 ±5	52 ±3	32 ±3
Dinat mật độ cao	<3	17 ±2	35 ±3	48 ±2	30 ±2

Để đảm bảo theo đúng thành phần hạt quy định, quartzite sau khi nghiền, sàng phải phân loại trong từng kết, phối liệu phải cân đong cẩn thận. Người ta dùng máy tiếp liệu tự động đưa các hạt quartzite vào máy trộn đảm bảo nhanh chóng và chính xác.

3. Chuẩn bị phụ gia khoáng hoá

Chất khoáng hoá dùng trong dinat là vôi ở dạng sữa. Mục đích dùng vôi sữa là để tăng tính chất đóng khuôn của phối liệu, phân phối đều phụ gia, liên kết các hạt quartzite đã nghiền nhỏ, làm các viên bán thành phẩm có cường độ trước và sau khi sấy, xúc tiến chuyển hoá quartz trong quá trình nung. Muốn có vôi sữa phải nung vôi, tôi vôi, lọc và nghiền mịn trong máy nghiền bi.

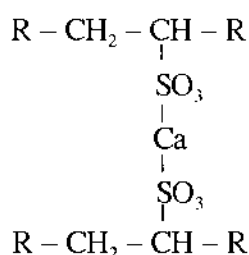
Phụ gia sắt cho vào phối liệu phải chọn loại nào có nhiều sắt hai (FeO). Phụ gia sắt này có thể dùng vẩy sắt, xỉ nấu thép, xỉ pyrite đã cháy. Thành phần hoá học của các phụ gia này cho trong bảng 7.

Bảng 7. Thành phần hoá học của phụ gia chứa sắt

Loại phụ gia sắt	Hàm lượng %						
	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
Vảy sắt	10,8	80,0	6,9	1,5	0,3	—	0,5
Xỉ nấu thép	3,4	55,1	35,9	4,2	0,7	0,4	0,3
Pyrite đã cháy hay xỉ pyrite	50,0	27,7	13,7	7,6	0,5	0,5	—

Phụ gia sắt cho vào phối liệu cần phải nghiền mịn qua sàng 900 lỗ/cm² (φ0,2 mm). Để đảm bảo độ ẩm cho phối liệu cũng như hàm lượng CaO và FeO của chúng, phụ gia sắt được nghiền mịn trong máy nghiền bi cùng sữa vôi. Dung dịch vôi sắt được khuấy liên tục để tránh các hạt sắt lắng xuống đáy.

Phụ gia keo để tăng cường độ của bán thành phẩm trước và sau khi sấy, giảm phế phẩm khi chuyển vận và bốc dỡ. Phụ gia keo dùng phổ biến là calcium lignosulphonate viết tắt là CLS. Keo này nhận được từ nước thải công nghiệp giấy, cellulose. Tính chất của keo CLS được gây nên do sự có mặt của chùm xích nhỏ axit sulpholignin, các axit này được nối liền với nhau qua nhóm sulpho-canxi theo công thức sau:



Khi dùng 0,5 – 1% phụ gia này viên mộc có cường độ uốn 2 kg/cm² như vậy là đạt yêu cầu trong sản xuất. Tăng lượng keo CLS lên cường độ viên mộc không tăng, nên người ta chỉ dùng với lượng keo như trên. Để sản xuất dinat người ta thường cho vào gần 0,5 – 0,8% phụ gia keo CLS và keo này nằm ở dạng dung dịch có mật độ 1,18 – 1,22 g/cm³.

Sau khi được sữa vôi sắt, keo, người ta cho vào bể tổng hợp sau khi tính toán trước để đảm bảo hàm lượng cần thiết trong phối liệu đối với

từng cấu tử một. Đầu tiên cho sữa vôi vào, sau đó đến sữa vôi sắt cuối cùng là keo CLS. Sau khi đã tổng hợp được rồi phải lấy mẫu để xác định lượng CaO và FeO.

4. Chuẩn bị phối liệu

Phối liệu này là hỗn hợp đồng đều giữa cấu tử chủ yếu là quartzite và chất khoáng hoá, độ ẩm, keo CLS. Độ ẩm của phối liệu do sữa vôi sắt mang vào, độ ẩm này dao động trong khoảng 5 – 7%. Độ ẩm của phối liệu có một giá trị rất lớn, nếu tăng độ ẩm đến giới hạn nào đó thì vôi sữa và sắt phân phối đều trên bề mặt hạt quartzite, làm quá trình chuyển hoá của quartz hoàn toàn hơn. Nếu độ ẩm quá cao lại dễ sinh ra sản phẩm quá nén.

Độ ẩm của phối liệu khi nén trong máy nén cơ khí có áp lực nén riêng không lớn lắm dao động trong khoảng 5 – 6%. Nếu áp suất nén lớn thì độ ẩm tốt nhất trong khoảng 3,8 – 4,4%. Nếu độ ẩm của phối liệu không đạt yêu cầu thì cạnh góc dễ vỡ vụn.

Độ ẩm phối liệu dinat càng cao trong phạm vi cho phép thì cường độ cơ học của dinat nung càng lớn.

$$\text{Phối liệu có độ ẩm 4\%, tỷ lệ } \frac{\text{hat} < 0,088}{\text{hat} > 0,54} = 0,65$$

Thông thường để chuẩn bị phối liệu dinat người ta thường dùng máy trộn quả lăn. Máy trộn quả lăn có tác dụng phân phối đều các cấu tử, làm sít đặc phối liệu lại, tăng độ dẻo. Nhưng máy này có đặc điểm là khi trộn nó tiến hành nghiền phụ do tác động của quả lăn.

Đầu tiên cho phối liệu quartzite và trộn khô trong 2 – 3 phút, sau đó cho sữa vôi với phụ gia khác vào, lượng sữa này tính làm sao để đảm bảo độ kiềm và độ ẩm. Tiếp tục trộn 10 – 20 phút sau đó lấy phối liệu ra tự động hoặc bằng thiết bị khác và chu trình lại lặp lại từ đầu. Quá trình trộn này có thể tự động hoá hoàn toàn, nhờ đó thành phần và tính chất của phối liệu được ổn định.

Năng suất của máy trộn quả lăn dao động trong khoảng 4 – 5 T/giờ. Ngày nay có nhiều máy trộn hiện đại đảm bảo chất lượng phối liệu đã trộn rất cao và do đó chất lượng bán thành phẩm sau khi ép sẽ cao.

5. Tạo hình sản phẩm

Sản phẩm dinat thường tạo hình bằng phương pháp ép bán khô. Phối liệu nén đổ vào khuôn có khối lượng rời bằng $1,2 - 1,3 \text{ g/cm}^3$, khi nén nó sít đặc lại, mức độ sít đặc tùy thuộc vào áp lực nén.

Sản phẩm phức tạp và loại kích thước lớn cũng như kích thước chuẩn có thể dùng máy ép vít để nén. Máy ép vít là máy nén phổ biến trong nhà máy vật liệu chịu lửa nói chung và nhà máy dinat nói riêng. Hiện nay người ta còn dùng máy nén thủy lực 1000 – 1600 tấn để nén sản phẩm dinat mật độ cao (áp lực nén không nhỏ hơn 1000 – 1500 kg/cm^2).

Thành phần phụ gia khoáng hoá ảnh hưởng đến mức độ nén của phối liệu. Nếu giảm lượng vôi sữa, tính chất nén của phối liệu giảm đi. Loại có 2% CaO cho vào ở dạng vôi sữa tính chất nén tốt hơn 1,6% FeO + 0,4% CaO. Phối liệu sau khi trộn xong đem nén ngay để tránh Ca(OH)_2 biến thành CaCO_3 làm mất tính dẻo, tính liên kết.

Để đánh giá quá trình nén người ta kiểm tra khối lượng thể tích của viên mộc. Sản phẩm tiêu chuẩn có khối lượng thể tích viên mộc không nhỏ hơn $2,25 \text{ g/cm}^3$. Loại mật độ cao có khối lượng thể tích không nhỏ hơn $2,36 - 2,40 \text{ g/cm}^3$. Nếu dùng máy ép thủy lực, áp lực cao thì mật độ bán thành phẩm còn cao hơn.

Nếu tăng khối lượng thể tích của viên mộc lên cứ $0,01 \text{ g/cm}^3$ thì độ xốp giảm xuống 0,5%. Phối liệu dùng mảnh dinat có khối lượng thể tích nhỏ hơn loại dùng 100% quartzite.

6. Sấy sản phẩm

Sau khi tạo hình, sản phẩm được sấy bằng các lò sấy khác nhau tùy theo phương pháp tạo hình, cấu tạo lò sấy và mức độ cơ khí hoá của nhà máy. Mục đích sấy sản phẩm là loại trừ nước ra khỏi chúng, kết tinh hidroxitcanxi và liên kết các hạt quartzite, làm tăng cường độ cơ học của chúng. Ở nhiệt độ thường quá trình này tiến hành tương đối chậm, để liên kết nhanh phối liệu bằng hidroxitcanxi phải tiến hành ở nhiệt độ 100°C . Động lực sấy tốt nhất là khói lò do có CO_2 làm các cạnh, các góc của sản phẩm được cứng lại bởi phản ứng cacbonat hoá hidroxitcanxi.

Độ ẩm dinat khi sấy hạ xuống còn 1 – 1,5% cường độ nén khi đó tăng lên 30 – 50 kg/cm^2 . Cường độ cao hơn cả khi sấy chúng ở nhiệt độ cao đến

250°C. Dinat dùng trong lò cốc hoá do có nhiều mảnh dinat (đến 40%) nên khi sấy phải cẩn thận, nhiệt độ tác nhân sấy không quá 150 – 180°C. Vì ở nhiệt độ cao hơn β -cristobalite chuyển sang α -cristobalite sẽ gây nên nứt sản phẩm.

Hiện nay thường sấy dinat trong lò sấy tuynen, chỉ có những nhà máy nhỏ còn dùng lò sấy gián đoạn. Tốc độ sấy trong lò tuynen tiến hành tương đối nhanh, gạch thường sấy trong 4 – 8 giờ, gạch lớn hơn 8 – 12 giờ. Do sức cơ khí sấy gạch dinat không lớn lắm, nên ứng suất xuất hiện trong gạch nhỏ vì vậy phế phẩm hầu như không có khi sấy.

7. Nung sản phẩm

Nung dinat là một quá trình kỹ thuật hết sức quan trọng. Chất lượng sản phẩm dinat nhận được phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu, khả năng chuyển hoá của nó, mức độ nghiền của quartzite, chế độ nén, lượng và loại phụ gia, chế độ nhiệt độ khi nung (tốc độ nâng nhiệt độ, thời hạn duy trì ở nhiệt độ cao), tốc độ làm nguội.

Khi nung dinat sẽ xảy ra các quá trình lý hoá quan trọng sau:

1/ Tác dụng giữa CaO và SiO₂ để tạo ra silicatcanxi, silicatcanxi này tạo với silicat sắt thành dung dịch rắn. Khi đạt đến nhiệt độ cao chúng tạo thành chất nóng chảy giàu SiO₂, từ chất nóng chảy này kết tinh tinh thể tridimite, khi làm nguội chất nóng chảy này đông lại thành thuỷ tinh.

2/ Biến đổi đa hình của quartz thành tridimite và cristobalite.

3/ Giãn nở gạch dinat do biến đổi đa hình của quartz.

4/ Biến đổi cường độ cơ học của dinat.

Sau khi sấy, dinat vào lò nung còn chứa vôi ở dạng Ca(OH)₂, một phần CaCO₃ và một ít lượng hidrosilicat canxi tạo ra khi gia công phối liệu dinat. Lượng hơi ẩm còn lại không lớn lắm được loại trừ ra ở khoảng 100 – 150°C. Từ 150 – 250°C các keo kết dính bị phân huỷ, khả năng kết dính không còn nữa.

Ở 450°C bắt đầu phân huỷ Ca(OH)₂ và kết thúc quá trình này ở 560°C. Khi đó cường độ viên mộc bị hạ xuống và trở nên rất giòn.

Đến 573°C, β quartz sẽ chuyển thành α quartz. Sự chuyển biến này trong thực tế đã chỉ rõ không gây ứng suất lớn trong sản phẩm và không giảm cường độ cơ học của chúng.

Khoảng 600 – 700°C theo G.V.Kukolev thì phản ứng giữa CaO và SiO₂ được tiến hành trong trạng thái rắn. Khi đó trên bề mặt hạt quartz tạo ra β-2CaO.SiO₂ và một ít 3CaO.2SiO₂, nhờ đó cường độ cơ học của dinat tăng lên ít. Vì vậy trong khoảng 570 – 650°C không cần thiết phải nâng nhiệt độ chậm. Trong thực tế ở các lò gián đoạn có thể nâng nhiệt độ từ thấp đến 600°C với tốc độ 20 – 25°C/giờ. Tốc độ nâng nhiệt độ ở đây tùy thuộc cấu tạo của lò. Nếu nâng nhanh nữa có thể tăng chênh lệch nhiệt độ theo chiều cao của lò.

Tiếp tục tăng nhiệt độ đến 815 – 835°C với sẽ khuếch tán qua lớp vỏ của silicat dicanxi, tạo với SiO₂ thành 3CaO.2SiO₂ (như một hợp chất trung gian) và CaO.SiO₂. Cường độ của gạch khi đó tăng lên một ít.

Bắt đầu ở 1000 – 1040°C sẽ xảy ra sự biến đổi nhảy vọt về tính chất của dinat. Màu sắc bên ngoài thấy có sự biến đổi từ màu hồng sang màu vàng. Sự biến đổi này do tiếp tục tác dụng rất mạnh giữa silicat canxi và các hạt SiO₂ để tạo thành CaO.SiO₂ trong dung dịch rắn với 2FeO.SiO₂. Thực tế ứng suất xuất hiện trong sản phẩm không đáng kể, không gây nên nứt sản phẩm được. Vì vậy có thể duy trì tốc độ nâng nhiệt độ trong lò đến 1100°C là 20 – 25°C/giờ.

Ở 1200°C quá trình nung có sự biến đổi không thuận nghịch của quartz sang dạng thù hình khác có khối lượng riêng nhỏ hơn. Sự biến đổi này chậm chạp ở loại quartz tinh thể, nhanh ở quartzite xi măng. Khi đó đồng thời tạo ra tridimite và metacristobalite, thể tích viên gạch tăng lên.

Từ 1300 – 1350°C khối lượng riêng của dinat hạ thấp rất nhiều do lượng tridimite và cristobalite tăng lên nhiều. Độ nhớt của khối thể lớn, nên có khả năng nứt toác sản phẩm ra. Vì thế tốc độ nâng nhiệt độ ở giai đoạn này phải chậm, đối với lò gián đoạn không vượt quá 10°C/giờ.

Trong giai đoạn nhiệt độ 1350 – 1450°C cần phải đặc biệt cẩn thận vì tốc độ chuyển hoá của quartz tiến hành rất nhanh làm dinat tăng kích thước rất nhanh. Khi đó độ nhớt khối thể càng lớn, tốc độ chuyển hoá càng nhanh, khả năng tạo ra kẽ nứt trong sản phẩm càng lớn. Trong phạm vi nhiệt độ này, tốc độ nâng nhiệt độ càng chậm, tridimite tạo ra bằng cách tái kết tinh từ chất nóng chảy nhiều hơn cristobalite, khả năng tạo kẽ nứt trong sản phẩm càng nhỏ. Nếu đốt nóng nhanh, đặc biệt trong môi trường oxi hoá, β-quartz

sẽ chuyển hoá thành β -cristobalite, trên dinat sẽ xuất hiện các vết trắng và phồng lên làm thành kẽ nứt. Hiện tượng đó gọi là “tái sinh khô” và cường độ sản phẩm hạ đi nhiều. Để ngăn ngừa hiện tượng đó cần phải duy trì môi trường khử yếu trong lò và dùng phụ gia khoáng hoá để hạ thấp độ nhớt chất nóng chảy, tăng khả năng thấm ướt của pha lỏng lên.

Môi trường khử trong lò có tác dụng chuyển sắt III thành sắt II (Fe_2O_3 thành FeO), làm hạ độ nhớt của chất nóng chảy silicat, khắc phục được ứng suất nội trong sản phẩm nung. Trên 1350°C nếu nâng nhiệt độ nhanh sẽ ảnh hưởng không tốt đến quá trình phân bố nhiệt độ trong lớp xếp. Sản phẩm bên ngoài tăng kích thước nhanh hơn lớp giữa do đó phế phẩm tăng lên. Vì vậy từ 1350°C đến nhiệt độ nung cuối cùng -1450°C tốc độ nâng nhiệt độ không được quá $3 - 5^\circ\text{C}/\text{giờ}$

Quá trình tác dụng giữa silicat canxi với SiO_2 trong dinat khi nung ở nhiệt độ 1430°C có sự khác nhau giữa quartzite tinh thể và quartzite xi măng. Ở quartzite xi măng vôi liên kết chủ yếu trong dạng monosilicat canxi, còn ở loại quartzite tinh thể chủ yếu nằm trong dạng thủy tinh. Sở dĩ có hiện tượng này là do quartzite xi măng hoạt động mạnh hơn. Vì thế vôi ở trạng thái rắn sẽ liên kết rất nhanh thành tinh thể silicat, lượng tinh thể này tăng nhanh trong khi đó chúng hoà tan trong thủy tinh nóng chảy rất chậm. Ngược lại ở quaczit tinh thể monosilicat calci tạo ra yếu hơn, tinh thể lại nhỏ nên dễ tan trong pha lỏng. Vì thế vôi chủ yếu liên kết ở dạng thủy tinh. Đó là nguyên nhân làm cường độ cơ học của dinat sản xuất từ quartzite tinh thể cao hơn, khi gõ tiếng kêu thanh hơn, ở chỗ gãy mặt độ sít đặc hơn.

Trong khi nung, dinat xếp trong lò sẽ nở ra. Nhiệt độ nung cuối cùng không quá 1430°C , thông thường nhiệt độ nung cuối cùng của dinat sản xuất từ quartzite tinh thể cao hơn quartzite xi măng $10 - 20^\circ\text{C}$. Nếu nhiệt độ nung quá cao sẽ tăng lượng phế phẩm do biến đổi nhanh từ quartz sang cristobalite.

Muốn dinat có khối lượng riêng nhỏ cần duy trì ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ cực đại $5-10^\circ\text{C}$ trong thời gian dài. Thời hạn duy trì này xác định bằng kinh nghiệm thực tế và phụ thuộc vào tốc độ chuyển hoá của quartzite, bản chất và kích thước sản phẩm nung, kích thước lò nung. Thời hạn duy trì này đảm bảo tái kết tinh không nhỏ hơn $90 - 95\%$ quartz. Trong các lò nung

gián đoạn thời hạn duy trì có thể trên 40 giờ. Thời hạn duy trì đối với quartzite tinh thể nhiều hơn so với quartzite xi măng.

Cấu trúc vi thể của dinat có thể quan sát dưới kính hiển vi. Trên loại gạch tridimite hoá tốt ta thấy các tinh thể tridimite hình kim, hình lăng kính, hình lao. Tridimite tạo thành một bộ xương vững chắc của dinat, trung gian giữa các hạt tridimite là silica vô định hình, thuỷ tinh, quartz và cristobalite.

Làm nguội dinat có thể rất nhanh đến $400 - 350^{\circ}\text{C}$ vì trong giai đoạn này không có sự biến đổi đa hình nào trong dinat cả. Sản phẩm có mức độ chuyển hoá càng cao, hàm lượng cristobalite càng lớn, tốc độ làm nguội càng phải chậm đặc biệt dưới 300°C . Nguyên nhân chính là do chuyển hoá ngược lại giữa $\alpha \rightarrow \beta$ -cristobalite kèm theo giảm thể tích khá nhiều (đến 2,7%) và $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -tridimite trong khoảng $163 - 117^{\circ}\text{C}$ kèm theo giảm thể tích 0,4%

Mỗi nhà máy sản xuất có một đường cong nung riêng theo kinh nghiệm thực tế sản xuất, tương ứng với kiểu lò, chất lượng nguyên liệu và loại sản phẩm. Có thể dùng lò tuynen hay lò gián đoạn để nung sản phẩm. Thời hạn nung trong lò gián đoạn đốt bằng nhiên liệu khí và lò nung tuynen tính bằng giờ tham khảo trong bảng 8.

Để làm nguội nhanh, có thể mở cửa lò rồi thổi không khí vào lò, hay hút khí từ lò ra. Khi đó có thể dùng quạt hút để hút qua nắp trên của lò. Cả hai quá trình làm nguội có thể tiến hành đồng thời.

Thời gian nung trong lò gián đoạn nhỏ (40m^3) nung nhanh hơn và khoảng 60 - 70 giờ. Nhiệt độ nung cao nhất là 1430°C ở lò gián đoạn và 1460°C ở lò tuynen. Lò gián đoạn để nung các sản phẩm dị hình phức tạp, hình dạng khác nhau như sản phẩm dùng trong lò luyện cốc, thuỷ tinh, luyện kim. Dung tích của lò có thể từ 20m^3 đến trên 60m^3 . Lò tuynen thường dài 120 đến 170m, thời gian nung khoảng 120 giờ và tiêu tốn nhiên liệu thấp hơn lò gián đoạn. Nhiên liệu để đốt lò thường dùng dầu FO, nhiên liệu khí. Dùng nhiên liệu rắn sẽ có nhiều bụi xi lẫn vào gạch làm giảm chất lượng gạch. Gạch xếp trong lò phải thoáng và như vậy nung sẽ nhanh, phế phẩm ít. Mật độ xếp của gạch trong lò gián đoạn 1,12 - 1,25 tấn/ m^3 lò, lò tuynen - 0,85 tấn/ m^3 lò.

Bảng 8. Thời gian nung gạch chịu lửa dinat

Kiểu lò	Loại sản phẩm	Thời gian nung nhiệt trung bình, giờ								
		Nung nhiệt độ	Phạm vi nhiệt độ cao					Tổng h	Tổng làm nguội h	Tổng chu trình nung, h
			1200 – 1300 °C	1300 – 1350 °C	1350 – tối đa	Duy trì ở nhiệt độ tối đa, h, °C	Tổng h			
Tuynen	Cho luyện kim	34	4	2	2	16 (ở 1440°C)	24	63	121	
	Cho lò cốc	50	2	2	2	26 (ở 1450°C)	32	90	175	
Lò gián đoạn (cỡ lớn)	Cho luyện kim	50	10	10	13	37 (ở 1410°C)	70	75	195	
	Cho lò cốc	80	20	20	25	38 (ở 1400°C)	103	110	293	

IV. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG CỦA DINAT

1. Tính chất

Đặc tính đặc biệt của dinat là khi đốt nóng chúng sẽ nở ra (khác với samốt khi đốt nóng chúng co phụ), nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng cao gần độ chịu lửa của chúng. Dinat là sản phẩm rất bền vững đối với xỉ axit, độ dẫn nhiệt của chúng cao hơn gạch samốt, nhưng độ bền sốc nhiệt lại kém.

Dinat thường sử dụng ở lò mactanh, lò thủy tinh, lò cốc hoá. Tùy theo nơi sử dụng mà nó yêu cầu về tính chất lý học và thành phần hoá học tương ứng. Yêu cầu dinat dùng lót lò cốc hoá và vòm lò nấu thủy tinh theo tiêu chuẩn của Nhật JISR 2401 có thể tham khảo trong bảng 9.

Khi đốt nóng hay làm nguội, dinat bị biến đổi thể tích do giãn nở nhiệt và biến đổi đa hình của quartz, cristobalite và tridimite. Khi đốt nóng đến hơn 1300°C đặc biệt hơn 1400°C dinat có thể tăng thể tích khá nhiều do quartz (quartz chưa chuyển hoá) biến thành tridimite và cristobalite, độ giãn nở có thể đến 0,2 – 0,5%. Giãn nở tổng cộng (tùy mức độ chuyển hoá) đến 1450°C có thể khoảng 1,4 – 2%.

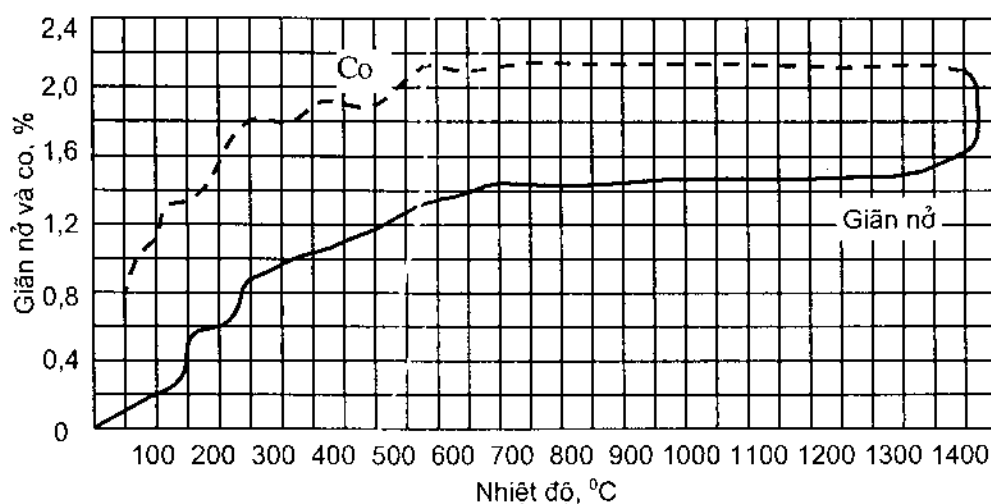
Khi làm nguội đến 250^oC thể tích của chúng giảm rất ít. Nhưng từ 250^oC đến 50^oC thể tích giảm do sự biến đổi đa hình của cristobalite. Sự giãn nở này được biểu thị ở đường cong trong hình 6.

Bảng 9. Thành phần và tính chất điển hình của gạch dinat Nhật

Tính chất	Yêu cầu chung	Dùng cho lò cốc hoá		Vòm lò nấu thủy tinh	
Độ chịu lửa, SK	33	32	32	33	33
Độ xốp biểu kiến, %	21,0	20,0	21,0	19,0	20,0
Khối lượng thể tích, g/cm ³	2,33	2,32	2,32	2,32	2,32
Cường độ nén nguội, MPa	40	40	35	40	40
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, ^o C	1620	1620	1610	1640	1650
Độ giãn nở nhiệt ở 1000 ^o C, %	1,22	1,20	1,18	1,26	1,28
Thành phần hoá, %KL					
SiO ₂	95,0	94,5	94,5	96,0	96,0
Al ₂ O ₃	0,7	1,1	1,1	0,5	0,3
Fe ₂ O ₃	1,1	1,1	1,2	1,0	0,7

Ghi chú: SK 32 – 1720^oC

SK 33 – 1730^oC – 1740^oC



Hình 6. Giãn nở và co của dinat khi nung nóng và làm nguội

Đặc tính đặc biệt khi đốt nóng đến $600 - 700^{\circ}\text{C}$ dinat giãn nở 80% so với khi đốt nóng đến 1700°C . Độ nở của dinat không nhiều lắm có tác dụng làm chặt các mạch xây, làm nó vững chắc hơn, độ thấm khí giảm đi nhiều.

Độ bền sốc nhiệt của dinat khi đốt nóng đến 850°C sau đó làm nguội trong nước không quá 2 – 3 lần. Sở dĩ thấp như vậy là do sự biến đổi của cristobalite ở nhiệt độ thấp làm thay đổi thể tích đột ngột. Nhưng ở khoảng nhiệt độ trên 600°C do giãn nở ít vì không có biến đổi đa hình nên độ bền sốc nhiệt lại cao. Ví dụ khi làm nguội vòm lò mactanh từ 1650°C xuống 1000°C dinat hoàn toàn không bị phá hủy.

2. Sử dụng

Dinat là vật liệu chịu lửa axit. Oxit sắt, vôi và các kim loại khác tác dụng với SiO_2 trong dinat tạo thành silicat dễ nóng chảy. Dinat có thể bị phá hủy khi tiếp xúc với chúng ở trạng thái rắn và lỏng. Như trong lò nung vôi gián đoạn ở nhiệt độ $1100-1150^{\circ}\text{C}$ vôi và dinat tác dụng với nhau tạo thành silicat dicanxi, do sự biến đổi thể tích khi làm nguội nên tường lò bị phá hoại mặc dù không có mặt pha lỏng. Hoặc trong lò mactanh các bụi nóng chảy có chứa sắt cũng như MgO , CaO , MnO , v.v. tác dụng với tường lò. Cũng như trong lò thủy tinh bụi phối liệu chứa kiềm cũng như hơi kiềm phá hoại gạch dinat, làm vòm lò có hiện tượng tạo nhũ dần dần chảy xuống dưới tường lò hoặc rơi vào thủy tinh trong bể nấu nhưng không làm hại thủy tinh.

Ngoài ra dinat còn dùng cho lò nấu thép theo chu trình axit, lò phản xạ nấu kim loại màu, đệm buồng hồi nhiệt gián đoạn (regenerator), lò tuynen nung gốm sứ (vùng nhiệt độ cao) và nhiều lò công nghiệp khác.

Ngoài các sản phẩm dinat thông thường người ta còn sản xuất các sản phẩm dinat khác. Các sản phẩm này có những đặc tính tốt hơn nhiều so với dinat thường. Hiện nay người ta đã nghiên cứu sản xuất sản phẩm dinat nhiều SiO_2 mật độ cao, dinat – crôm, dinat – cacborun, dinat – zircon. Các sản phẩm này có những tính chất đặc biệt so với gạch dinat thông thường.

CHƯƠNG V

VẬT LIỆU CHỊU LỬA SAMÔT VÀ BÁN AXIT

Vật liệu chịu lửa samôt và bán axit được sản xuất từ hỗn hợp đất sét hay kaolin chịu lửa với samôt. Đây là loại vật liệu chịu lửa phổ biến nhất và thường chiếm 70% sản lượng vật liệu chịu lửa nói chung. Tỷ lệ này cũng phù hợp với nước ta trong giai đoạn hiện nay.

I. CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA VẬT LIỆU CHỊU LỬA ALUMOSILICAT

1. Phân loại vật liệu chịu lửa alumosilicat

Vật liệu chịu lửa alumosilicat là vật liệu chủ yếu chứa hai cấu tử đó là Al_2O_3 và SiO_2 . Trong hệ này có khá nhiều loại gạch chịu lửa trên cơ sở hàm lượng Al_2O_3 của chúng. Theo TCVN 5441:2004 và ISO thì dựa trên hàm lượng Al_2O_3 có thể phân chia như sau:

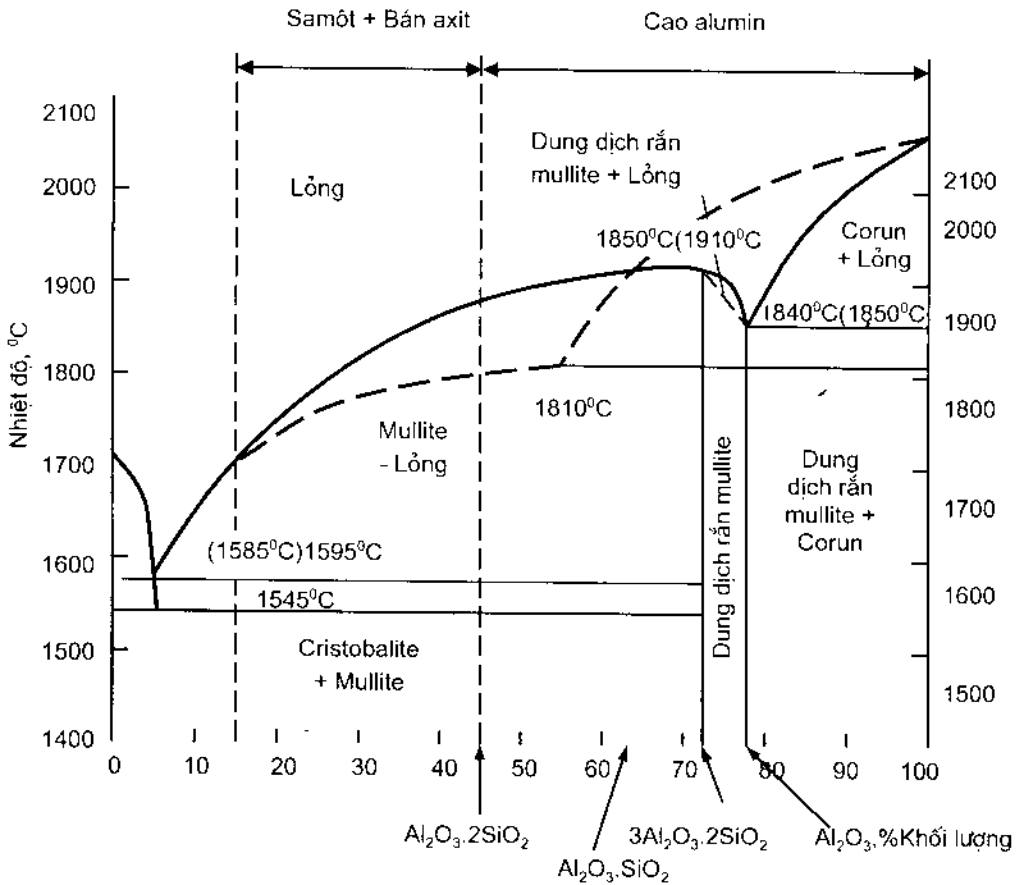
Vật liệu chịu lửa bán axit	$15 < Al_2O_3 + TiO_2 < 30\%$
Vật liệu chịu lửa samôt	$30 \leq Al_2O_3 + TiO_2 < 45\%$
Vật liệu chịu lửa cao alumin	$Al_2O_3 + TiO_2 \geq 45\%$

2. Cơ sở hoá lý

Trong kỹ thuật sản xuất sản phẩm alumosilicat, quan trọng nhất là giản đồ hệ hai cấu tử $Al_2O_3 - SiO_2$. Từ giản đồ này ta có thể xác định được sự biến đổi thành phần pha và tính chất của chúng.

Giản đồ $Al_2O_3 - SiO_2$ lại có nhiều ý kiến khác nhau và có nhiều chi tiết khác nhau. Giản đồ đầu tiên được công bố năm 1909, sau đó vào năm 1924, N.L.Bowen và J.W.Greig là những người đầu tiên nghiên cứu chi tiết về giản đồ này và công bố giản đồ mới của mình. Theo N.L.Bowen và J.W.Greig thì hệ chỉ có 1 hợp chất duy nhất được tạo thành đó là mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ứng với 71,8% Al_2O_3 và 28,2% SiO_2 . Mullite nóng chảy phân huỷ ở $1810^\circ C$ tạo

thành corun và pha lỏng. Điểm oecti giữa mullite và SiO_2 nằm ở 1545°C ứng với thành phần $5,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ và $94,5\% \text{SiO}_2$ (xem hình 1).



Hình 1. Giản đồ pha $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

---	Theo Bowen và Greig	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$:	Kaolinite
—	Theo Toropov và Galakhov	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$:	Mullite
(...)	Điểm nóng chảy trước kia	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$:	Silimanite
		Al_2O_3 :	Corun

Năm 1956, N.A.Toropov và F.YA.Galakhov đã đưa ra giản đồ mới của hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Theo đó điểm oecti giữa mullite và SiO_2 tại điểm 1585°C và sau này là 1595°C với thành phần tương ứng $7,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ và $92,5\% \text{SiO}_2$. Mullite được tạo ra không phải nóng chảy phân huỷ mà là nóng chảy ở 1850°C (lúc đầu là 1910°C) không bị phân huỷ. Cũng vì thế mà có điểm oecti

thứ hai giữa mullite và Al_2O_3 ở điểm 1840°C (trước là 1850°C) ứng với $77,5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ và $22,5\%\text{SiO}_2$.

Trong giản đồ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ chúng ta tạm chia thành 2 khu vực. Khu vực Al_2O_3 từ 15 đến 45% và khu vực từ 45 đến 100%. Khu vực thứ nhất ứng với vật liệu chịu lửa bán axit và samôt và khu vực thứ hai ứng với vật liệu chịu lửa cao alumin.

Đường lỏng còn đặc trưng cho sự biến đổi lượng pha lỏng khi tăng nhiệt độ của hệ. Cũng trong giản đồ, để xác định tỷ lệ pha rắn và pha lỏng của bất kỳ điểm nào dưới đường lỏng bằng nguyên tắc đòn bẩy. Trong khoảng từ 1595°C đến 1700°C , lượng pha lỏng của hỗn hợp $45\%\text{Al}_2\text{O}_3$ và $55\%\text{SiO}_2$ thay đổi từ 38% đến 44 – 45%. Nếu tăng nhiệt độ lên 1775°C lượng pha lỏng đạt tới 72%. Chính vì vậy đoạn từ 1595 đến 1700°C đường lỏng tương đối dốc hơn còn đoạn từ 1750°C đến 1850°C đường lỏng kém dốc hơn. Giản đồ này cũng cho ta biết sự biến đổi pha của hệ giữa thành phần ứng với mullite và corun của vật liệu chịu lửa cao alumin. Sơ bộ ta thấy khi hàm lượng Al_2O_3 trên 72% ta có 2 pha tinh thể là mullite và corun ứng với điểm nóng chảy lần lượt là 1850°C và 2043°C . Giữa chúng tạo ra điểm otecti ở 1840°C . Một điều đặc biệt là mullite trong phạm vi thành phần Al_2O_3 từ 71,8 đến 78% sẽ tạo dung dịch rắn với corun.

Cũng qua giản đồ này ta thấy rõ giá trị của hàm lượng Al_2O_3 trong phối liệu. Càng tăng hàm lượng Al_2O_3 trong phối liệu thì độ chịu lửa, nhiệt độ biến dạng của chúng ngày càng tăng. Tuy nhiên tính chất của vật liệu chịu lửa không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ mà còn nhiều nhân tố khác nữa.

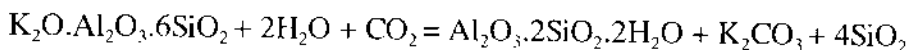
Nhìn chung lượng pha lỏng của vật liệu bán axit tăng lên chậm hơn so với samôt nên đường lỏng tương đối dốc hơn. Trong thực tế sản xuất ngoài 2 cấu tử chủ yếu là Al_2O_3 và SiO_2 còn có các tạp chất. Chính các tạp chất với lượng 2 – 5% các oxit như Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O v.v... đã làm tăng lượng pha lỏng tạo thành và giảm các chỉ tiêu kỹ thuật của vật liệu chịu lửa.

II. NGUYÊN LIỆU ĐẤT SÉT VÀ KAOLIN CHỊU LỬA

1. Sự hình thành đất sét và kaolin chịu lửa

Đất sét chịu lửa là các mảnh vỡ của quặng trầm tích, nó là các loại hidroaluminosilicat phân tán rất cao. Hợp với nước chúng ta có một khối dẻo, duy trì được hình dạng sau khi sấy và có cường độ như đá sau khi nung.

Quặng đầu tiên tạo thành đất sét hay kaolin chịu lửa là đá hoa cương (granit), đá nai. Khi tẩm thực, ban đầu chúng tạo thành các khoáng quartz, mica, trường thạch. Sau đó, dưới tác dụng của nước, axit cacbonic chúng tiếp tục bị phân huỷ, như trường thạch sẽ phân huỷ thành các khoáng sau:



K_2CO_3 là chất hoà tan nên bị dòng nước rửa sạch mang đi, vật chất còn lại gọi là kaolin. Khoáng chủ yếu trong kaolin là kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Ngoài kaolinite ra, khi tẩm thực trường thạch, mica nó tạo thành một loạt hidroaluminosilicat khác. Phổ biến nhất là galuazite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$), pirophylite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), montmorillonite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$), monothermite ($0,2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O + aq$). Chỉ có loại monothermite là khoáng tạo thành do tẩm thực mica, nó giống như kaolinite và tạo thành 1 vùng đất sét chịu lửa lớn. Pyrophylite mặc dù gặp những mỏ lớn nhưng chỉ có giá trị trong công nghiệp đồ gốm mịn. $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ không phải là đất sét chịu lửa. Galuazite và allophane là tạp chất hiếm gặp trong đất sét và kaolin.

Kaolin ở chỗ phân huỷ đầu tiên tạo thành các mỏ ngay vùng núi bị phong hoá gọi là kaolin phân huỷ lần thứ nhất. Kaolin này bị cuốn theo dòng nước và không khí tới một vùng xa hơn gọi là kaolin phân huỷ lần thứ 2.

Đất sét chịu lửa khác kaolin phân huỷ lần thứ 2 ở chỗ mức độ tạp chất và độ phân tán của chúng cao hơn. Ví dụ hàm lượng sắt trong kaolin không quá 1% còn trong đất sét chịu lửa đến 3 – 5%; hàm lượng K_2O , Na_2O , CaO , MgO , v.v. trong kaolin ít khi có đến 1 – 1,5% còn trong đất sét đến 3 – 4%.

Trong kaolin thường gặp các quặng dư lại như cát quartz đá rậm, trường thạch, mica đó là những quặng ban đầu tạo thành kaolinite. Các tạp chất này trong đất sét chịu lửa không có hoặc có rất ít. Trong kaolin các tạp chất dễ loại trừ bằng cách làm giàu, còn đất sét khó làm giàu hơn. Hàm lượng kaolinite trong đất sét và kaolin có thể đạt tới 95 – 98% so với lượng lý thuyết có thể có.

Vì lý do cấu thành của chúng rất phức tạp nên rất khó tìm được các đất sét ở những địa phương khác nhau mà lại có tất cả tính chất và thành phần giống nhau.

Ở nước ta cũng có những vùng kaolin lớn như Thọ Xuân – Thanh Hoá, Phú Hộ – Phú Thọ... Kaolin này đang ở thời kỳ phân huỷ nên lẫn nhiều đá rậm, cát. Nếu lọc, làm giàu, hàm lượng oxit nhôm sẽ tăng khá cao.

2. Thành phần hoá học và thành phần khoáng

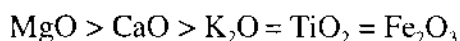
Trong thiên nhiên không khí nào gặp kaolin hay đất sét có thành phần đúng dạng $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (39,9% Al_2O_3 , 46,6% SiO_2 , 13,9% $2H_2O$), mà tùy địa phương, tùy vùng chúng có những tạp chất vô cơ và lượng tạp chất hữu cơ như cây cối mục nát, than v.v. Hàm lượng SiO_2 trong đất sét và kaolin đến 70% hoặc lớn hơn dưới dạng cát quartz làm độ dẻo và độ chịu lửa của chúng hạ thấp, tăng nhiệt độ kết khối, có thể làm tả đất sét khi nung ở nhiệt độ cao.

Al_2O_3 trong đất sét (khi nung đỏ) loại tốt cao hơn 40%, loại thường 30 – 40%, loại bán axit 15 – 30%. Nếu tăng hàm lượng oxit nhôm thì độ chịu lửa của chúng tăng lên. Oxit nhôm trong đất sét nằm ở dạng kaolinite, hidroaluminosilicat, đôi khi ở dạng hidrat nhôm $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Các tạp chất vô cơ làm hạ thấp độ chịu lửa trong đất sét và kaolin chịu lửa không quá 6 – 7%, đó là những tạp chất Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , TiO_2 v.v. Đặc biệt có hại là marcassite đôi khi nó nằm ở dạng cục lớn 3 – 5 cm có khi hơn nữa, dễ làm hỏng máy nghiền. Còn các hạt pyrit nhỏ (đến 2 mm) nó tạo thành các nốt đen trên bề mặt sản phẩm nung gọi là “nốt ruồi”, các oxit sắt ba và sắt hai phân bố đều hơn nên ít hại hơn. Hàm lượng sắt trong đất sét chịu lửa tính ra Fe_2O_3 khoảng 0,5 đến 3,5%, trong kaolin không quá 0,5 – 1,5%.

Kiểm trong đất sét ở dạng mica hay trường thạch. Một vài nơi nó nằm trong khoáng chủ yếu của chúng như monothermite. Hàm lượng kiềm trong đất sét khoảng 0,5 – 3,5%.

Tạp chất phổ biến trong kaolin và đất sét chịu lửa là titan TiO_2 . Hàm lượng của chúng trong đất sét chịu lửa khoảng 0,5 đến 2%. Oxit kiềm thổ CaO, MgO cũng có trong đất sét với một lượng lớn từ 0,1 đến 1,5%. Các tạp chất hữu cơ trong đất sét là than đá, than bùn... đôi khi chứa đến 10 – 15%. Ảnh hưởng các tạp chất lên độ chịu lửa của đất sét có thể sắp xếp như sau:



Ảnh hưởng các tạp chất lên độ kết khối của đất sét và kaolin chịu lửa khi chứa 2% tạp chất đó có thể sắp đặt như sau:

Nung ở nhiệt độ $< 1400^{\circ}\text{C}$ $\text{CaO} < \text{MgO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{R}_2\text{O} < \text{TiO}_2$.

Nung ở nhiệt độ $> 1400^{\circ}\text{C}$ $\text{CaO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{R}_2\text{O} < \text{MgO} < \text{TiO}_2$.

Như vậy mọi trường hợp CaO đều là tạp chất cản trở quá trình kết khối của sản phẩm samốt khi nung.

Đất sét chịu lửa có 3 loại: kaolinite, hydrargilite và hidromica. Cũng có đất nằm trung gian giữa các loại trên do sự hỗn hợp các khoáng này. Phổ biến nhất là đất sét kaolinite rồi đến hidromica, còn loại hydrargilite thì hiếm gặp.

Đất sét kaolinite là loại chứa kaolinite có nhiệt độ kết khối cao, còn loại hidromica là loại nhiều kiềm như monothermite kết khối thấp. Dưới đây là các khoáng cơ bản trong đất sét.

Kaolinite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ khối lượng riêng $2,58 - 2,59\text{g/cm}^3$, độ rắn theo thang Mohs gần bằng 1, màu trắng hoặc vàng tươi nếu lẫn tạp chất hữu cơ hay sắt. Dưới kính hiển vi có độ phóng đại lớn ta thấy kaolinite nằm ở dạng liên thể hình lục lăng hoặc những tấm riêng biệt.

Monothermite: $0,2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$ có tinh thể hình tấm, không tạo thành liên thể, nhiệt độ kết khối thấp hơn, độ dẻo cao hơn.

Hydrargilite: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (65,4% Al_2O_3 , 34,6% H_2O) có khối lượng riêng $2,35\text{g/cm}^3$, độ rắn 2,5 - 3,5, màu trắng.

α -quartz: (SiO_2) có trong đất sét ở dạng lớn hoặc nhỏ. Quartz có ảnh hưởng đến tính chất kỹ thuật của đất sét.

Pyrite: FeS_2 độ rắn 6-6,5 dễ dàng nhận nó ở dạng màu đồng thau, mặt có vết gạch. Thường gặp pyrite ở dạng hạt nhỏ, đôi khi có hạt đến 5 cm.

Marcassite: FeS_2 khác với pyrite là nó nằm ở dạng hình lao.

Calcite: CaCO_3 thường gặp trong dạng hạt riêng biệt, với HCl loãng sẽ phản ứng tạo thành CO_2 .

Rutile: TiO_2 thường gặp ở trạng thái bột mịn ilmenite. Các tạp chất khác trong đất sét như $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zircon ZrSiO_4 , disthene $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, tourmaline $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Mg}, \text{Al})_6 [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6 (\text{O}, \text{OH})_{30}]$, v. v.

3. Thành phần hạt hay độ phân tán của đất sét

Mức độ phân tán của đất sét được đặc trưng bằng kích thước hạt của chúng. Độ phân tán có một giá trị lớn để đánh giá độ dẻo, độ liên kết và độ kết khối của đất sét, cũng như độ tap bản trong đất sét. Độ liên kết, độ kết khối phụ thuộc vào hàm lượng hạt nhỏ nhất của chúng tức là hạt $< 2 - 0,2$ micron. Hạt lớn hơn $0,1 - 0,15$ mm thường là tạp chất.

Hạt của đất sét $0,01 - 0,005$ mm là những mảnh vỡ của quartz, tràng thạch, mica, khoáng sắt (granat, magnetite, Fe_2O_3 , pyrite, marcassite), zircon, v.v. Hạt $0,005 - 0,001$ mm cũng là các mảnh vỡ của vật liệu ban đầu. Còn loại hạt $< 0,001$ mm là những khoáng như kaolinite, monothermite và các loại alumosilicat khác.

Các hạt của kaolin có dạng hình tấm, vẩy liên kết với nhau thành liên thể lăng trụ, hoặc nó nằm riêng và kích thước của nó giống với các phân tử keo. Điều đó giải thích rằng đất sét là loại vật thể có tính chất của vật thể keo.

Đặc tính đặc biệt về thành phần của đất sét là có nhiều hạt nhỏ hơn so với kaolin. Còn loại đất sét montmorillonite (bentonite) rất dẻo có nhiều hạt nhỏ hơn đất sét chịu lửa. Thành phần hạt của kaolin, đất sét và bentonite cho trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hạt của nguyên liệu

Tên nguyên liệu	Lượng hạt %, nhỏ hơn		
	$< 2\mu$	$< 0,5\mu$	$< 0,1\mu$
Kaolin	28–80	10–35	0,2
Đất sét	75–90	45–70	5–15
Bentonite	70–95	25–90	10–60

Qua bảng trên ta thấy rằng khác nhau giữa các nguyên liệu về hạt $< 2\mu$ rất ít, về hạt $< 0,1\mu$ rất nhiều. Độ dẻo, độ liên kết của chúng đều quan hệ chặt chẽ với lượng hạt rất mịn đó.

4. Độ dẻo và khả năng liên kết của đất sét

Độ dẻo là tính chất rất quan trọng của đất sét chịu lửa. Do độ dẻo mà đất sét duy trì được hình dạng của mình, không có kẽ nứt khi tác dụng một

nội lực không lớn lắm. Nhưng đất sét ở trạng thái dẻo chỉ khi chúng có độ ẩm cao. Đất sét khô thì giòn, khi miết có ánh trơn như mỡ. Cho nước vào đất sét, đầu tiên độ dẻo tăng dần lên đến giá trị cực đại, sau đó lại hạ thấp do quá nhiều nước và chuyển sang dạng huyền phù. Độ dẻo của đất sét gây nên do tính chất phân tán keo của chúng, độ dẻo càng cao khi lượng hạt mịn càng cao và càng cần nhiều nước. Theo độ dẻo người ta chia ra loại rất dẻo, dẻo trung bình, ít dẻo và không dẻo. Đa số kaolin thuộc loại ít dẻo và không dẻo.

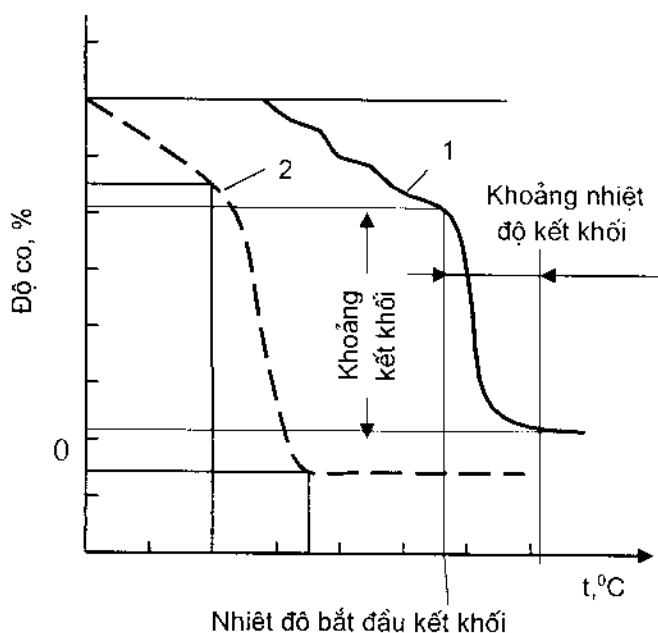
Đất sét càng dẻo thì khả năng liên kết của chúng càng lớn. Khả năng liên kết của đất sét trong kỹ thuật sản xuất samốt rất quan trọng vì khi đó có thể dùng nhiều samốt ít đất sét mà phối liệu vẫn đảm bảo tính chất đóng khuôn, mặt khác sản phẩm ít co khi nung, kích thước lại chính xác.

Để tăng độ dẻo có thể cho thêm chất điện giải như kiềm, soda, thủy tinh lỏng v.v. Điều này cũng tương tự như dùng cho huyền phù, hồ đổ rót cho sản phẩm mỏng hình thù phức tạp (như gốm sứ).

5. Độ kết khối của đất sét

Độ kết khối của đất sét đặc trưng bằng mức độ sít đặc của sản phẩm sau khi nung. Nhiệt độ kết khối là nhiệt độ khi đó sản phẩm sẽ sít đặc nhất. Khoảng kết khối là khoảng nhiệt độ tiến hành hành sít đặc nhanh, là khoảng cách giữa nhiệt độ bắt đầu kết khối và nhiệt độ biến dạng. Khi nâng nhiệt độ cao quá, đất sét sẽ phồng lên do khí tạo ra, khối lượng thể tích giảm. Mặc dù khối lượng thể tích giảm nhưng độ hút nước và độ xốp biểu kiến có thể không tăng do 'huỷ tinh có thể tạo thành các lỗ kín không cho nước thấm qua được.

Nhiệt độ và khoảng kết khối của đất sét biểu thị bằng độ co khi nung cho trong hình 2. Người ta phân biệt đất sét có nhiệt độ kết khối thấp và cao, đất sét có khoảng kết khối dài và ngắn. Nguyên liệu tinh khiết nói chung có nhiệt độ kết khối cao hơn và khoảng kết khối dài hơn. Sự kết khối của đất sét kèm theo hiện tượng co và thường gọi là co lửa – khoảng 10 – 16%.



Hình 2. Nhiệt độ và khoảng kết khối

1 – Khoảng kết khối ngắn 2 – Khoảng kết khối dài

Độ dẻo của đất sét chỉ có giá trị khi sản xuất samôt bằng phương pháp dẻo. Đất sét khô hoặc bán khô có thể dùng tốt trong trường hợp nén bán khô. Độ kết khối của đất sét khi nung rất cần thiết như khi sử dụng chúng làm chất kết dính, cũng như khi sản xuất samôt từ chúng. Vì vậy đất sét chứa nhiều cacbon hoặc chất hữu cơ dùng để sản xuất samôt đặc không được tốt lắm.

6. Đất sét và kaolin chịu lửa ở nước ta

Đất sét chịu lửa ở nước ta cho đến nay vẫn chưa phát hiện được mỏ nào có chất lượng cao, trữ lượng lớn. Cho đến ngày nay trên cả nước có 5 đến 6 cơ sở sản xuất gạch samôt, nguyên liệu cung cấp cho các đơn vị sản xuất này hầu hết là nguyên liệu địa phương với trữ lượng không lớn, chất lượng không cao lại không đồng đều, không ổn định. Tiêu chuẩn của đất sét và kaolin chịu lửa ở nước ta cho trong bảng 2 và 3.

Bảng 2. Các chỉ tiêu kỹ thuật của đất sét chịu lửa theo TCVN 6587:2000.

Các chỉ tiêu	Mức		
	Loại I	Loại II	Loại III
1. Hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3), % không nhỏ hơn	32	28	23
2. Hàm lượng sắt oxit (Fe_2O_3), % không lớn hơn	2,0	3,0	4,0
3. Độ dẻo (chỉ số dẻo) không nhỏ hơn	20		
4. Độ chịu lửa, °C không nhỏ hơn	1710	1650	1580

Bảng 3. Các chỉ tiêu kỹ thuật của kaolin chịu lửa theo TCVN 6588: 2000.

Các chỉ tiêu	Mức		
	Loại 1	Loại 2	Loại 3
1. Hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3), % không nhỏ hơn	36	32	28
2. Hàm lượng sắt oxit (Fe_2O_3), % không lớn hơn	1,5	2,0	3,0
3. Độ chịu lửa, °C không nhỏ hơn	1730	1670	1580
4. Thành phần cỡ hạt (%), lượng còn lại trên sàng 0,25 mm không lớn hơn (chỉ tiêu này không áp dụng cho đá kaolin)	0	2	5

Mỏ đất sét chịu lửa lớn nhất ở nước ta hiện nay là đất sét Trúc Thôn–Hải Dương. Thành phần hoá học của chúng trong bảng 4. Nhìn chung, đất sét Trúc Thôn thuộc loại có độ dẻo cao nhưng hàm lượng $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ nhỏ hơn 28%. Vì vậy nó thuộc loại đất sét chịu lửa cấp thấp vì độ chịu lửa thường nhỏ hơn 1650°C . Đất sét chịu lửa Tuyên Quang và một vài vùng khác cho trong bảng 4.

Ở nước ta kaolin chịu lửa tương đối nhiều như Tấn Mài (Quảng Ninh), Định Trung (Vĩnh Yên), Tà Phình (Lào Cai), Trại Mát (Lâm Đồng) v.v. Thành phần của chúng cho trong bảng 5 và tiêu chuẩn kaolin cho vật liệu chịu lửa xem trong bảng 3. Trong số kaolin nói trên, kaolin Tấn Mài ở dạng đá có thành phần tương đối tinh khiết. Có những vỉa hàm lượng Fe_2O_3 nhỏ hơn 0,1% và hàm lượng Al_2O_3 tương ứng với thành phần lý thuyết của kaolinite.

Nhìn chung nguyên liệu sét chịu lửa của chúng ta có chất lượng không cao. Kaolin có thể đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật song công nghiệp khai thác, làm giàu, phân loại để đảm bảo đồng nhất chưa được tổ chức hợp lý.

Đất sét và kaolin của các nước thường ở dạng mỏ lớn, trữ lượng lớn. Để tham khảo chất lượng ta có thể xem bảng 6.

Bảng 4. Thành phần hoá học của một số mỏ sét chịu lửa Việt Nam

Loại sét	Thành phần hoá học (%)								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
Tuyên Quang	53.34	1.38	30.39	2.78	0.40	0.54			14.50
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Trúc Thôn Hải Dương	62.00	3.50	34.97	7.10	3.25	1.80			15.50
	54.06	0.50	22.27	1.67	0.21	0.05	2.50	0.70	6.32
Mạo Khê Quảng Minh	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	65.00	1.35	28.09	4.24	2.31	1.85	2.80	0.90	8.74
Xuân Mai Hoà Bình	44.69	0.10	17.06	1.00	0.90	0.12	2.50 – 4.29		—
	—	—	—	—	—	—			
Thanh Hoá	64.86	1.77	35.49	5.00	2.17	1.30			
	51.15		31.40	2.39			1.62	0.11	
Tân Thành Đông Nai	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	53.80		33.45	2.79			1.95	0.22	
Vinh Tân – Đông Nai			31.10	2.75					13.50
	—	—	—	—	0.15	0.30	0.10	0.22	—
Tân Thành Đông Nai			36.15	3.99					15.20
	65.82	0.71	20.09	0.98	0.00	0.18	1.56	0.03	5.93
Vinh Tân – Đông Nai	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	69.14	0.99	21.02	2.87	0.21	0.52	1.78	0.16	7.18
Vinh Tân – Đông Nai	60.0		17.50	1.00					7.00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vinh Tân – Đông Nai	68.00		20.00	1.50					8.00

Bảng 5. Chất lượng một số kaolin chịu lửa đang sử dụng

Tên mỏ	Độ chịu lửa t, °C	Thành phần hoá học (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
Tấn Mai – Quảng Ninh	1750	46,02	35,85		0,12					
		–	–	0,99	–	1,68	0,25	0,18	0,26	13,56
Tà Phình Lào Cai	1750	40,83	36,32		0,39					
		43,90	36,09	2,2	2,1			0,03	0,06	14,00
Định Trung – Vĩnh Yên	1750	–	–	0,62	–			–	–	–
		48,06	34,18		1,47			1,3	0,19	12,30
Định Trung – Vĩnh Yên	1750	53,36	30,56		2,40					9,91
Phú Thọ	>1750	46,54	33,66		0,84	0,49	0,80			10,06
		–	–		–	–	–			–
Đại Từ – Thái Nguyên	1730	48,56	35,20		1,52	0,59	0,86			13,10
		43,3	34,66							
Đại Từ – Thái Nguyên	1730	–	–		3,16	0,38	0,70			14,40
		65,74	36,33							
Trại Mát – Đà Lạt	1710	45,04	37,04	0,27	2,49	0,0	0,0	1,15	0,08	13,07
		–	–	–	–	–	–	–	–	–
		45,42	36,00	0,28	4,09	0,0	0,2	0,73	0,03	13,09

Bảng 6. Thành phần % đất sét và kaolin ở một vài nước

Nước	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
Georgia (Mỹ)	45,68	1,43	38,51	0,44	0,24	0,14	0,14	0,04	13,15
Hàn Quốc (đã nung)	53,02	0,33	43,10	1,79	0,35	0,31	0,43	0,28	0,09
Nhật (đã nung)	53,48	2,12	37,41	2,14	0,32	0,26	0,92	0,27	2,90
Trung Quốc (đã nung)	49,28	0,79	47,66	0,99	0,39	0,15	0,09	0,13	0,07

III. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

Công nghệ sản xuất gạch samôt ở giai đoạn chuẩn bị phối liệu gồm 2 phần: chuẩn bị đất sét kết dính và chuẩn bị phụ gia gây samôt.

1. Chuẩn bị đất sét làm chất kết dính

Đất sét để làm chất kết dính trong phối liệu sản xuất gạch chịu lửa samôt cần phải phân phối đều giữa các hạt samôt. Vì vậy chúng cần phải lần lượt nghiền hay thái, sấy, nghiền mịn và có thể sàng rồi chuyển đến kho. Muốn sấy khô được tốt, có hiệu quả phải dùng máy nghiền trục răng hay máy thái đất thành lát mỏng. Để sấy đất sét thường dùng lò sấy thùng quay có đệm làm việc theo nguyên tắc cùng chiều giữa khí và đất. Độ ẩm đất sét vào lò sấy 15 – 25%, sau khi sấy 5 – 7%, nhiệt độ khí vào sấy 600 – 800°C ra 105 – 120°C. Vì làm việc cùng chiều nên không sợ đất bị quá nhiệt tránh được dehidrat hoá.

Nghiền đất sét thường dùng máy nghiền lô xô, với độ ẩm 10 – 12% sau khi nghiền hạt <0,54 mm đạt tới hơn 70%. Sau khi nghiền xong có thể sàng, hạt lớn hơn 1,5 – 2 mm sẽ quay về máy nghiền.

Mới nhất hiện nay người ta dùng hệ thống máy sấy nghiền liên hợp với quạt hút qua cyclôn lắng bụi. Đầu tiên nguyên liệu qua máy tiếp liệu vào máy nghiền tại tháp đứng cùng với khói lò. Đất sét mịn bay theo khí nóng qua cyclon để lắng bởi quạt hút. Dùng kiểu này tiêu tốn năng lượng chung ít hơn 25% so với phương pháp sấy thùng quay và nghiền trong máy lô xô. Kích thước của máy lại nhỏ, đầu tư vốn ít so với phương pháp trên, thành phần hạt và độ ẩm dễ điều chỉnh.

2. Nung samôt

Samôt sản xuất bằng cách nung đất sét hay kaolin đến nhiệt độ kết khối, độ hút nước của nó không quá 5%, loại đặc biệt nhỏ hơn 2% (ở loại hạt nhỏ 2 – 3 mm). Độ hút nước phụ thuộc vào nhiệt độ nung và phương pháp chuẩn bị đất sét. Người ta tận dụng các mảnh vỡ, phế phẩm samôt nhưng độ xốp của nó cao so với samôt đã nung đến kết khối.

Để nung đất sét hay kaolin thành samôt có nhiều phương pháp. Hiện nay ở nhiều nhà máy dùng lò đứng nhưng tốt hơn cả là dùng lò quay đốt bằng nhiên liệu khí hay dầu FO. Nếu đốt bằng nhiên liệu rắn, xỉ sẽ làm bẩn

samôt và giảm chất lượng samôt. Lò quay là lò cơ khí hoá cao, chất lượng samôt cao và đồng nhất cao (độ hút nước <5%). Chỉ tiêu kỹ thuật lò nung samôt cho trong bảng 7.

Bảng 7. Chỉ tiêu kỹ thuật các lò nung samôt

Kiểu lò	Các chỉ tiêu tiêu tốn lên 1 tấn sản phẩm			Thời hạn toàn chu trình nung (giờ)
	Nguyên liệu (tấn)	Nhiên liệu tiêu chuẩn (tấn)	Nhân lực (Người/ giờ)	
Lò gián đoạn	1,4–1,5	0,30–0,35	5–8	125–200
Lò vòng	1,4–1,5	0,10–0,15	5–7	125–160
Lò đứng	1,4–1,5	0,10–0,13	2–3	40–55
Lò quay	1,4–1,5	0,13–0,15	0,7–2,0	2–3

3. Nghiền samôt

Ra khỏi lò nung samôt phải đập nhỏ trong máy đập hàm, hoặc trong máy đập còn đến kích thước 20 – 30 mm. Sau đó chúng được nghiền nhỏ trong máy nghiền quả lăn (xa luân), máy búa, máy nghiền trục nhãn, máy nghiền côn. Thời gian hiện nay người ta dùng máy nghiền quả lăn nặng với cấu tạo đơn giản, năng suất cũng tương đối cao hoặc dùng máy đập búa với khe sàng tương ứng. Máy nghiền quả lăn có ưu điểm là hạt tạo ra tương đối tròn để sắp xếp hạt trong phối liệu có mật độ cao.

Trong công nghiệp vật liệu chịu lửa thường dùng các cỡ hạt khác nhau do đó sau khi nghiền samôt phải sàng phân loại hạt và người ta hay dùng máy sàng rung. Kích thước hạt lớn nhất của samôt 3 – 5 mm.

Để có các loại hạt mịn (10% còn lại trên sàng 4900 lỗ/cm²) thường dùng các máy nghiền bi có đường kính tương ứng với sản lượng yêu cầu.

4. Lựa chọn thành phần hạt samôt

Thành phần hạt ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm samôt. Điều chỉnh thành phần hạt samôt sẽ thay đổi được tính chất sản phẩm như cường độ, mật độ, độ bền xỉ, độ bền sốc nhiệt, độ thấm khí v.v.

Thực tế với phối liệu samôt chứa nhiều đất sét kết dính (đến 40 – 50%), mật độ sắp xếp của hạt samôt không có giá trị quyết định lên mật độ sản phẩm vì đất sét phá huỷ việc phân phối sắp xếp hạt samôt.

Tuy nhiên loại sản phẩm chứa 20 – 30% đất sét, các hạt samôt nhỏ hơn 0,1 – 0,2 mm có giá trị quyết định lên tính chất sản phẩm samôt. Nếu tăng lượng này lên mặc dù tăng kích thước hạt lớn nhất đến 4 – 5 mm nó vẫn tăng cường mật độ và giảm độ thấm khí của sản phẩm, khi đó độ bền sức nhiệt giảm đi một ít. Nếu giảm lượng hạt nhỏ ngay cả khi giảm độ lớn cực đại của hạt xuống 1 – 2 mm nó sẽ làm sản phẩm bị tã, bở và hạ thấp cường độ của chúng, nhưng nó lại tăng độ bền sức nhiệt lên một ít.

Vai trò quyết định nhất của hạt samôt rất mịn là tác dụng làm gây đất sét kết dính. Đất sét kết dính được làm gây bằng các hạt bụi samôt, khi sấy, nung sẽ giảm co thể tích và mức độ rời đứt giữa đất sét kết dính với hạt samôt lớn sẽ rất nhỏ. Nếu phối liệu chứa tương đối ít hạt lớn thì sản phẩm dễ dàng co thể tích khi nung. Độ co dài tổng của nó so sánh với phối liệu hạt lớn khi cùng tỷ lệ đất sét kết dính tăng lên 2 – 3%. Như vậy sản phẩm chứa nhiều hạt mịn sẽ tăng cường độ và mật độ sản phẩm lên.

Nếu giảm lượng hạt mịn sẽ hạ thấp mức độ làm gây đất sét kết dính. Như thế sự liên kết giữa đất sét kết dính và hạt samôt lớn bị đứt rời khi nung. Hạt samôt lớn lại giảm đại lượng độ co tổng của sản phẩm khi nung nên tăng việc tạo thành các kẽ nứt li ti giữa đất sét kết dính và hạt samôt. Điều đó dẫn tới hạ thấp mật độ, cường độ sản phẩm nhưng lại tăng độ bền sức nhiệt của chúng lên.

Như vậy thay đổi lượng hạt nhỏ nhất có thể điều chỉnh được tính chất quan trọng nhất của sản phẩm là độ bền sức nhiệt và độ bền xi. Nếu đồng thời giảm lượng hạt nhỏ, tăng kích thước hạt lớn đến 3 – 5 mm thì sẽ tăng độ bền sức nhiệt. Nếu tăng lượng hạt nhỏ đồng thời hạ thấp độ lớn của hạt xuống 1,5 – 2 mm thì dẫn tới tăng cường độ, mật độ, độ bền xi của sản phẩm.

Việc lựa chọn thành phần hạt samôt cho sản phẩm nhiều samôt khác với phối liệu samôt thường vì lượng đất kết dính ít (15 – 20%). Cho nên sự sắp xếp các hạt, thành phần hạt của nó có giá trị quyết định lên tính chất sản phẩm. Khi sản xuất sản phẩm nhiều samôt người ta thường dùng 2 hoặc 3 cỡ hạt còn loại samôt thường người ta không phân riêng cỡ hạt. Phối liệu sản phẩm nhiều samôt độ ẩm khoảng 5 – 6%, để tăng độ liên kết và cường độ viên mộc có thể cho thêm 0,5% keo CLS (khối lượng khô), mặt khác cần thành phần hạt có mật độ sắp xếp cao nhất. Nếu dùng hạt lớn 4 – 5 mm

trung bình 4,5 mm là tối đa, các hạt 0,5 – 1 mm trung bình là 0,75 mm và hạt mịn 0,05 – 0,15 mm trung bình 0,1 mm, tỷ lệ kích thước hạt tương ứng là 6 và 7,5. Tỷ lệ này theo tính toán cũng như thực tế đã được kiểm tra thì mật độ sắp xếp cực đại nếu dùng 2 – 3 loại hạt có tỷ lệ tốt nhất là: hạt lớn 55 – 65%, trung bình 10 – 30%, hạt mịn 15 – 30%.

Tuy nhiên việc lựa chọn thành phần hạt như thế đảm bảo mật độ sắp xếp cao nhưng chưa thấy rõ ảnh hưởng của bột đất sét kết dính khi cho vào một lượng 15 – 20%. Sét cho vào ở dạng hạt < 0,001 đến 0,005 mm là dạng hạt rất mịn sẽ làm phối liệu tiếp tục sít đặc hơn nữa.

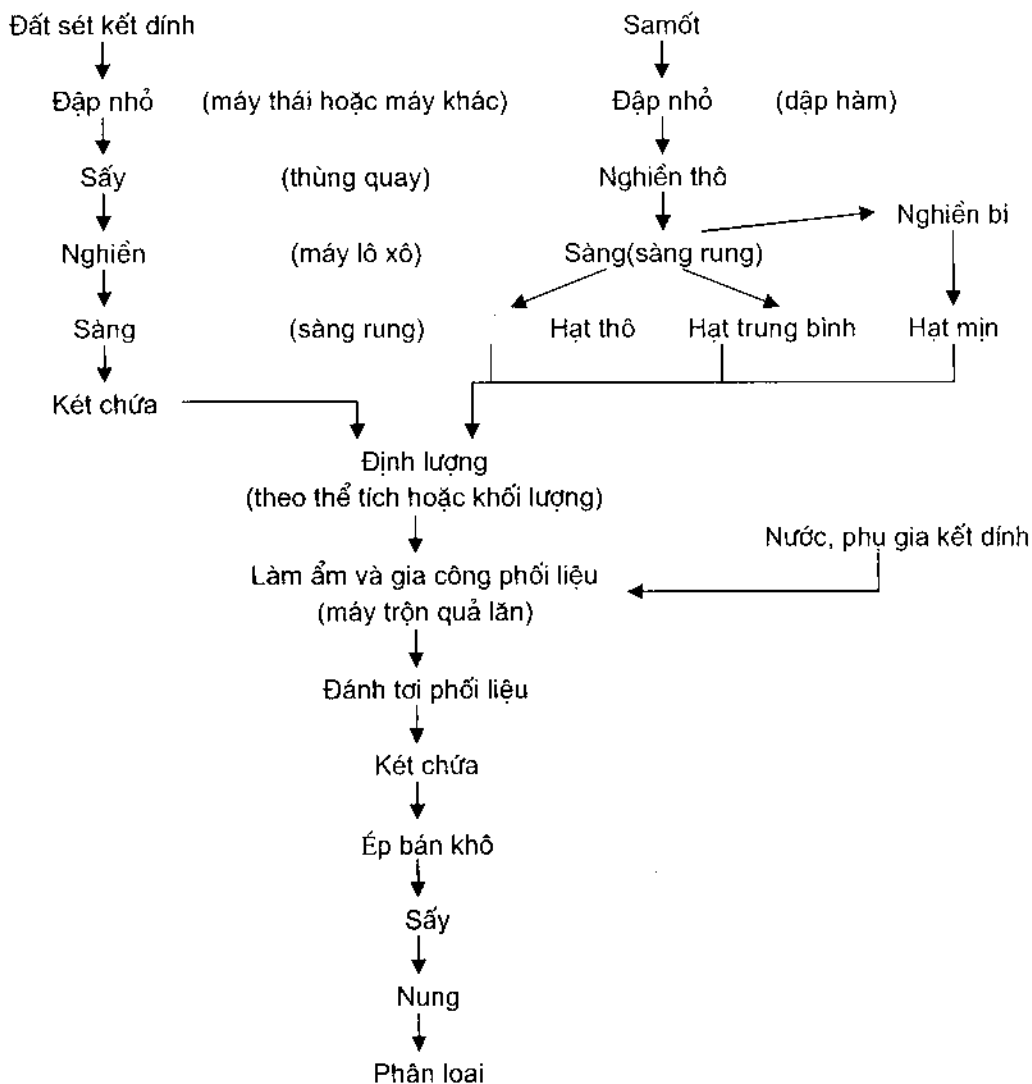
Trong quá trình nung, đất sét sẽ phá hoại sự sắp xếp của hạt trong phối liệu do thay đổi tính chất của chúng và xác định bằng mật độ sản phẩm nung cuối cùng. Sự dao động hàm lượng đất sét trong khoảng 5 – 25% khi không thay đổi lượng hạt lớn thì không ảnh hưởng rõ ràng đến độ co của sản phẩm.

Gạch samôt thường có độ bền sốc nhiệt và cường độ cao chứa gần 40 – 45% hạt < 0,5 mm, hoặc gần 25 – 30% hạt < 0,1 – 0,2 mm. Độ lớn của hạt không quá 4 – 5 mm. Đối với sản phẩm phức tạp và nhỏ hơn, độ lớn của hạt rút xuống còn 2 – 3 mm. Samôt để sản xuất sản phẩm nhiều samôt như đã chỉ rõ gồm 2 loại hạt: hạt từ 0,5 – 1 mm đến 3 – 4 mm và hạt nhỏ nghiền trong máy nghiền bi phải có 85 – 95% hạt lọt qua sàng 4900 lỗ/cm² (0,09 mm).

5. Tạo hình sản phẩm từ phối liệu bán khô

Ép bán khô đảm bảo cho sản phẩm có chất lượng cao nghĩa là kích thước, hình dạng ổn định, cấu tạo đồng nhất, độ bền sốc nhiệt cao. Mật độ, cường độ của sản phẩm ép bán khô đạt rất cao. Phương pháp ép bán khô là phương pháp chủ yếu đối với gạch thường, gạch dị hình đơn giản và cả đối với gạch dị hình phức tạp. Ép bán khô khác với phương pháp dẻo là độ ẩm phối liệu chỉ trong khoảng 7 – 8% (độ ẩm tương đối). Ở độ ẩm như vậy gần 50% đất kết dính không phải nằm ở trạng thái dẻo mà mới ở trạng thái tương nở mà thôi.

Để liên kết giữa đất sét và samôt được tốt, phối liệu đó được chuẩn bị và ép dưới áp suất lớn 300 kg/cm² hoặc cao hơn nhiều. Sơ đồ sản xuất gạch samôt bằng phương pháp ép bán khô cho trong hình 3.



Hình 3. Sơ đồ sản xuất gạch samốt

Để làm tốt sự liên kết giữa đất sét và hạt samốt khi chuẩn bị phối liệu người ta thấm ướt hạt samốt thô bằng đất sét ở dạng huyền phù có hoặc không có chất điện giải. Khi thấm ướt như vậy trên mặt hạt samốt tạo thành một màng mỏng đất sét. Samốt nung kém nên hút hơi ẩm của đất sét hay huyền phù quá mạnh làm màng đất quá khô, sự liên kết giữa hạt samốt với đất sét kém đi, cho nên đối với samốt xấp độ ẩm phối liệu cần phải tăng lên.

Sau đó trộn samôt và sét mịn, các giai đoạn này tiến hành ở máy trộn. Nhiệm vụ của máy trộn không phải chỉ là phân phối đều đất sét giữa các hạt samôt mà còn làm nhiệm vụ liên kết giữa các hạt samôt lại với nhau. Để gia công phối liệu tốt nhất dùng máy trộn quả lăn, vì nó vừa miết, vừa làm sít đặc phối liệu dưới tác dụng của quả lăn. Nếu sử dụng đất sét dẻo kết khối tốt thì không phải dùng máy trộn quả lăn nặng mà dùng loại nhẹ. Việc trộn phối liệu được làm rất nhanh trong máy trộn quả lăn nhẹ (250 kg/quả) kết hợp với máy đánh toi. Khuyết điểm của máy trộn quả lăn ngoài việc tiêu tốn nhiều điện ra, nó còn làm thay đổi thành phần hạt ban đầu, làm chặt phối liệu nên phải đánh toi phối liệu đó. Nhiều nhà máy hiện nay công việc trộn hoàn toàn tự động hoá làm năng suất và chất lượng phối liệu tăng lên nhiều.

Nhiệm vụ ép là làm phối liệu đã chuẩn bị ở trên sít đặc nhất và đồng đều nhất dưới tác dụng của lực ép. Cường độ, mật độ gạch phụ thuộc vào quá trình ép. Loại gạch samôt thường người ta dùng các loại máy nén khác nhau với lực nén đến trên 1000 tấn, nén cùng một lúc 4 viên có kích thước tiêu chuẩn, áp lực riêng đến 400 kg/cm² tùy loại sản phẩm. Để đảm bảo mật độ cao cần loại trừ không khí khỏi phối liệu, có thể dùng phương pháp hút chân không. Tùy theo yêu cầu cũng như hình dạng của gạch mà có thể lựa chọn máy ép và phương pháp ép khác nhau.

Ngoài phương pháp ép bán khô phổ biến người ta còn dùng phương pháp ép dẻo, phương pháp đổ rót đối với sản phẩm đặc biệt.

6. Sấy sản phẩm

Sản phẩm samôt chủ yếu sấy trong lò sấy tuynen liên tục, phòng sấy gián đoạn. Ngày nay các sản phẩm dị hình phức tạp người ta sấy trên các khung đặt trong nhà phơi sấy có nhiệt độ thấp trong thời gian dài.

Hiện nay sản phẩm samôt nén bán khô cho phép ta tăng cường độ sấy lên được, vì thế người ta đã xây lò sấy tuynen ghép với lò nung tuynen. Tác nhân sấy là khí nóng lấy từ lò nung với nhiệt độ khi vào là 180 – 250°C ra 60 – 80°C. Trước khi vào lò nung gạch chịu lửa đã được hâm nóng tại lò sấy.

Thời gian sấy sản phẩm samôt tiêu chuẩn và dị hình nhỏ bằng phương pháp bán khô khoảng 12 giờ, còn phương pháp dẻo thời hạn sấy 20 – 30 giờ. Sấy sản phẩm kích thước lớn khối lượng không quá 5 kg thời hạn sấy 20 giờ, loại 10 – 12 kg cần 40 – 60 giờ, loại 15 – 20 kg lên đến 80 – 100 giờ.

7. Nung sản phẩm

Nhiệm vụ nung là kết khối tốt và đảm bảo mật độ, độ ổn định thể tích, cường độ sản phẩm. Nhiệt độ nung cần thích hợp, nếu quá cao thì sản phẩm có cường độ cao, mật độ lớn nhưng sản phẩm bị biến dạng do bị clinke hoá.

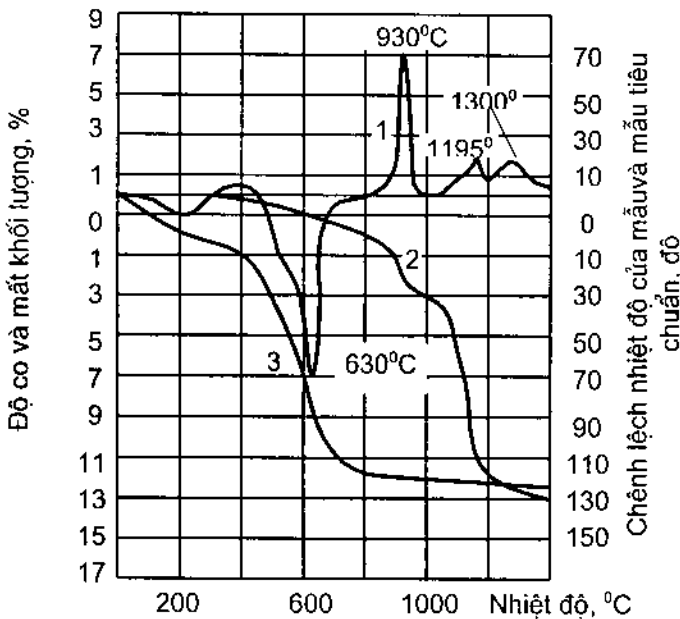
Quá trình hoá lý cơ bản xảy ra khi nung samôt ở từng giai đoạn có khác nhau. Ở nhiệt độ 150 – 200°C sản phẩm tách hết nước cơ học. Tốc độ ở giai đoạn này dao động trong khoảng 10 – 20°C trong 1 giờ. Sản phẩm nhiều samôt thì tốc độ nâng nhiệt độ nhanh hơn so với các loại khác.

Tiếp tục nâng nhiệt độ đến 400 – 550°C tùy theo tốc độ nâng nhiệt độ mà nó dần dần phân huỷ kaolinite, tách ra nước liên kết hoá học. Đồng thời với việc tách nước hoá học sản phẩm co không nhiều lắm (0,5 – 1%) do đó không gây nên ứng suất lớn lắm trong sản phẩm.

Quá trình phân huỷ kaolinite này trực tiếp liên hệ với hiệu ứng thu nhiệt lớn nhất trên đường phân tích nhiệt (hình 4) ở khoảng 450 – 650°C và gây nên hiện tượng tự làm chậm tốc độ tách hơi nước liên kết hoá học.

Trong giai đoạn phân huỷ kaolinite này cường độ của sản phẩm hạ đi một ít, nhưng đồng thời sản phẩm cũng có khả năng biến dạng dẻo.

Thực tế khi nung các sản phẩm đất sét ở giai đoạn này kẽ nứt thường không xuất hiện.



Hình 4. Đường DTA và TGA của samôt

1- Nhiệt độ 2- Độ co 3- Mất khối lượng

Theo ý kiến của nhiều nhà nghiên cứu (V.I Vernatski) kaolinite sau khi phân huỷ nó nằm ở dạng metakaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ đến nhiệt độ $800 - 900^\circ\text{C}$. Một số nhà nghiên cứu khác (A.M.Xokolov), D.X Beliankin...) cho rằng kaolinite khi phân huỷ tạo thành các oxit Al_2O_3 và SiO_2 ở trạng thái lẫn lộn. Hiện nay quan điểm này có cơ sở hơn. Ở khoảng $650 - 900^\circ\text{C}$ sẽ xảy ra biến đổi đồng đều về thể tích nhưng không lớn lắm, độ co tổng quát $1 - 2,5\%$. Tạp chất quartz trong đất sét làm giảm độ co này chủ yếu là do sự giãn nở thể tích khi chuyển từ dạng β sang dạng α -quartz.

Như vậy trong khoảng $200 - 900^\circ\text{C}$ sản phẩm co ít lại đều và nó tiến hành trong trạng thái vật liệu đàn hồi, cường độ ban đầu không cao và tăng lên không nhiều. Ở nhiệt độ $920 - 940^\circ\text{C}$ trên đường phân tích nhiệt ta thấy có hiệu ứng toả nhiệt. Theo nhiều nhà nghiên cứu đó là sự chuyển từ oxit nhôm vô định hình sang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và xuất hiện những mầm tinh thể mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), đồng thời độ co của đất sét tăng một cách nhảy vọt ở giai đoạn này và đạt đến 4% (độ co tăng với tốc độ $0,3\%$ trong 10°C ở khoảng $900 - 950^\circ\text{C}$). Đối với khoảng nhiệt độ này có thể đặc trưng bằng hiện tượng bắt đầu biến dạng dẻo.

Tiếp tục tăng nhiệt độ đất sét bắt đầu được kết khối khoảng $1000 - 1100^\circ\text{C}$. Cường độ kết khối của đất sét phân tán cao hoàn thành ở khoảng kết khối $100 - 150^\circ\text{C}$. Trong khoảng này cứ 10°C nó co thêm $0,6 - 1\%$. Quá trình kết khối của đa số đất sét căn bản kết thúc ở $1200 - 1250^\circ\text{C}$. Tuy nhiên đất sét chịu lửa cao, ít tạp chất nhiệt độ kết khối kết thúc ở 1450°C hoặc hơn. Pha lỏng tạo ra ở khoảng nhiệt độ này xúc tiến quá trình kết khối và tạo ra mullite. Người ta còn nhận thấy ở các nhiệt độ 1190°C và 1300°C có hiệu ứng toả nhiệt không lớn lắm, hiệu ứng đầu do kết tinh mullite hiệu ứng sau do kết tinh cristobalite từ SiO_2 của kaolin phân huỷ.

Sự biến đổi thể tích đất sét khá nhiều khi kết khối có thể xuất hiện kẽ nứt. Tuy nhiên phối liệu samốt thường có độ co khoảng $2 - 4\%$ nên nếu tốc độ nung vừa phải thì không thể nứt được. Như vậy nhờ pha lỏng tạo ra nhanh ở nhiệt độ kết khối ($1100 - 1200^\circ\text{C}$) làm tính dẻo của gạch samốt tăng lên, do đó đốt nóng sản phẩm không đều ở giai đoạn này không ảnh hưởng lắm đến chất lượng sản phẩm.

Đối với sản phẩm samôt trong khoảng 1000 -- 1300⁰C tốc độ nâng nhiệt độ 20 – 30⁰C/h thì không nguy hiểm. Còn phối liệu dùng samôt kết khối thấp có khoảng co mạnh ở 1100 – 1200⁰C và tốc độ nâng nhiệt độ cần hạ xuống 5 – 10⁰C/h. Nhiệt độ nung sản phẩm samôt thường cao hơn nhiệt độ kết khối đất sét kết dính 100 – 150⁰C để sản phẩm cần có cường độ và thể tích ổn định. Duy trì lâu sản phẩm ở nhiệt độ thấp có thể giảm được hiện tượng quá nhiệt nhưng cần phải vượt quá nhiệt độ kết khối của đất sét.

Sản phẩm từ đất sét kaolinite giàu Al₂O₃ nhiệt độ nung hoàn thành ở 1350 – 1380⁰C tiếp tục tăng nhiệt độ lên 1430 – 1450⁰C nó sẽ kết khối tốt hơn và rút ngắn sức co phụ đến mức nhỏ nhất. Sản phẩm samôt chất lượng cao, tạp chất ít, lượng pha lỏng tạo ra ít nên nhiệt độ nung cuối cùng có thể đạt tới 1450 – 1500⁰C.

Quá trình làm nguội samôt chỉ kèm theo co nhiệt mà thôi. Trong thực tế lò công nghiệp sản phẩm samôt kích thước chuẩn làm nguội với tốc độ 60 – 700C/ giờ. Tuy nhiên tốc độ thực tế còn phụ thuộc vào cấu trúc, kích thước của lò, tính chất, kích thước hình dạng của sản phẩm, mức độ làm gãy samôt.

Trong các lò hiện tại giới hạn có thể của tốc độ nung trong lò vòng kéo dài 65 – 80 giờ, lò tuynen 30 – 40 giờ, ở các lò nhỏ hơn khoảng 15 – 20 giờ. Hiện nay nung gạch samôt thường dùng lò gián đoạn kiểu con thoi hoặc lò tuynen.

Các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của các lò này xem trong bảng 8.

Bảng 8. Chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của lò nung gạch samôt

Các chỉ tiêu	Kiểu lò		
	Lò con thoi	Lò vòng	Lò tuynen
Tiêu tổn nhiên liệu tiêu chuẩn % trọng lượng sản phẩm nung	15–20	10–12	8–7
Nhân công ra vào lò 1 tấn sản phẩm nung: người/ giờ	1,0–2,0	3,0–5,8	1,0–2,0
Thời hạn toàn quá trình nung, giờ	40 – 80	65–150	40–75

Trên thế giới lò vòng đã được loại bỏ từ thập niên 60 và chỉ tồn tại 2 loại lò: Lò con thoi hoạt động gián đoạn đốt bằng nhiên liệu lỏng hoặc khí, lò tuynen hoạt động liên tục cũng đốt bằng nhiên liệu lỏng và khí.

Lò con thoi có dung tích 10 – 100 m³ hoạt động trên nguyên tắc dùng xe goòng đưa sản phẩm mộc vào lò. Sau khi kết thúc nung, sản phẩm được làm nguội tại chỗ và cuối cùng mở cửa để kéo xe goòng sản phẩm ra ngoài. Lò con thoi đang được sử dụng rộng rãi ở các nước kể cả nước ta để nung gốm sứ và vật liệu xây dựng. Công ty Vật liệu chịu lửa Cầu Đống thuộc Tổng Công ty thuỷ tinh và gốm xây dựng (VIGLACERA) đã đưa vào hoạt động lò con thoi dung tích khoảng 40 m³ với nhiệt độ nung tối đa 1600°C đốt bằng nhiên liệu lỏng.

Mật độ xếp gạch samôt trong lò nung dao động từ 800 đến 1200 kg/m³. Thời gian nung dao động 20 – 30 giờ. Sản phẩm nung trong lò tương đối đồng đều nhờ hệ điều khiển tự động cũng như khí động học trong lò. Do lò hoạt động gián đoạn nên sản lượng nói chung là thấp và tiêu tốn nhiều nhiên liệu hơn. Tuy nhiên nó phù hợp với cơ sở sản xuất có sản lượng nhỏ hoặc dùng để nung những sản phẩm thuộc chủng loại đặc biệt với sản lượng thấp.

Lò tuynen là loại lò phổ biến nhất để nung gốm sứ nói chung và vật liệu chịu lửa nói riêng do năng suất lớn, tiêu tốn nhiên liệu thấp, tự động hoá hoàn toàn được, năng suất lao động cao. Để sản xuất gạch samôt thường dùng lò nung tuynen dài 60 – 80m, rộng 1,5 – 3m, chiều cao từ mặt xe goòng đến trần lò 1,2 – 1,4m, càng giảm chiều cao thì sẽ nung càng đều. Để đảm bảo sản lượng có thể tăng chiều rộng của lò và hiện nay chiều rộng lớn nhất của lò đạt 3,2m. Thời gian nung tính từ lúc gạch vào đến lúc gạch ra lò dao động trong khoảng 40 – 60 giờ. Mật độ xếp gạch trong lò cũng dao động từ 650 đến 1200 kg/m³. Cũng như lò con thoi, nhiên liệu tốt nhất để đốt lò là nhiên liệu khí, sau đó là nhiên liệu lỏng như dầu diesel, mazút, dầu hoả. Đặc tính của một vài loại lò tuynen nung gạch chịu lửa samôt cho trong bảng 9.

Bảng 9. Chỉ tiêu vài lò tuynen nung gạch samôt

Các chỉ tiêu của lò	A	B	C
Chiều dài lò, m	148,5	80	60
Chiều rộng xe goòng, m	2,1	2,1	3,0
Chiều dài xe goòng, m	1,65	2,5	3,0
Lượng xe goòng trong lò, cái	90	32	20
Lượng gạch xếp trên 1 goòng, tấn	4,8	6,1	14,8
Lượng gạch xếp trên 1 goòng, tấn	4,8	6,1	14,8
Nhiệt độ nung, °C	1450	1400	1400
Thời gian nung, giờ	51	74	40
Năng suất, T/ngày	202	73	178
Năng suất riêng, Kg/m ³ , ngày	352	288	545

IV. CÁC LOẠI SẢN PHẨM SAMÔT KHÁC

1. Sản phẩm samôt kaolin

Trong những năm gần đây do cần tăng chất lượng đối với gạch samôt nên người ta đã sản xuất sản phẩm samôt kaolin. Việc sử dụng kaolin làm nguyên liệu ban đầu đã tăng hàm lượng Al₂O₃ đến 42 – 45% và giảm được tổng số các chất nóng chảy từ 5 – 6% xuống 2,5 – 3%.

Kỹ thuật sản xuất gạch samôt kaolin tương tự như samôt từ đất sét, chủ yếu là dùng nguyên liệu tinh khiết hơn, nhiệt độ nung thành samôt là 1400–1500°C và nung sản phẩm là 1450 – 1500°C.

Phương pháp chuẩn bị phối liệu và nén sản phẩm tương tự phối liệu bán khô nhiều samôt. Tuy nhiên do kaolin kém dẻo nên có thể cho thêm.gi mật, keo CLS vào phối liệu để tăng cường độ sản phẩm và có thể dùng một lượng nhỏ nhất đất sét dẻo loại tốt.

Như vậy với phương pháp sản xuất hiện đại ta có thể sản xuất sản phẩm samôt kaolin có độ bền sốc nhiệt lớn, độ bền xỉ cao so với samôt

thường. Mặc dù kỹ thuật sản xuất có phức tạp hơn, nhiệt độ nung có cao hơn, giá nguyên liệu đắt hơn nhưng nó được bù đắp bằng các tính chất của nó cao hơn nhiều so với samôt thường.

Để so sánh tính chất của sản phẩm samôt kaolin với samôt thường có thể xem trong bảng 10 như sau:

Bảng 10. So sánh tính chất samôt kaolin và samôt đất sét

Loại sản phẩm	Hàm lượng Al_2O_3 , %	Nhiệt độ nung, °C	Độ chịu lửa, °C	Tổng tạp chất nóng chảy %	Nhiệt độ biến dạng, °C	
					Bắt đầu	40%
Samôt kaolin	40–44	1450–1500	1750–1770	2,5 – 3	1500	1650
Samôt đất sét	38–40	1350–1420	1710–1750	5 – 6	1400	1600

2. Sản phẩm bán axit

Sản phẩm bán axit là sản phẩm có hàm lượng Al_2O_3 <30%, SiO_2 >85% sản xuất từ đất sét hoặc kaolin tự nhiên có chứa quartz tự do hoặc cho thêm vào để làm gãy nó.

Đất sét bán axit tương đối nhiều còn đất sét chịu lửa chất lượng cao tương đối hiếm nên để dành cho sản phẩm samôt. Hiếm khi người ta lại pha thêm phụ gia chứa nhiều quartz vào đất sét chất lượng cao để sản xuất gạch bán axit vì như thế là lãng phí nguyên liệu.

Các hạt quartz nhỏ có ảnh hưởng đến đặc tính kết khối sản phẩm khi nung. Ở nhiệt độ thấp (đến 1200°C) nó làm sản phẩm tã xộp do sự giãn nở từ β - SiO_2 sang α - SiO_2 và nó có thể bắt đầu chuyển thành cristobalite. Ở nhiệt độ cao hơn (>1300 – 1350°C) sản phẩm kết khối và sít đặc lại. Sự giãn nở của quartz ở nhiệt độ thấp sẽ được bù trừ bằng độ co của đất sét khi kết khối. Ở nhiệt độ cao pha lỏng tạo ra nhiều và sẽ tăng độ co, giảm nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng của sản phẩm bán axit.

Kỹ thuật sản xuất gạch bán axit có đặc biệt là lượng samôt dùng rất ít, khoảng 10 – 20%. Đất sét bán axit làm gãy tự nhiên bằng các hạt quartz <0,05 – 0,10 mm có độ co lửa nhỏ. Cho nên tùy theo hàm lượng quartz có thể không cần dùng samôt.

Sản phẩm bán axit dùng nguyên liệu làm gày tự nhiên dễ kiếm, rẻ hơn samôt, thay thế được cho gạch samôt loại C và B ở một số lò. Phương pháp sản xuất gạch bán axit không khác gì samôt chỉ khác mức độ làm gày phối liệu vào khoảng 10 – 20% samôt mà thôi.

3. Sản phẩm samôt không nung và nung thấp

Sản phẩm samôt không nung cũng dùng được ở vài loại lò nhưng phải có cường độ cần thiết, bền vững với nước cao hơn so với viên mộc samôt thường. Theo tiêu chuẩn một số nước độ co phụ của chúng khi dùng không vượt quá 0,7%.

Yêu cầu kỹ thuật trên có thể dễ dàng thoả mãn bằng cách cho vào phối liệu một ít keo CLS (1 – 2%) hoặc H_3PO_4 2,5 – 7%. Sau khi đã tạo hình, sản phẩm sấy khô đã có thể cho cường độ cao đến trên 150 – 200 kg/cm². Sản phẩm này có thể dùng xây lò được mà không cần nung hoặc nung sơ bộ ở nhiệt độ thấp 600°C.

V. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG

1. Tính chất

Gạch chịu lửa samôt, samôt kaolin, bán axit là những gạch phổ biến, tính chất cơ bản được đặc trưng bằng những chỉ tiêu cho trong bảng 11.

Bảng 11. Tính chất cơ lý của sản phẩm samôt theo TCVN 4710:1998

Các chỉ tiêu	Loại sản phẩm samôt		
	SA	SB	SC
Hàm lượng % Al_2O_3 không nhỏ hơn	35	30	28
Độ chịu lửa không nhỏ hơn °C	1730	1650	1580
Sức co phụ % không quá	0.6	0.6	0.6
ở nhiệt độ °C	1400	1300	1200
Nhiệt độ °C bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² không nhỏ hơn	1400	1300	1200
Cường độ nén kg/cm ² không nhỏ hơn	250	200	150
Độ xốp biểu kiến % không lớn hơn	22	23	24
Khối lượng thể tích g/cm ³ không nhỏ hơn	2,0	1,95	1,9

Độ chịu lửa, nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng của sản phẩm không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng $\%Al_2O_3$, mà còn vào lượng cũng như loại tạp chất, công nghệ sản xuất chúng. Chính vì vậy có nhiều sản phẩm samôt có hàm lượng $\% Al_2O_3$ chỉ 32 – 34% nhưng nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kG/m² đạt tới 1420 – 1450^oC và độ chịu lửa trên 1730^oC.

Nhiệt độ bắt đầu biến dạng của gạch bán axit (SiO_2 không nhỏ hơn 75%) cao hơn một ít so với samôt. Nhưng nhiệt độ biến dạng hoàn toàn (40%) lại thấp hơn so với samôt và thường không quá 1450 – 1500^oC. Tính chất gạch chịu lửa bán axit có thể tham khảo tiêu chuẩn của Nga cho trong bảng 12.

Sản phẩm samôt kaolin có nhiệt độ biến dạng bắt đầu ở 1450 – 1550^oC và phá huỷ ở 1600 – 1650^oC do độ tinh khiết của nguyên liệu cũng như của sản phẩm cao hơn.

Bảng 12. Tính chất cơ lý của sản phẩm bán axit (Tiêu chuẩn Nga)

Các chỉ tiêu	Loại sản phẩm		
	A	B	C
Độ chịu lửa, ^o C, không nhỏ hơn	1710	1670	1610
Co và nở phụ ở nhiệt độ (^o C), %, không quá	1400 0.5	1350 0.5	1250 1.0
Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , ^o C, không nhỏ hơn	1400	1300	Không tiêu chuẩn
Cường độ nén, kg/cm ² , không nhỏ hơn	100	150	100
Độ xốp biểu kiến, %, không lớn hơn	27	30	Không tiêu chuẩn

Sản phẩm samôt nói chung có độ bền sốc nhiệt rất cao và có thể đạt trên 100, đó là loại điển hình cho họ gạch chịu lửa họ alumosilicat.

Tuy nhiên độ bền sốc nhiệt của sản phẩm phụ thuộc vào thành phần phối liệu, phương pháp nén, tạo hình và cấu trúc của sản phẩm. Độ bền sốc nhiệt cao sẽ tăng được tuổi thọ của gạch trong lò nhất là ở những lò làm việc gián đoạn hay ở những lò có dao động nhiệt quá nhiều.

Gạch chịu lửa samôt dùng lâu trong lò nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nung của chúng sẽ làm sản phẩm có độ co phụ. Độ co phụ nhỏ nhất ứng với sản phẩm nhiều samôt kết khối tốt, độ xốp nhỏ, tạp chất ít, mật độ cao.

Sản phẩm bán axit khi dùng có độ co nhỏ hơn so với samôt, một vài loại lại nở. Muốn sản phẩm bán axit có thể tích ổn định thì phải lựa chọn lượng và kích thước hạt quartz trong phối liệu. Đó là ưu điểm lớn của sản phẩm bán axit so với gạch samôt.

Sản phẩm samôt nói chung có độ bền sức nhiệt cao, đó là loại điển hình cho họ gạch chịu lửa họ alumosilicat. Tuy nhiên độ bền sức nhiệt của sản phẩm phụ thuộc vào thành phần phối liệu, phương pháp nén, tạo hình và cấu trúc của sản phẩm.

Nếu hàm lượng samôt tăng lên thì độ bền sức nhiệt tăng lên. Ví dụ sản phẩm có tỷ lệ samôt và đất sét như sau: Từ 40/60 đến 60/40 độ bền sức nhiệt 10 – 25, loại 85/15 đến 90/10 độ bền sức nhiệt 150 và cao hơn (độ bền sức nhiệt ứng với 850°C làm nguội bằng nước).

Sản phẩm samôt và bán axit có tính axit cao, hàm lượng Al_2O_3 càng tăng thì tính axit giảm tương đối. Chính vì vậy các loại gạch này không thể tiếp xúc với gạch hay xỉ kiềm được.

Độ bền xỉ phụ thuộc vào độ xốp và lượng lỗ xốp trong sản phẩm. Tất cả những nhân tố kỹ thuật nào làm hạ thấp độ xốp của sản phẩm đều làm tăng độ bền xỉ của chúng.

2. Ứng dụng

Gạch chịu lửa samôt là loại gạch chịu lửa có độ bền sức nhiệt cao so với nhiều loại gạch khác, độ chịu lửa đạt yêu cầu, độ bền xỉ lớn, nhất là nguyên liệu sản xuất chúng dễ kiếm, rất phổ biến. Cho nên nó là loại gạch dùng nhiều nhất về số lượng cũng như phạm vi sử dụng.

Trong sản xuất gang nó được dùng để xây lò cao, lò gió nóng, thùng đổ gang, đúc phôi. Trong công nghiệp luyện thép nó dùng để xây thùng nước thép, đúc phôi, lò nung phôi v.v. Nước thép có nhiệt độ đến 1500°C đổ vào thùng lót bằng gạch chịu lửa samôt mà gạch chịu lửa vẫn bền vững, điều đó chứng tỏ gạch chịu lửa samôt chịu dao động nhiệt độ rất cao.

Trong công nghiệp silicat nó dùng để xây lò nung đồ gốm, đồ sành, đồ sứ cũng như các lò nấu thủy tinh, nung clinke xi măng, lò khí hoá than, các ghi đốt nhiên liệu, buồng đốt nóng không khí, nồi nấu thủy tinh, men sắt v.v.

Ngoài ra nó còn sử dụng trong luyện cốc, luyện kim màu, nồi hơi, lò điện, công nghiệp hoá chất, hoá dầu, hoá thực phẩm v.v. Phạm vi sử dụng của nó rất rộng rãi, nguyên liệu dễ kiếm nên khối lượng sản xuất tương đối nhiều. Hiện nay gạch samôt sản xuất ra chừng 70% tổng sản lượng gạch chịu lửa thế giới.

CHƯƠNG VI

VẬT LIỆU CHỊU LỬA CAO ALUMIN

Vật liệu chịu lửa cao alumin là loại vật liệu hệ $Al_2O_3 - SiO_2$ với hàm lượng % Al_2O_3 trên 45%. Sau vật liệu chịu lửa samôt thì vật liệu chịu lửa cao alumin chiếm vị trí thứ 2 về sản lượng cũng như phạm vi sử dụng.

I. PHÂN LOẠI VÀ CƠ SỞ KHOA HỌC

1. Phân loại vật liệu chịu lửa cao alumin

Nước ta hiện nay phân loại vật liệu chịu lửa cao alumin thành các cấp như trong bảng 1 (TCVN 5441:2004).

Bảng 1. Phân loại VLCL cao alumin dựa vào hàm lượng % Al_2O_3 theo TCVN 5441:2004

Cao alumin cấp III	$45 \leq Al_2O_3 < 65$
Cao alumin cấp II	$65 \leq Al_2O_3 < 75$
Cao alumin cấp I	$75 \leq Al_2O_3 < 90$
Corun	$\geq 90 \%$

Nhóm cao alumin cấp III tương ứng với khoáng silimanite ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) và đôi khi gọi là mullite giàu SiO_2 . Nhóm cấp II tương ứng với mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), nhóm cấp I tương ứng mullite + corun ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3$).

Hàm lượng Al_2O_3 là chỉ tiêu ảnh hưởng quyết định đến tính chất sản phẩm. Nói chung hàm lượng Al_2O_3 càng cao thì tính chất sản phẩm càng cao, do đó cần lựa chọn nguyên liệu cho thích hợp trong sản xuất cao alumin.

2. Cơ sở hoá lý

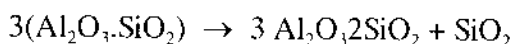
Cơ sở hoá lý của vật liệu chịu lửa cao alumin vẫn là giản đồ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ trong chương V. Qua giản đồ này ta thấy rằng khi Al_2O_3 nhỏ hơn 70% thì pha bền vững nhất đến 1850°C (1910°C) là mullite. Tiếp tục tăng hàm lượng Al_2O_3 vượt quá 71,8% Al_2O_3 trong hệ lại tạo ra một pha rắn chịu lửa hơn đó là corun. Trên giản đồ, giữa mullite và corun có điểm otecti ở 1840°C ứng với 77,5% Al_2O_3 và 22,5% SiO_2 . Trong khoảng 71,8 - 78% Al_2O_3 , mullite sẽ tạo với corun thành dung dịch rắn. Nếu hàm lượng Al_2O_3 vượt quá 78% thì hệ sẽ nằm trong khu kết tinh corun ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) và pha lỏng khi nhiệt độ trên 1840°C . Khi làm nguội ta có tinh thể corun và dung dịch rắn mullite. Corun là khoáng có nhiệt độ nóng chảy cao nhất $\sim 2043^\circ\text{C}$. Do đó sản phẩm chứa càng nhiều corun thì tính chịu lửa của sản phẩm ngày càng tăng. Cũng qua giản đồ trên chúng ta thấy rằng khi hàm lượng Al_2O_3 nhỏ hơn 72%, trong sản phẩm sẽ có mullite. Tất cả SiO_2 sau khi tham dự phản ứng tạo mullite còn dư lại sẽ chuyển thành cristobalite. Nếu trong hệ có tạp chất thì một số SiO_2 sẽ tạo với tạp chất thành pha nóng chảy hay thủy tinh. Chính vì vậy sản phẩm chứa 45 - 62% sẽ có thành phần pha chủ yếu là mullite và cristobalite hay mullite giàu SiO_2 và thành phần hoá học tương ứng $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ tức khoáng silimanite. Nhóm gạch này đứng trước mullite nên đôi khi gọi là tiền mullite.

Corun hay corindon nóng chảy ở 2043°C . Các dạng đá quý hiếm như rubine hay sapphire là $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có lẫn tạp chất làm màu sắc của chúng rất đẹp và thường được dùng làm đồ trang sức.

II. NGUYÊN LIỆU

1. Khoáng nhóm silimanite

Khoáng cao alumin tương đối phổ biến trong thiên nhiên là nhóm silimanite, nhóm này bao gồm các khoáng sau: silimanite, andalusite và disthene (hay kyanite, cyanite). Ba khoáng này có chung một công thức hoá học là $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ứng với 62,9% Al_2O_3 và 37,1% SiO_2 . Khi nung ở nhiệt độ cao chúng đều chuyển thành mullite theo phản ứng sau:



Lượng mullite tạo thành theo phản ứng này là gần 86% và còn lại 14% SiO₂. SiO₂ dư này sẽ biến thành cristobalite hoặc tạo pha thủy tinh với tạp chất. Mặc dù các khoáng này giống nhau về công thức hoá học nhưng cấu trúc tinh thể lại khác nhau do điều kiện hình thành khác nhau nên tính chất hoá lý của chúng cũng khác nhau như trong bảng 2.

Bảng 2. Các tính chất của khoáng nhóm silimanite

Tên khoáng	Độ rắn	Hệ tinh thể	Khối lượng riêng g/cm ³		Thể tích tăng, %	Nhiệt độ bắt đầu kết tinh mullite °C
			Trước khi nung	Sau khi nung		
Kyanite = disthene	4,5-7	Tam tà	3,5-3,6	3,02	16-18	1300-1351
Andalusite	7-7,5	Trực thoi	3,1-3,2	3,02	3-6	1350-1400
Sillimanite	6-7	Trực thoi	3,2-3,25	3,02	7-8	1500-1550

Trong khoáng này, chỉ có kyanite là biến đổi thể tích lớn nhất khi nung ở nhiệt độ tương đối thấp nên khi sản xuất phải nung sơ bộ để chúng tái kết tinh hoàn toàn. Ngược lại andalusite và silimanite biến đổi thể tích ít nên không phải nung sơ bộ và kết tinh mullite ở nhiệt độ cao hơn.

Các tạp chất có trong quặng nhóm silimanite chủ yếu là SiO₂ làm hạ thấp hàm lượng Al₂O₃. Ngoài ra còn chứa nhiều tạp chất dễ chảy làm hạ thấp tính chất của nguyên liệu. Nguyên liệu tinh khiết rất hiếm gặp trong thiên nhiên. Việc làm giàu quặng có rất nhiều khó khăn, đó là nguyên nhân phát triển sản xuất sản phẩm cao alumin từ nhóm này tương đối yếu mặc dù trữ lượng lớn.

Ở nước ta cũng tìm ra được disthene tại Thạch Khoán - Phú Thọ nhưng chưa được đánh giá trữ lượng. Thành phần Al₂O₃ khoảng 50%, SiO₂ - 41,5%, Fe₂O₃ - 3,3%. Công ty VLCL Cầu Đường Viglacera, Công ty Cổ phần VLCL Thái Nguyên đã dùng disthene để sản xuất gạch chịu lửa cao alumin cấp III với hàm lượng Al₂O₃ ≈ 50%. Gạch chịu lửa này đã đáp ứng được yêu cầu một số lò công nghiệp ở nước ta.

Quặng disthene có nhiều ở Nga, Ucraina, Ấn Độ, Mỹ. Andalusite có ở Mỹ, Nam Phi, Pháp. Silimanite có ở Ấn Độ, loại này có thể cưa thành khối

để xây lò vì độ thay đổi thể tích của chúng tương đối thấp. Thành phần vài loại andalusite và kyanite cho trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần andalusite và kyanite

Thành phần hoá	Andalusite			Kyanite Mỹ
	Nam phi 1	Nam phi 2	Pháp	
SiO ₂ %	38,00 %	36,10 %	43,80 %	39,90 %
Al ₂ O ₃	60,30	61,90	53,00	56,00
TiO ₂	0,17	0,15	0,25	1,80
Fe ₂ O ₃	0,72	0,59	1,20	1,60
CaO	0,11	0,06	0,20	0,04
MgO	0,09	0,11	0,15	0,04
Na ₂ O	0,06	0,06	0,20	0,16
K ₂ O	0,22	0,13	0,20	0,16
MKN	0,44	0,28	0,08	0,90

2. Hidrat nhôm

Hidrat nhôm có công thức là Al₂O₃.nH₂O chúng có 3 loại: hidrargillite Al₂O₃.3H₂O, boehmite và diaspor đều có công thức chung là Al₂O₃.H₂O. Tính chất lý học của các hidrat nhôm này cho trong bảng 4.

Bảng 4. Tính chất các dạng hidrat nhôm và oxit nhôm

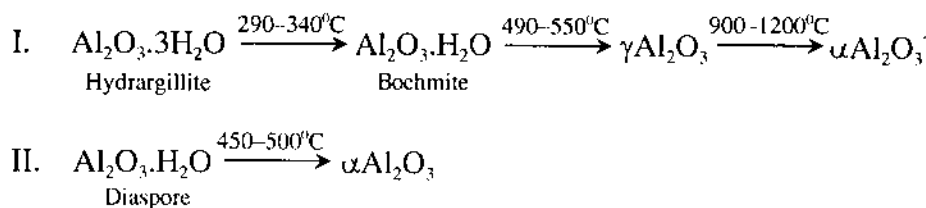
Dạng oxit nhôm	Hàm lượng Al ₂ O ₃ % lý thuyết	Khối lượng riêng g/cm ³	Biến đổi khi đốt nóng, °C
Hidrargillite (Gibbsite) Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	65,4	2,3-2,4	Ở 290-340°C chuyển thành boehmite
Boehmite Al ₂ O ₃ .H ₂ O	85,0	3,01	Ở 490-550°C chuyển thành γAl ₂ O ₃
Diaspor Al ₂ O ₃ .H ₂ O	85,0	3,3-3,4	Ở 450-500°C chuyển thành α Al ₂ O ₃

Dạng oxit nhôm	Hàm lượng Al_2O_3 % lý thuyết	Khối lượng riêng g/cm^3	Biến đổi khi đốt nóng, °C
γAl_2O_3	100,0	3,42–3,47*	Ở 900 – 1200°C chuyển sang dạng α
αAl_2O_3	100,0	3,99–4,0	Bền vững
$\beta Al_2O_3^{**}$	94,0	3,3	Hơn 1600°C phân huỷ và chuyển thành αAl_2O_3 và chất nóng chảy
$R_2O \cdot Al_2O_3$	94,0	3,3	Hơn 1600°C phân huỷ và chuyển thành αAl_2O_3 và chất nóng chảy
$RO \cdot Al_2O_3$	90,0	3,6	

* Đối với tinh thể Al_2O_3 rõ ràng, khối lượng riêng 3,6 g/cm^3 .

** $\beta-Al_2O_3$ là một dãy alumin thay đổi thành phần. Thành phần chính xác của nó không thành lập được. $\beta-Al_2O_3$ thường tạo ra trong corun điện nóng chảy hoặc trong corun tái kết tinh. Sự tạo ra $\beta-Al_2O_3$ do tạp chất Na_2O (0,5 – 0,7%) trong Al_2O_3 kỹ thuật.

Khi đốt nóng sẽ xảy ra sự biến đổi không thuận nghịch từ dạng nọ sang dạng kia theo sơ đồ sau:



Hidrargillite (gibbsite) kết tinh trong hệ đơn tà hay một phương xiên không màu hoặc có màu xanh lá cây nhạt, xanh da trời nhạt, ánh thủy tinh, độ rắn 2,5 – 3, khối lượng riêng 2,3 – 2,4 g/cm^3 khi đốt nóng đến 290 – 340°C nó mất $2H_2O$ thành boehmite. Hidrargillite chuyển thành $\alpha-Al_2O_3$, giảm thể tích 60% và $\gamma-Al_2O_3$ chuyển sang $\alpha-Al_2O_3$, giảm thể tích 13%.

Boehmite kết tinh ở dạng trực thoi, độ rắn 3,5 – 4, khối lượng riêng 3,019 g/cm^3 , màu thay đổi từ không màu đến vàng nhạt. Khác với diaspor, boehmite khi đốt nóng đến 490 – 550°C nó chuyển thành $\gamma-Al_2O_3$.

Diaspor kết tinh ở dạng trực thoi, độ rắn 6,5 – 7 khối lượng riêng 3,3 – 3,4 g/cm³ màu thay đổi từ trắng đến vàng nâu. Khác với boehmite, diaspor khi đốt nóng đến 450 – 500°C nó chuyển thành α -Al₂O₃ là dạng bền vững nhất. Sự chuyển biến này kèm theo giảm thể tích thực của nó xuống gần 33%.

Bauxite là khoáng tổng hợp tất cả các hidrat, chủ yếu là hidrargillite và boehmite. Bauxite thường chứa tạp chất khác như oxit và hidrat sắt, quartz và kaolinite, quartzite. Hàm lượng Fe₂O₃ trong bauxite ít khi dưới 2 – 3% mà thường hơn 5%. Điều đó hạn chế chúng trong công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa cao alumin. Trung Quốc có nhiều mỏ bauxite, diaspor với hàm lượng Fe₂O₃ thấp vì vậy sản phẩm cao alumin của Trung Quốc tương đối rẻ và nhiều. Riêng tỉnh Hà Nam – Trung Quốc mỗi năm sản xuất khoảng 3 triệu tấn.

Bauxite dùng trong công nghiệp luyện nhôm là loại chứa sắt nhưng phải chứa ít SiO₂. Còn trong công nghiệp vật liệu chịu lửa có thể dùng bauxite chứa nhiều SiO₂ ít sắt. Tỷ lệ giữa Al₂O₃ và SiO₂ có thể dùng ngay cả loại bằng 1.

Bauxite và diaspor có nhiều ở Trung Quốc, Nga, Mỹ, Pháp và một số nước khác. Ở Việt Nam cũng có nhiều bauxite ở Lạng Sơn, Lâm Đồng với thành phần trung bình như sau: Al₂O₃ + TiO₂ 42 – 46%; SiO₂ 50 – 55%; Fe₂O₃ 8 – 12%. Hàm lượng sắt có khi trên 20% nên không thể sử dụng trong sản xuất vật liệu chịu lửa. Thành phần một vài loại bauxite đã nung cho trong bảng 5.

Bảng 5. Thành phần Bauxite đã nung

Thành phần hoá	Guyana	Trung Quốc	Brazil	Mỹ (Diaspor)
SiO ₂ %	6,50	5,60	9–10	16,8
Al ₂ O ₃	88,00	87,50	85–87	75,7
TiO ₂	3,25	3,64	1,9–2,3	3,8
Fe ₂ O ₃	2,00	1,56	1,6–2,1	0,9
CaO	0,02	0,06	<0,2	0,3
MgO	0,02	0,17	<0,2	0,5
R ₂ O	0,01	0,62	<0,1	2,3
MKN	0,25	Vết	<0,1	Vết

3. Oxit nhôm kỹ thuật (Al_2O_{3KT})

Al_2O_3 kỹ thuật đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa và gốm cao alumin chất lượng cao, dùng ở nhiệt độ cao. Oxit nhôm kỹ thuật sản xuất bằng cách gia công hoá học bauxite theo quy trình Bayer. Tuy nhiên nếu dùng cho vật liệu chịu lửa thì Al_2O_3 phải đạt trên 98%.

Thành phần hoá của một số oxit nhôm kỹ thuật cho trong bảng 6.

Bảng 6. Thành phần hoá của oxit nhôm kỹ thuật

Thành phần hoá	A	B	C
SiO_2 %	0,03	0,05	0,04
Al_2O_3	99,40	99,80	99,70
TiO_2	0,03	0,01	<0,01
Fe_2O_3	0,04	0,02	0,04
CaO	0,06	0,20	0,04
MgO	0,02	0,03	0,01
Na_2O	0,19	0,10	0,03
KCN	0,21	0,10	0,03

Oxit nhôm có 3 dạng thù hình α , β , $\gamma-Al_2O_3$, nhưng trong đó chỉ có dạng α và $\gamma-Al_2O_3$ là dạng tinh khiết, còn dạng $\beta-Al_2O_3$ chỉ tạo ra do có mặt của tạp chất. Dạng $\alpha-Al_2O_3$ kết tinh trong hệ lục phương có khối lượng riêng $3,99\text{ g/cm}^3$, $\beta-Al_2O_3$ tinh khiết trong hệ lục phương có khối lượng riêng $3,31\text{ g/cm}^3$ và $\gamma-Al_2O_3$ kết tinh ở hệ lập phương có khối lượng riêng $3,47 - 3,5\text{ g/cm}^3$ cũng có khi tới $3,65\text{ g/cm}^3$. Trong oxit nhôm kỹ thuật khoáng chủ yếu là $\gamma-Al_2O_3$ và một ít hidrat nhôm (hydrargillite và boehmite). Khối lượng riêng của oxit nhôm kỹ thuật gần bằng $3,5\text{ g/cm}^3$ do chủ yếu chứa $\gamma-Al_2O_3$. Khi đốt nóng đến nhiệt độ cao hơn 1200°C , $\gamma-Al_2O_3$ sẽ chuyển thành dạng $\alpha-Al_2O_3$.

4. Corun điện nóng chảy

Corun điện nóng chảy thường được sản xuất 2 loại: loại trắng và loại nâu. Loại trắng sản xuất từ oxit nhôm kỹ thuật trong lò điện. Còn loại nâu

sản xuất từ bauxite. Hàm lượng Al_2O_3 trong corun điện nóng chảy loại trắng khoảng 98% và cao hơn còn ở loại nâu thường từ 91 đến 97% tùy hàm lượng tạp chất trong bauxite đặc biệt là Fe_2O_3 . Nhà máy đá mài Hải Dương dùng lò hồ quang điện nấu bauxite để sản xuất corun loại nâu. Hàm lượng oxit nhôm trên 90%, màu nâu đen, rắn. Corun này dùng chủ yếu làm vật liệu mài.

Thành phần khoáng của corun điện nóng chảy là $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Trong đó thường gặp một ít $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ do có kiềm trong nguyên liệu ban đầu.

Corun điện nóng chảy loại trắng tinh khiết hơn dùng để sản xuất gốm corun đặc biệt. Loại trắng kích thước lớn có thể dùng trong sản xuất gạch chịu lửa như các chi tiết của lò cao nhiệt, bao, ống và các bộ phận khác tương tự.

Corun điện nóng chảy loại nâu có thể dùng để sản xuất các chi tiết kém quan trọng hơn và làm việc ở nhiệt độ gần 1600°C .

Thành phần điển hình của corun điện nóng chảy cho trong bảng 7.

Bảng 7. Thành phần corun điện nóng chảy

Thành phần hoá	Loại nâu	Loại trắng 1	Loại trắng 2
SiO_2 %	0,40	0,04	0,14
Al_2O_3	96,70	99,50	99,41
TiO_2	2,52	—	<0,01
Fe_2O_3	0,10	0,01	0,01
CaO	0,05	0,05	0,02
MgO	0,18	—	0,02
Na_2O	0,10	0,30	0,39
MKN	—	—	0,10

III. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

1. Sản xuất sản phẩm từ nhóm silimanite

Ưu điểm của nhóm khoáng này là khi đạt đến nhiệt độ mullite hoá thì quá trình tạo mullite tiến hành hoàn toàn mà không phụ thuộc vào các điều kiện nào. Do đó việc thành lập quá trình kỹ thuật sản xuất sản phẩm mullite dễ hơn nhiều so với nguyên liệu từ hidrat nhôm hoặc với nguyên liệu khác.

Trong nhóm silimanite chỉ có disthene phải tiến hành nung sơ bộ chúng thành samosit, tốt nhất nung disthene trong lò quay ở nhiệt độ khoảng 1400 – 1500°C. Ở nhiệt độ này thực tế đã hoàn thành quá trình mullite hoá trong một thời gian ngắn vì nhiệt độ mullite hoá của disthene nằm trong khoảng 1200 – 1400°C.

Mặc dù quá trình chuyển hoá của andalusite ở nhiệt độ 1400 – 1500°C và silimanite ở hơn 1500°C nhưng sử dụng chúng vẫn đơn giản hơn nhiều so với disthene do không phải nung sơ bộ. Trong thực tế không thấy nó tăng thể tích do được bù trừ bằng quá trình kết khối đặc biệt khi có thêm đất sét.

Kỹ thuật sản xuất sản phẩm cao alumin từ nhóm silimanite là dùng đất sét giàu Al_2O_3 và ít tạp chất, nghiền mịn làm chất kết dính chủ yếu. Thành phần hoá học của silimanite và kaolinite gần giống nhau, điều đó cho phép ta sử dụng rộng rãi đất sét hay kaolin làm chất kết dính. Tuy nhiên đất sét kết dính này chỉ dùng một lượng nhỏ mà thôi vì nó hạ thấp hàm lượng Al_2O_3 xuống và tăng tạp chất dễ chảy trong sản phẩm.

Trong trường hợp nén bán khô có thể dùng andalusite nghiền mịn như sữa thay thế cho đất sét kết dính, cũng có thể dùng hỗn hợp đất sét chịu lửa và oxit nhôm kỹ thuật nghiền mịn làm chất kết dính được. Việc sử dụng andalusite làm cấu tử kết dính có lợi thế là nó có tính chất chịu nén tốt và dễ kết khối khi nung. Cho nên sản phẩm sản xuất từ cấu tử liên kết là andalusite có cường độ và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao hơn nhiều so với sản phẩm dùng đất sét kết dính (xem bảng 8).

Bảng 8. Gạch cao alumin với chất kết dính khác nhau

Chất kết dính (với một lượng 15%)	Nhiệt độ nung °C	Độ xốp biểu kiến %	Độ bền nén kg/cm ²	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm ² , °C	
				Bắt đầu	4%
Đất sét chịu lửa	1400	16,7	690	—	—
	1550	4,5	1830	1440	1510
Andalusite nghiền mịn (dạng huyền phù)	1400	17,4	610	—	—
	1550	8,1	2060	1530	1560

Phương pháp sản xuất sản phẩm cao alumin từ silimanite, andalusite hoặc disthene (kyanite) như chuẩn bị phối liệu, nén sản phẩm tương tự như

quá trình sản xuất sản phẩm nhiều samôt. Chất làm gày ở đây là andalusite, silimanite hay disthene đã nung đến kết khối được đập, nghiền, sàng, phân thành các cỡ hạt cần thiết. Phối liệu cần một lượng hạt nhỏ nên phải sử dụng máy nghiền mịn. Chất kết dính sử dụng là đất sét chịu lửa với hàm lượng oxit nhôm gần 40%. Tương tự như trong sản xuất sản phẩm samôt, lượng đất sét kết dính này chỉ dùng một lượng 10 – 15% ngoài ra có thể sử dụng thêm 1 – 2% CLS để tăng khả năng kết dính. Thành phần hạt của phối liệu cần đảm bảo chúng có mật độ cao nhất, kích thước hạt lớn nhất không quá 1 – 2 mm. Nén sản phẩm dưới áp suất cao và nung sản phẩm ở nhiệt độ đến 1500°C – 1550°C để đảm bảo kết khối tốt cũng như kết tinh hoàn toàn mullite trong sản phẩm.

Hàm lượng Al_2O_3 có trong sản phẩm tùy mức độ làm giàu quặng và lượng đất sét kết dính dao động trong khoảng 50 – 57%. Tổng số tạp chất nóng chảy không quá 3%. Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng của sản phẩm này khoảng 1450 – 1550°C. Nếu tăng hàm lượng chất nóng chảy đến 4 – 5% nhiệt độ biến dạng giảm hơn 100°C. Độ bền sốc nhiệt có thể tăng cao nếu tăng kích thước hạt làm gày. Nếu cho thêm oxit nhôm kỹ thuật siêu mịn vào thì có thể tăng lượng mullite, đồng thời hạ thấp pha thủy tinh hay cristobalite.

2. Sản phẩm từ hidrat nhôm

Kỹ thuật sản xuất sản phẩm từ hidrat nhôm thiên nhiên như Bauxite, diaspor cũng gần tương tự như sản xuất sản phẩm từ disthene nghĩa là phải nung đến kết khối ở nhiệt độ 1500°C sau đó đem đập, nghiền, sàng và nghiền mịn. Thành phần hạt cũng như các thông số kỹ thuật khác thay đổi tương tự như sản xuất sản phẩm nhiều samôt. Sản phẩm được nén hay đầm như đối với phối liệu nhiều samôt với 10 – 15% đất sét kết dính, 1 – 2% phụ gia CLS sau đó đem sấy và nung ở 1500°C hoặc hơn. Đặc tính sản phẩm này có Al_2O_3 từ 60 – 75%, tổng số tạp chất nóng chảy 3,5 – 4%, độ chịu lửa 1800 – 1850°C, độ xốp gần 20 – 25%, nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 1500 – 1550°C, phá huỷ 1650 – 1700°C.

Sản phẩm từ bauxite và diaspor chứa Al_2O_3 nhiều hơn so với sản phẩm từ andalusite và disthene. Tổng số tạp chất nóng chảy và độ xốp của sản phẩm lại cao hơn một ít. Vì thế tăng hàm lượng Al_2O_3 lên 10% cũng chỉ kèm theo

tăng nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng lên một ít. Tuy nhiên một số nước có bauxite, diaspor tương đối sạch, ít tạp chất nên chất lượng sản phẩm cao alumin từ nguyên liệu này có chất lượng khá cao, như Trung quốc chẳng hạn.

3. Sản phẩm từ oxit nhôm kỹ thuật

Từ oxit nhôm kỹ thuật ta có thể sản xuất được sản phẩm mullite (gần 72%Al₂O₃), mullite corun (75 – 95% Al₂O₃) và corun (>95% Al₂O₃).

3.1. Mullite và mullite corun

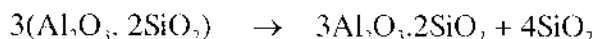
Kỹ thuật sản xuất sản phẩm mullite và mullite corun tương tự như kỹ thuật sản xuất sản phẩm nhiều samôt. Cơ sở sản xuất của chúng là dùng samôt mullite corun kết khối rất đặc với 5–10% đất sét dẻo chịu lửa kết dính với 1–2% CLS hoặc PVA.

Để sản xuất samôt mullite corun người ta phải nghiền oxit nhôm kỹ thuật thật mịn khô hoặc ướt đến kích thước ~10 micron với một ít đất sét hoặc kaolin sau đó đóng thành viên rồi đem nung đến kết khối ở 1500 – 1650°C. Đất sét chịu lửa ở đây là một cấu tử để tổng hợp mullite trong sản phẩm, đồng thời đóng vai trò chất liên kết oxit nhôm kỹ thuật trong các viên đó.

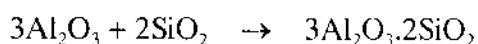
Nhiệt độ kết khối phụ thuộc vào mức độ nghiền của oxit nhôm kỹ thuật cũng như vào mức độ đồng nhất giữa oxit nhôm và đất sét, vào bản chất của đất sét, vào tỷ lệ giữa oxit nhôm và đất sét, vào mật độ của viên thô khi ép.

Quá trình tạo mullite trong viên nén khi nung tiến hành theo 2 giai đoạn:

1/ Ở nhiệt độ nhỏ hơn 1200 – 1300°C có sự biến đổi oxit nhôm kỹ thuật từ dạng γ -Al₂O₃ sang α -Al₂O₃ và đất sét nung đỏ sau khi mất nước hoá học sẽ có phản ứng tạo mullite.



2/ Ở nhiệt độ cao hơn 1250 – 1300°C oxit nhôm sẽ tác dụng với silic dư theo phản ứng:



Hàm lượng Al₂O₃ trong samôt cao alumin xác định tùy yêu cầu Al₂O₃ có trong sản phẩm. Nhiệt độ nung 1400 – 1500°C trong samôt đã

hoàn thành mullite hoá. Nếu muốn kết khối tốt, kết tinh tốt phải nung ở nhiệt độ 1600 – 1650°C. Samôt cao alumin kết khối này cần có độ hút nước nhỏ hơn 3%, đem nghiền nhỏ đến thành phần hạt cần thiết tương tự như đối với sản phẩm nhiều samôt. Hạt này cần đảm bảo 2 – 3 loại: hạt lớn kích thước > 0,5 – 1 mm (cực đại 2–5 mm) hạt nhỏ < 0,5 mm, trong đó có hạt mịn < 0,02 – 0,06 mm và cỡ hạt trung bình 0,5 – 0,08 mm. Hạt trung bình này làm giảm mật độ sản phẩm nên cần phải ≤ 10%. Độ rắn cũng như mật độ samôt cao nên rất khó nghiền chúng. Để chuẩn bị phối liệu gạch mullite và mullite–corun cần phải dùng lượng đất sét kết dính khoảng 5 – 10% có độ phân tán cao, tốt nhất phải có 80 – 90% hạt ≤ 1 micron. Vì ngoài nhiệm vụ liên kết nó còn đóng vai trò lấp đầy các cấu tử trong phối liệu, đảm bảo viên mộc có mật độ cao sau khi ép tạo hình. Để tăng khả năng kết dính phải cho thêm vào 1 – 2% CLS hoặc PVA.

Gia công phối liệu cũng như nén sản phẩm giống như đối với sản phẩm nhiều samôt. Độ ẩm của phối liệu khoảng 7 – 8% và nén dưới áp suất khoảng 1000 kg/cm². Sau đó đem sấy và nung ở nhiệt độ 1500 – 1650°C duy trì khoảng 2 ÷ 4 giờ để sản phẩm có mật độ cao nhất.

Hàm lượng Al₂O₃ có trong sản phẩm này khoảng 70 – 80%. Tổng số tạp chất nóng chảy khoảng 3% do đó nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng đạt được 1550 – 1600°C và phá huỷ ở 1800°C. Quá trình kết tinh mullite hoàn toàn hơn có thể đạt được nhiệt độ biến dạng cao hơn. Độ xốp sản phẩm cao alumin này khoảng 16 – 20%, cường độ nén 1500 – 2000 kg/cm² tính chất sản phẩm mullite cho trong bảng 9.

Bảng 9. Tính chất sản phẩm mullite

Nguyên liệu ban đầu	Đại lượng hạt (mm)	Lượng đất sét liên kết %	Thành phần hoá %		Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Nhiệt độ biến dạng °C		
			Al ₂ O ₃	Chất nóng chảy			Bắt đầu	4%	40%
Andalusite	0,75	15	57	2,7	2,35	17	1450	1550	1650
Diaspor	0,10	7	68	3,5	2,05	28	1500	1550	1700
Mullite tổng hợp	1,5	20	73	3,5	2,70	16	1580	1650	1800

Nếu trong samôt alumin có 68 – 70% Al_2O_3 thì song song với việc tạo ra mullite cũng đồng thời tạo ra corun. Sự liên kết samôt bằng đất sét sẽ làm quá trình nung xảy ra hiện tượng tổng hợp mullite thứ sinh từ corun trong samôt với SiO_2 dư của đất sét kết dính sau khi đã mullite hoá. Quá trình này kèm theo tăng thể tích vì hỗn hợp của corun và đất sét có khối lượng riêng lớn (corun 4 g/cm^3) tạo ra mullite có khối lượng riêng nhỏ 3,1 g/cm^3 . Thể tích giãn nở xảy ra ở khoảng 1300 – 1500°C sẽ gây nên tả sản phẩm và tăng độ xốp của nó.

Muốn bù trừ quá trình nở này phải nung lâu ở nhiệt độ cao 1550 – 1650°C nhưng khi đó sản phẩm có thể bị biến dạng. Cho nên hợp lý nhất người ta cho oxit nhôm kỹ thuật đã nung sơ bộ nghiền siêu mịn vào đất sét kết dính. Làm như vậy quá trình tạo mullite nhẹ nhàng hơn và ở nhiệt độ thấp hơn, không gây nên hiện tượng tả sản phẩm. Tính chất của sản phẩm mullite corun dùng cho lò quay nung clinke xi măng cho trong bảng 10.

Bảng 10. Tính chất gạch chịu lửa cao alumin dùng xây lò quay nung clinke xi măng

Tính chất	A	B
Độ xốp biểu kiến, %	14,4	16,4
Mật độ, g/cm^3	2,99	2,9
Độ bền nén nguội, kg/cm^2	975	1030
Độ bền uốn ở nhiệt độ thường, kg/cm^2	122	103
Độ bền uốn ở 1000°C, kg/cm^2	137	113
Độ bền uốn ở 1300°C, kg/cm^2	121	92
Giãn nở nhiệt ở 1000°C	0,63	0,62
Thành phần hoá, % Al_2O_3	91,1	87,7

Ngày nay gạch cao alumin được dùng phổ biến cho zôn làm nguội của lò và zôn ngăn cách giữa vật liệu chịu lửa kiềm tính với gạch alumosilicat tại phía phối liệu vào lò quay. Nhờ độ bền chống bào mòn rất tốt đối với clinke, mặt khác trên mặt gạch lại tạo ra được một lớp mỏng côla (collage = coating) nên tuổi thọ của gạch này tăng gấp 2 lần so với gạch chịu lửa kiềm tính.

3.2. Sản phẩm corun

3.2.1. Cơ sở kỹ thuật

Nguyên liệu để sản xuất sản phẩm corun cũng đi từ oxit nhôm kỹ thuật. Sản phẩm corun có những tính chất đặc biệt cao trong họ alumosilicat.

Sản xuất sản phẩm corun rất khó khăn do cần đảm bảo độ tinh khiết cao, vì vậy cũng cần có quá trình gia công nguyên liệu phức tạp, cẩn thận và có những thiết bị đặc biệt do bản chất corun. Khó khăn đặc biệt khi sản xuất sản phẩm corun chất lượng cao là khả năng kết khối của chúng kém mặc dù trộn lẫn với đất sét. Nguyên nhân chủ yếu là do cấu trúc của oxit nhôm kỹ thuật. Mỗi hạt oxit nhôm kỹ thuật tuy kích thước 20 – 70 micron trung bình 40, nhưng chúng cấu tạo từ 106 hạt mịn và các lỗ hổng bên trong chiếm tới 25 – 30% thể tích. Mặt khác $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rất trơ, khả năng phản ứng kém nên quá trình kết khối oxit nhôm kỹ thuật do tái kết tinh corun cũng như tạo ra mullite do tác dụng của oxit nhôm với SiO_2 rất kém.

Đ.I Palubojarinov và V.L.Balkevich nổi tiếng tại Trường Đại học Công nghệ Hoá học, Mendeleev – Moskva đã từng giảng dạy tại Bộ môn Công nghệ vật liệu Silicat 1961–1962 đã chỉ rõ oxit nhôm kỹ thuật nung sơ bộ ở 1450°C sau đó nghiền nhỏ tới 1 micron đem nén dưới áp suất 300 kg/cm^2 thực tế kết khối hoàn toàn ở 1700°C . Khi đó sản phẩm có toàn bộ 20% và sản phẩm nhận được có tính chất như sau:

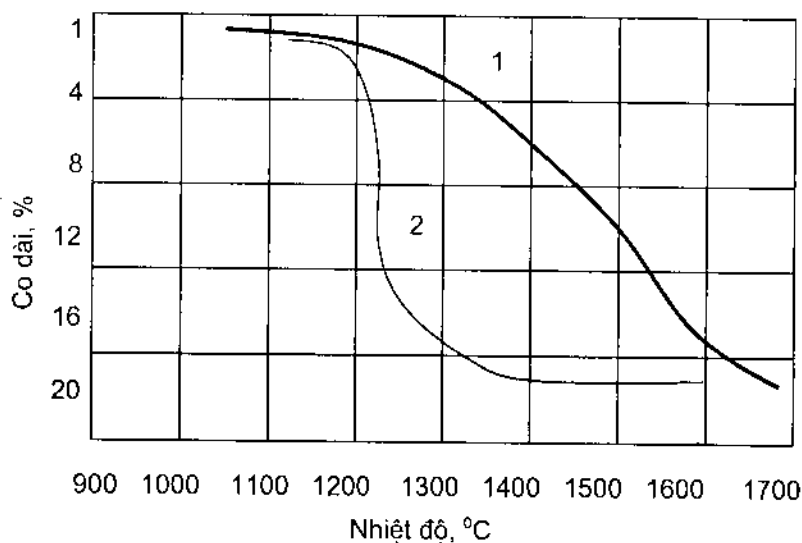
Độ xốp biểu kiến, %	0–1
Khối lượng thể tích, g/cm^3	3,75–3,8
Cường độ nén, kg/cm^2	6000–7000
Độ co phụ ở 1900°C , %	0

Như vậy việc phá vỡ cấu trúc của hạt oxit nhôm là cần thiết. Cường độ nghiền oxit nhôm còn phụ thuộc vào điều kiện gia công nhiệt. Khó nghiền nhất là loại nung ở $1700 - 1750^\circ\text{C}$ vì do tái kết tinh làm cấu trúc của oxit nhôm rất chắc. Dễ nghiền hơn cả là loại nung ở $1400 - 1450^\circ\text{C}$ vì ở nhiệt độ này sự kết tinh $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ không hoàn thiện mà cấu trúc của oxit nhôm khi đó trở nên có độ xốp cao nhất và giòn nhất. Loại oxit nhôm không nung khả năng nghiền kém hơn loại đã nung sơ bộ ở 1450°C . Ngoài ra cường độ nghiền còn phụ thuộc vào tỷ lệ giữa khối lượng oxit nhôm và bi nghiền khi cùng độ ẩm và cùng hệ số đầy.

Ngày nay, bi nghiền và tấm lót chế tạo từ ZrO_2 cho ta khả năng nghiền mịn cao. Nhờ độ cứng, độ chống bào mòn rất cao, khối lượng riêng của ZrO_2 lớn (từ 5,56 đến 6,27g/cm³) như thép cho nên chúng được dùng trong các máy nghiền bi, nghiền rung, nghiền khô hay ướt. Chính vì vậy thời gian nghiền mịn oxit nhôm kỹ thuật được rút ngắn và năng suất tăng lên, tiêu tốn năng lượng cho quá trình nghiền giảm đi.

Hơn thế nữa, các máy nghiền siêu mịn đã được trình bày ở chương III đang được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp để nghiền mịn oxit nhôm đến độ mịn <5 μ . Việc dùng máy nghiền bi ZrO_2 và máy nghiền siêu mịn sẽ đảm bảo không lẫn tạp chất mới vào oxit nhôm nghiền mịn đặc biệt là oxit sắt.

Để tăng quá trình kết khối người ta còn dùng phụ gia, ví dụ nhiệt độ nung oxit nhôm kỹ thuật 1600 – 1800^oC đạt được kích thước tinh thể corun 3 – 10 μ , nếu cho 1 – 2% TiO_2 vào thì ở 1400 – 1500^oC kích thước của nó đạt tới 10 – 20 μ . Tác dụng của phụ gia TiO_2 đối với quá trình kết khối sản phẩm corun xem trong hình 1.



Hình 1. Độ kết khối của sản phẩm Corun

1 – Từ oxit nhôm kỹ thuật tinh khiết

2 – Từ oxit nhôm kỹ thuật thêm 2% TiO_2
(khối lượng thể tích viên mọc 2,15g/cm³)

Nếu oxit nhôm được nghiền sơ bộ thì tác dụng của phụ gia càng mạnh hơn. Cơ cấu tác dụng của phụ gia đến bây giờ cũng chưa có lý thuyết cơ bản. Người ta chỉ có thể giải thích tác dụng của phụ gia TiO_2 như sau: khi đốt nóng lên do bán kính của ion Ti^{4+} (0,64Å) gần giống Al^{3+} (0,57Å) nghĩa là chỉ khác nhau khoảng 10 – 15% nên đầu tiên chúng tạo thành dung dịch rắn, sau đó ở nhiệt độ cao một phần Ti^{4+} chuyển thành Ti^{3+} với bán kính ion 0,69Å. Do đó mạng lưới tinh thể corun bị biến dạng và làm cho nó hoạt động hơn, kết khối tốt hơn. Cũng có người cho rằng giữa Al_2O_3 và TiO_2 tạo ra một điểm otecti ở nhiệt độ 1650°C. Nhưng thực tế nó hạ thấp nhiệt độ tái kết tinh của Al_2O_3 tinh khiết cao khi có mặt TiO_2 xuống tới 1200°C và kết khối hoàn toàn ở 1500°C cho nên người ta không công nhận lý thuyết trên.

Nếu chúng ta quan sát đường cong kết khối có 2% phụ gia TiO_2 thì chúng ta thấy rằng với TiO_2 quá trình kết khối mạnh ở nhiệt độ 1150°C và kết thúc ở 1300 – 1400°C. Trong khi đó oxit nhôm tinh khiết cũng bắt đầu kết khối ở 1150 – 1200°C nhưng quá trình kết khối tiến hành với khoảng kết khối dài và lên tới 1650 – 1700°C. Điều đó chứng tỏ rằng tác dụng của phụ gia TiO_2 là làm ngắn khoảng kết khối, hạ nhiệt độ nung 200 – 250°C. Trong khoảng 1200 – 1300°C độ co dài khoảng 2 – 14% nghĩa là cứ 100°C corun co 12%.

Tác dụng của phụ gia TiO_2 còn làm tăng độ bền sốc nhiệt của chúng vì phụ gia TiO_2 làm tăng độ lớn của tinh thể corun và tinh thể này dài ra. Ví dụ oxit nhôm tinh khiết có kích thước tinh thể $150 \times 40\mu m$, nếu dùng 1% TiO_2 tinh thể corun có kích thước $200 \times 35\mu m$. Nhờ sự kết tinh đặc biệt như vậy nên trong sản phẩm giãn ra, tăng tính chất đàn hồi của chúng do tạo thành kẽ nứt tế vi. Điều đó làm tăng độ bền sốc nhiệt của sản phẩm.

Nung corun có phụ gia TiO_2 trong môi trường khử sẽ làm màu của corun thay đổi từ xám đến đen, cũng có thể làm quá trình kết khối kém đi. Ở đây có chỗ khử TiO_2 đến Ti_2O_3 có màu đen.

Trong trường hợp chỉ dùng riêng MgO thì tác dụng của nó lại kìm hãm độ lớn tinh thể và làm corun có cấu tạo là những tinh thể rất nhỏ, làm chúng có cường độ cơ học tăng cao và một số tính chất khác tốt hơn. Dùng 0,5 – 1% MgO làm phụ gia sẽ giảm kích thước tinh thể corun xuống một ít (2 – 10 μm) và tăng cường độ uốn từ 2500 đến 3500 kg/cm². Đây chính là công nghệ sản xuất mũi dao tiện gồm tốc độ nhanh.

Kiểm là chất có hại trong sản phẩm corun, vì thế nguyên liệu cũng như phối liệu ban đầu phải lựa chọn cẩn thận để hàm lượng kiểm thấp nhất.

3.2.2. Công nghệ sản xuất

Sản phẩm corun phải đi từ sản xuất samôt corun và chất liên kết corun hoặc các chất liên kết khác. Khó khăn chủ yếu là sản xuất samôt corun.

Ngày nay người ta dùng máy nghiền bi hoặc rung chế tạo từ ZrO_2 . Nếu sản xuất khối lượng nhiều thì dùng máy nghiền siêu mịn để có được oxit nhôm với kích thước <5 micron. Từ oxit nhôm nghiền mịn này với 1 – 2% TiO_2 sau đó làm ẩm với 1 – 1,5% keo CLS trong máy trộn với độ ẩm 11 – 13%. Tiếp tục nén thành viên mộc dưới áp suất 400 – 500 kg/cm^2 , sau đó đem các viên mộc nung trong lò tuynen hay lò khác ở nhiệt độ 1500°C. Viên samôt kết khối này có khối lượng thể tích 3,64 g/cm^3 .

Samôt corun nghiền nhỏ đến kích thước từ 2 – 0 hoặc 3 – 0 mm với hàm lượng hạt $<0,2$ mm chiếm 50%. Với thành phần hạt như vậy có thể dùng máy nghiền quả lăn hoặc ở một số nhà máy người ta dùng máy nghiền trục. Hạt lớn dễ dàng dùng từ để khử sắt mòn còn hạt nhỏ ($<0,088$ mm) rất khó khử sắt mòn. Vì vậy những hạt nhỏ nên nghiền trong máy nghiền bi gián đoạn có bi và lớp lót đều bằng corun hoặc từ gốm ZrO_2 .

Chất kết dính có thể dùng ngay hỗn hợp làm viên thô ở trên hoặc trong dạng huyền phù nghiền mịn với nồng độ tương ứng (không có phụ gia TiO_2) hoặc trong dạng bột khô (có phụ gia TiO_2).

Tỷ lệ giữa samôt và chất liên kết hiện nay cũng chưa có tỷ lệ chính xác. Theo kinh nghiệm của D.I.Palubojarinov sản phẩm tốt nhất là dùng 45% chất liên kết.

Phối liệu có thể được chuẩn bị trong các máy trộn khác nhau như máy trộn quả lăn nhẹ kết hợp máy đánh toi phối liệu. Để tăng độ liên kết nên cho vào 1 – 1,5% CLS hoặc PVA.

Nếu phối liệu chứa nhiều hạt nhỏ thì áp lực nén tạo hình giới hạn ở 700 kg/cm^2 vì áp lực nén quá cao sẽ gây nên hiện tượng quá nén do lực đàn hồi của phối liệu. Sản phẩm cũng có thể sản xuất bằng cách đầm bằng khí nén khi kích thước sản phẩm tương đối lớn và số lượng sản phẩm ít.

Sấy sản phẩm không khó khăn lắm. Nung cần phải tiến hành ở 1700 – 1750°C khi không có phụ gia TiO_2 và ở 1550°C nếu có phụ gia trên. Khi đó

độ co dài tổng đến 9 – 10%. Tùy thuộc vào khối lượng sản xuất mà lựa chọn kiểu lò (lò gián đoạn, lò tuynen v.v.) và loại nhiên liệu (khí, FO).

Cần thấy rằng corun rất “sợ” ngọn lửa mãnh liệt nên khi nung sản phẩm cần bảo vệ lớp xếp corun. Sản phẩm corun có tính chất như cho trong bảng 11.

Bảng 11. Tính chất của VLCL corun

Tính chất	Đơn vị	Trị số
Khối lượng thể tích	g/cm ³	2,96–3,10
Độ xốp biểu kiến	%	18,6–22,8
Cường độ nén	kg/cm ²	> 1400
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² : Bắt đầu biến dạng Biến dạng 4%	°C	1840–1850 1890

Trên đây là phương pháp sản xuất gạch corun để xây tường lò, vòm lò. Do có samôt nên gạch corun có cấu tạo hạt nhất định, sức co khi nung giảm đi và làm sản phẩm có độ bền sức nhiệt thích đáng.

Trong trường hợp sản xuất các sản phẩm thành mỏng hoặc các sản phẩm có hình thù phức tạp thì tùy theo hình dạng và kích thước có thể dùng phương pháp đổ rót huyền phù trong khuôn thạch cao hoặc nén phối liệu chứa phụ gia hữu cơ đối với sản phẩm dị hình đơn giản, hoặc đúc sản phẩm phức tạp từ huyền phù nhiệt hoá dẻo.

Để đúc sản phẩm theo phương pháp đổ rót người ta chuẩn bị huyền phù nước và khống chế pH trong khoảng 3–6. Mật độ của hồ đúc rót đối với sản phẩm thành mỏng khoảng 4 – 5 mm hoặc lớn hơn dùng 2,1 – 2,2 g/cm³, dây 1 – 2 mm dùng gần 1,8 g/cm³.

Trong trường hợp dùng chất nhiệt hoá dẻo thì hồ đúc rót được chuẩn bị từ oxit nhôm nghiền mịn với 16% hỗn hợp parafin và axit oleic, đun nóng lên, trộn đều ta được “hồ nóng”. Từ hồ này có thể đúc sản phẩm trong khuôn thép dưới áp suất hoặc không. Khi làm nguội bán thành phẩm trở nên cứng lại có thể sửa chữa tiện theo hình thù nhất định rất dễ dàng. Trước khi nung

sản phẩm này cần phải loại trừ parafin bằng cách xếp chúng trong bao đổ đầy oxit nhôm kỹ thuật rồi tăng nhiệt độ từ từ. Đến 400 – 600°C parafin hoàn toàn cháy hết, nhưng phải tiếp tục nâng đến 1200°C để chúng có cường độ cần thiết khi gia công như sữa sang, mài gọt. Nung sản phẩm không có phụ gia ở 1680 – 1700°C duy trì 2 giờ đến 8 giờ, nếu 1 – 2% TiO₂ chỉ cần nung ở 1550 – 1600°C.

Sản phẩm corun tinh khiết sản xuất bằng phương pháp tái kết tinh đó có những tính chất quan trọng như trong bảng 12.

Bảng 12. Tính chất của corun tinh khiết sản xuất bằng phương pháp tái kết tinh

Tính chất	Đơn vị	Trị số
Hàm lượng Al ₂ O ₃	%	99–99,7
Khối lượng thể tích	g/cm ³	3,75–3,85
Khối lượng riêng	g/cm ³	4
Độ xốp biểu kiến	%	Nhỏ hơn 1
Độ xốp thực	%	4–6
Cường độ nén	kg/cm ²	10.000–15.000
Cường độ uốn	kg/cm ²	2.000–3.000*
Cường độ kéo	kg/cm ²	800–1.500
Modul đàn hồi	kg/cm ²	~3,8.10 ⁶
Hệ số giãn nở nhiệt	1/°C	8,5.10 ⁻⁶
Độ dẫn nhiệt	Kcal/m.h. °C	λ ₁₀₀ =0,25
Độ chịu lửa độ	°C	> 2000
Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ²	°C	1900
Co phụ ở 1900°C	%	~0

Độ bền rất cao đối với kim loại, xỉ, thủy tinh, muối nóng chảy, kiềm, axit (trong đó có HF) là đặc điểm cơ bản của sản phẩm Al₂O₃ tinh khiết. Độ bền sốc nhiệt của sản phẩm corun khác rất ít so với vật liệu alumo silicat kết

khối đặc, nhưng nhỏ hơn độ bền sốc nhiệt của sản phẩm mullite kết khối đặc. Nguyên nhân chủ yếu là do bên cạnh độ dẫn nhiệt, cường độ cao, sản phẩm corun còn có hệ số giãn nở nhiệt và modul đàn hồi lớn. Kích thước tinh thể corun tăng thì cường độ hạ thấp một ít nhưng độ bền sốc nhiệt lại tăng lên.

Corun bền vững đối với xỉ lò mactanh, lò cao, rất bền vững đối với kim loại nóng chảy cho nên nó sử dụng rộng rãi làm nồi nấu kim loại tinh khiết Al, Cr, Mn, Sn, Fe, Co, Pd, Pt, Cu, Ag, Au v.v. Corun ở 1800°C rất bền vững đối với môi trường khử như oxit cacbon, hidrocacbon. Tuy nhiên nếu thay đổi môi trường khí quá mạnh cũng có thể phân huỷ corun.

Đặc biệt corun bền vững cả với tác dụng của khí HF đến nhiệt độ 1400°C. Do đó người ta có thể thay chèn platin khi phân tích hoá học silicat và xác định độ bền hoá học của thuỷ tinh.

Ngoài những tính chất trên corun và mullite có tính chất điện môi rất cao do đó nó còn sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điện, điện tử.

Corun có độ rắn rất lớn nên làm vật liệu mài rất tốt, nó chỉ thua kém cacborun (SiC) và một số cacbid khác. Nhờ các tính chất đặc biệt của corun người ta có thể sản xuất được các dao tiện đối với kim loại cứng.

4. Sản phẩm từ corun điện nóng chảy

Công nghệ sản xuất sản phẩm từ corun điện nóng chảy cũng tương tự như những phương pháp ở trên nghĩa là coi corun điện nóng chảy là samôt và có thể dùng đất sét hay huyền phù oxit nhôm kỹ thuật làm chất kết dính. Để tăng khả năng kết dính người ta có thể dùng thêm chất liên kết hữu cơ như PVA, resine phenolic hay nhựa phenolic v.v. Sản phẩm đi từ corun điện nóng chảy loại trắng thường có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao hơn một ít so với loại corun nâu đi từ bauxite thiên nhiên.

Tuy nhiên sản phẩm từ oxit nhôm kỹ thuật tái kết tinh thì kỹ thuật đơn giản hơn, hàm lượng oxit nhôm cao, thể tích ổn định khi nung, cấu trúc tinh thể nhỏ, đặc, cường độ lớn, đảm bảo thành phần hạt cần thiết do đó có thể thay thế cho corun điện nóng chảy. Tính chất sản phẩm này cho trong bảng 13.

Bảng 13. Tính chất sản phẩm corun

Loại corun	Kích thước hạt corun lớn nhất (mm)	Lượng đất sét liên kết %	Thành phần hoá, %		Khối lượng thể tích g/cm ³	Độ xốp %	Nhiệt độ biến dạng °C		
			Al ₂ O ₃	Chất nóng chảy			Bắt đầu	4%	40%
Corun điện nóng chảy									
Loại nâu	0,05	10	85	2,3	2,95	38	1590	1670	1700
Loại trắng	0,4	10	93	1,2	290	20	1690	1750	1800
Loại trắng	0,35	Không	–	–	2,90	25	1750	1860	–
Corun tái kết tinh									
Hạt thô	3	Không	99	1,0	3,3	15	1850	–	–
Hạt mịn	–	„	99	1,0	3,8	0,5	1900	–	–

Mặt khác sản xuất corun điện nóng chảy thường đắt nên chỉ sử dụng thay thế samôt corun trong phạm vi đặc biệt.

5. Vật liệu chịu lửa cao alumin không nung

Vật liệu chịu lửa alumosilicat nói chung và vật liệu chịu lửa cao alumin nói riêng đều có thể sản xuất theo phương pháp không nung. Cơ sở của phương pháp này là đưa thêm vào phối liệu khoảng 4 – 7% axit phosphoric H₃PO₄ loại 85% tức đưa thêm vào P₂O₅. Loại vật liệu này thuộc họ bê tông chịu lửa liên kết phosphat do đó có thể tham khảo chương bê tông chịu lửa.

Trong phối liệu samôt thường hoặc samôt cao alumin với đất sét hoặc oxit nhôm kỹ thuật nghiền mịn, khi đưa axit phosphoric vào thì axit này sẽ tương tác với đất sét chịu lửa để tạo thành phosphat alumin thay thế 1 hidro Al(H₂PO₄)₃. Sau khi ép tạo hình và gia nhiệt ở 600°C thì cường độ cơ học đạt rất cao do phản ứng polyme hoá của phosphat alumin thành metaphosphat alumin (Al(PO₃)₃)_n khó tan trong nước. Do đó sản phẩm có thể vận chuyển

xa, lưu trong kho lâu hơn trước khi sử dụng. Nếu nâng nhiệt độ lên cao nữa metaphosphat alumin phân huỷ thành $AlPO_4$ là hợp chất có độ chịu lửa cao.

Vật liệu chịu lửa cao alumin liên kết phosphat đã được dùng phổ biến để xây zôn nung lò đứng sản xuất clinke xi măng. Chất lượng sản phẩm của Trung Quốc và Việt Nam cho trong bảng 14.

Tiêu hao gạch chịu lửa cho 1 tấn clinke ở các Công ty xi măng lò đứng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố. Tuy nhiên nhìn chung nếu hàm lượng % Al_2O_3 càng tăng thì chất lượng, tuổi thọ của gạch càng tăng.

Bảng 14. Tính chất một số gạch chịu lửa cao alumin kết khối và liên kết phosphate

Nơi sản xuất	Các chỉ tiêu					Nơi sử dụng
	% Al_2O_3	% P_2O_5	Độ bền nén kg/cm ²	Độ chịu lửa °C	Khối lượng thể tích g/cm ³	
Công Ty VLCL Cầu Đuống	52,65	2,35	400	1750	2,32	Công ty XM Cao Bằng
	80,08	0	1177	>1790	2,8	Độ bền sức nhiệt 850°C, không khí >100
	65	0	1190	1770	2,51	Độ bền sức nhiệt 850°C, không khí >48
Công ty VLCL Thái Nguyên	52,65	2,32	400	1750	2,35	Công ty XM Cao Bằng
Viện VLXD – Bộ Xây dựng	65,40	2,15	613	1750	2,50	Công ty XM X18
Trung Quốc	59,25	2,55	426	1750	2,41	Công ty XM Sông Đà
Trung Quốc	73	2,52	500	1750	2,50	Công ty XM Quảng Trị
Trung Quốc	75	2,50	450	1750	2,50	Công ty XM Lào Cai

CHƯƠNG VII

VẬT LIỆU CHỊU LỬA MANHÊDI

Vật liệu chịu lửa manhêdi là loại vật liệu chịu lửa kiềm tính điển hình, chúng thường chứa trên 85% periclase (MgO) nhưng khuynh hướng sử dụng loại có hàm lượng MgO càng cao càng tốt nên có sản phẩm trên 95% MgO .

Manhêdi là sản phẩm có độ chịu lửa cao, có độ bền lớn đối với tác dụng của xỉ kiềm. Ngay ở $1600^{\circ}C$ xỉ kiềm, kim loại nóng chảy cũng không tác dụng với nó. Vì vậy nó là vật liệu chịu lửa chủ yếu dùng trong công nghiệp luyện kim.

Có 2 loại vật liệu chịu lửa manhêdi: loại viên (sản phẩm định hình) dùng để xây tường lò và loại hạt (không định hình) dùng để đầm lò luyện kim.

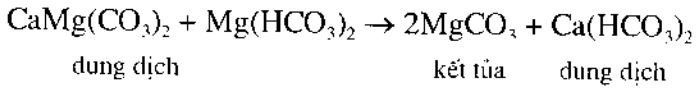
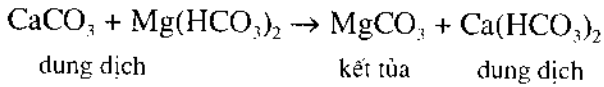
I. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu chủ yếu thường là magnesite. Đó là khoáng chủ yếu chứa cacbonat manhê ($MgCO_3$). Magnesite chỉ có ở một số nước như Nga, Ucraina, Slovakia, Áo, Nam Tư, Trung Quốc, Triều Tiên v.v. Một số nước không có magnesite như Anh, Mỹ, Pháp, Nhật nên đã sản xuất oxit manhê từ nước biển.

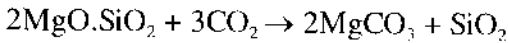
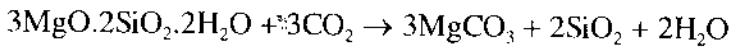
1. Magnesite

Magnesite là khoáng chứa 47,62% MgO và 52,3% CO_2 ($MgCO_3$) có khối lượng riêng $2,98g/cm^3$, ánh thủy tinh, màu trắng hoặc xám hay phớt lục tùy theo tạp chất lẫn vào, độ rắn 4 – 4,5. Trong trường hợp lẫn tạp chất, khối lượng riêng dao động trong khoảng $2,9 – 3,1 g/cm^3$ ở magnesite tinh thể và $2,9 – 3 g/cm^3$ ở magnesite vô định hình. Độ rắn của nó cũng tùy theo tạp chất mà có thể tăng đến 5 – 5,5 (lẫn silic) theo thang Mohs.

Magnesite tinh thể được tạo ra do tác dụng của đá vôi hoặc dolomite với dung dịch chứa cacbonat axit manhê theo phản ứng sau:

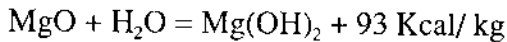


Magnesite vô định hình là sản phẩm phân huỷ khoáng silicat manhê như serpentine, olivine theo phản ứng sau:



Như vậy magnesite tinh thể thường lẫn dolomite tức chứa CaO còn magnesite vô định hình thường lẫn SiO₂.

Tuỳ nhiệt độ nung magnesite mà ta có 2 loại sản phẩm, đó là loại manhêdi kết khối và loại manhêdi badic (loại kiềm ăn da). Loại badic là magnesite chỉ nung tới 1000°C còn loại kết khối phải nung tới 1500 – 1600°C hoặc cao tới 1700 – 1750°C. Manhêdi badic ở nhiệt độ thường tác dụng với nước rất mạnh theo phản ứng:

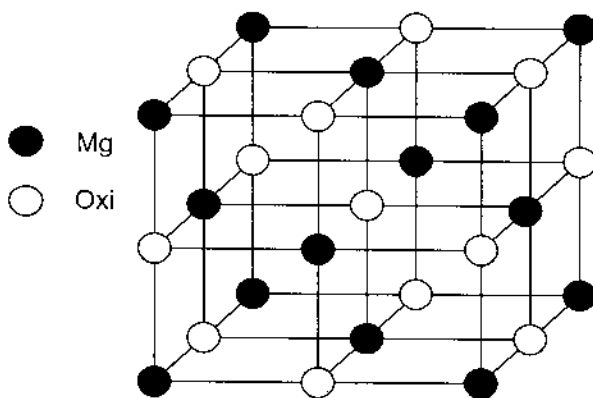


Khi đó thể tích tăng 1,97 lần do đó không nên dùng nó làm phối liệu sản xuất gạch manhêdi

Manhêdi badic hoà với dung dịch MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, MgSO₄, v.v. và sẽ đóng rắn lại như đá. Vì thế chúng được gọi là xi măng manhêdi và người ta dùng nó để sản xuất sản phẩm không nung và bê tông chịu lửa.

Nếu tăng nhiệt độ nung lên khả năng hydrat hoá của manhêdi giảm, nếu tăng đến 1600°C – 1650°C ta được loại manhêdi kết khối. Tuy nhiên ở 60 – 80°C nó cũng có thể đóng rắn với dung dịch muối kể trên.

Khả năng hidrat hoá periclase phụ thuộc vào nhiệt độ nung có thể giải thích do độ lớn của tinh thể và mật độ của chúng theo nhiệt độ khác nhau. Khối lượng riêng và kích thước tinh thể phụ thuộc và nhiệt độ nung. Mặc dù khối lượng riêng của chúng khác nhau nhưng hình dạng tinh thể vẫn giống nhau đó là hình khối lập phương như trình bày ở hình 1.



Hình 1. Cấu trúc mạng tinh thể Periclase

Khối lượng riêng của periclase bằng $3,596 \text{ g/cm}^3$. Khối lượng riêng của manhêdi kết khối phụ thuộc vào tạp chất và dao động trong khoảng $3,56 \div 3,65 \text{ g/cm}^3$, ví dụ như mỗi phần trăm Fe_2O_3 có trong manhêdi thì khối lượng riêng của nó sẽ tăng lên khoảng $0,01 \text{ g/cm}^3$.

Sản phẩm kết khối chủ yếu có tinh thể periclase MgO , ngoài ra còn có monticellite (CaO.MgO.SiO_2), spinel ($\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$), magnesioferrite ($\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$, v.v.) và sản phẩm có màu từ vàng đến nâu hung. Tổng số lượng periclase và magnesioferrite trong sản phẩm thường đạt tới 94% hoặc hơn.

Periclase là tinh thể bền vững nhất của manhêdi khi nung. Vì thế chất lượng của manhêdi kết khối được xác định bằng lượng và mức độ kết tinh của periclase. Sự xuất hiện magnesioferrite khi nung sẽ xúc tiến quá trình kết tinh periclase đồng thời tăng độ co. Nếu nung magnesite ở $1400 - 1450^\circ\text{C}$ thì không thể sản xuất gạch chịu lửa được do mật độ còn quá thấp, tinh thể periclase còn quá nhỏ. Cho nên không chỉ khối lượng thể tích là chuẩn số duy nhất đánh giá chất lượng manhêdi kết khối mà còn cả kích thước tinh thể periclase. Thành phần và tính chất manhêdi kết khối từ magnesite thiên nhiên cho trong bảng I.

Bảng 1. Thành phần và tính chất của manhêdi kết khối

Tên nước	Thành phần % khối lượng					Khối lượng thể tích g/cm ³
	MgO	Fe ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	
Từ nguyên liệu thiên nhiên						
Austria	91,5	5,80	0,30	0,50	1,90	3,38
Slovakia	88,9	4,90	1,50	3,30	1,40	3,33
Thổ Nhĩ Kỳ	95,9	0,70	< 0,10	2,5	0,90	3,39
#	97,3	0,20	< 0,10	0,60	1,90	3,40
Brazil	95,8	2,10	0,30	1,30	0,50	3,05
Trung Quốc						
Liaoning	91,28	0,77	1,50	4,11	1,91	3,18
"	95,60	0,45	0,76	1,44	1,35	3,22
Triều Tiên	91,83	1,10	1,02	3,97	1,75	3,12
Nga	94,20	2,56	2,56	1,80	0,94	—
Hy Lạp	97,0	0,60	0,03	0,50	1,85	3,42
Tổng hợp từ nước biển						
Ireland	97,70	0,20	< 0,10	0,20	1,90	3,42
Mexico	97,90	0,10	< 0,10	0,10	0,90	3,40
Holland	98,70	0,50	< 0,10	0,10	0,70	3,45
Israel	99,30	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,60	3,44
Austria	99,20	0,10	< 0,10	< 0,10	0,50	3,41
Hàn Quốc	97,4–98	0,2–0,5	0,1–0,3	0,5–1,3	0,4–1,3	3,28–3,38
"	97,4–98	0,2–0,5	0,1–0,3	0,2–0,5	1– 2	3,4–3,5
Mỹ	98,20	0,10	0,10	0,70	0,80	—
Anh	97,00	0,18	0,19	0,30	2,05	3,40
Nhật	98,30	0,05	0,05	0,80	0,80	3,40
Italia	96,90	0,11	0,20	0,40	1,60	3,40
Điện nóng chảy						
Nhật	99,8–99,9	0,02–0,08	0,03–0,10	0,01–0,40	0,05–0,70	3,40–3,53
Mỹ	99,90	0,04	—	0,05	0,05	3,58
Pháp	97,10	0,10	0,10	0,70	1,90	3,52
Trung Quốc	97,70	0,36	0,14	0,34	1,34	3,56
Nga (loại tốt)	97,70	0,68	1,20	0,54	0,75	3,4–3,6

2. Oxit manhê từ nước biển

Nước biển thường chứa trung bình 3,53% muối hoà tan, trong muối đó chứa:

NaCl 70 – 80% MgBr₂ 0,2 – 0,23%.

KCl 2 – 2,2% CaSO₄ 1,5 – 4,3%.

MgCl₂ 9 – 10% Ca(HCO₃)₂ 0,5 – 2,8%.

MgSO₄ 6,5 – 7,5%.

Nếu tính theo hàm lượng MgO thì nước ở biển chỉ chứa khoảng 0,2% nhưng nước biển lại là nguồn vô tận. Nếu sử dụng nước biển “chết” tại các sa mạc như ở Israel, Trung Đông, Bắc Phi thì hàm lượng MgO cao hơn do nước biển đó rất đậm đặc. Nếu sử dụng nước ót là nước dư lại sau khi kết tinh muối ăn thì hàm lượng MgO rất cao.

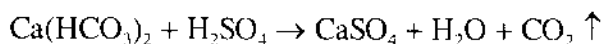
Ví dụ nước ót ở nước ta khi nồng độ 30° Bé chứa g/lít:

MgO 94,62 Cl⁻ 156,37 K₂O 20,6

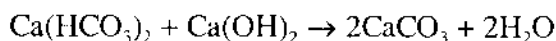
SO₄²⁻ 72,5 Na₂O 56 CaO vết.

Xuất phát từ nhu cầu manhêdi kết khối ngày càng tăng mà magnesite chỉ tập trung ở một số nước nên người ta đã sản xuất MgO từ nước biển. Quá trình khai thác MgO từ nước biển bắt đầu từ Pháp năm 1885 nhưng phải đến 1937 quá trình sản xuất ở mức độ công nghiệp được thực hiện tại Anh. Sau này nhiều nước cũng sản xuất MgO từ nước biển với năng suất khá lớn.

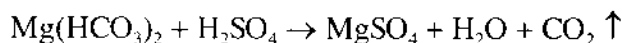
Đầu tiên phải chọn nước biển sạch, ổn định sau đó xử lý nước biển để loại trừ hết anion HCO₃⁻ và SO₄²⁻ theo phản ứng sau:

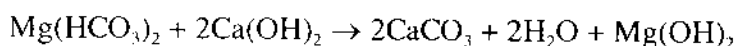


CaSO₄ sẽ kết tủa và CO₂ sẽ thoát ra khỏi nước biển. Có thể dùng Ca(OH)₂ để kết tủa CaCO₃ theo phản ứng:

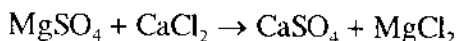


Nếu có mặt Mg(HCO₃)₂ thì cũng có phản ứng tương tự:

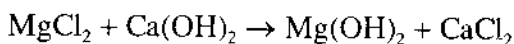




$\text{CaSO}_4, \text{CaCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2$ không tan. Để loại trừ MgSO_4 và ion SO_4^{2-} ta dùng CaCl_2 theo phản ứng:



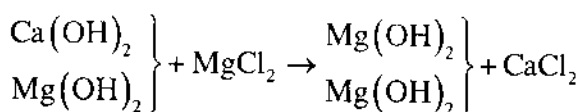
Sau khi lắng lọc, Mg^{2+} chủ yếu nằm ở dạng MgCl_2 sẽ được tách thành hidroxit manhê bằng sữa vôi theo phản ứng sau:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ kết tủa keo, CaCl_2 nằm trong nước biển. Như vậy nếu không xử lý nước biển trước thì trong kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sẽ lẫn CaCO_3 và CaSO_4 và đương nhiên chất lượng sản phẩm sẽ kém do hàm lượng CaO cao.

Để có được $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tốt, thì sữa vôi cũng phải được chuẩn bị cẩn thận. Nếu sữa vôi lẫn tạp chất thì $\text{Mg}(\text{OH})_2$ thu được bị giảm chất lượng.

Một số nhà khoa học có đề xuất dùng sữa đolômi chứa $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ để kết tủa theo phản ứng sau:



Như vậy lượng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tăng gần gấp 2 lần và có nhiều lợi ích kinh tế. Tuy nhiên trong thực tế khó có được sữa đolômi như mong muốn.

Kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rất mịn và tính keo rất cao vì vậy tốc độ lắng rất chậm trong bể lắng. Để tăng tốc lắng hidroxit manhê phải dùng phụ gia keo tụ như polyacrilamide (PAA), polyvinyllic alcohole (PVA). Tuy nhiên tốc độ lắng hidroxit manhê tốt nhất là dùng PAA và tiêu tốn khoảng 3 – 4 kg/tấn MgO .

Giai đoạn 3 là gạn nước trên bể lắng để thu được $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nhão đậm đặc trong nước. Tuy nhiên hidroxit này còn hàm chứa một số $\text{Ca}(\text{OH})_2$, đây là điều không tránh khỏi khi kết tủa. Vì vậy phải rửa kết tủa hidroxit manhê bằng dung dịch MgCl_2 dư HCl trong nước đã xử lý độ cứng nhằm loại trừ ion HCO_3^- . Kết quả sẽ loại bớt được $\text{Ca}(\text{OH})_2$ theo phản ứng như trên.

Ngoài ra HCl dư cũng hoà tan bớt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và như vậy kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sẽ giảm rất nhiều CaO , chất lượng sản phẩm sẽ tăng lên.

Giai đoạn thứ 4 là lọc kết tủa bằng chân không để tăng năng suất lọc vì $Mg(OH)_2$ có tính chất keo rất cao.

Giai đoạn thứ 5 là nung kết khối. Có thể sấy rồi ép tạo viên và nung trong lò quay ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên độ kết khối kém mặc dù nung ở nhiệt độ cao. Cho nên tốt nhất là nung sơ bộ để có MgO hoạt tính rồi ép tạo viên và nung chết như trên.

Sản phẩm từ nước biển thường chứa B_2O_3 , đây là chất bất lợi vì trong sản phẩm có thể tạo ra hợp chất:

$MgO \cdot B_2O_3$ nóng chảy ở $1142^\circ C$

$2MgO \cdot B_2O_3$ nóng chảy ở $1340^\circ C$

$3MgO \cdot B_2O_3$ nóng chảy ở $1363^\circ C$

Nếu có mặt CaO và SiO_2 còn tạo ra $5CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$.

Các nước công nghiệp đều sản xuất manhêdi kết khối với hàm lượng từ 0,06% đến 0,18% B_2O_3 . Hàm lượng B_2O_3 càng thấp chất lượng sản phẩm càng cao. Chất lượng manhêdi kết khối từ nước biển có thể xem trong bảng 1.

Ngoài quy trình nêu trên, một số nước đã dùng phương pháp hiện đại hơn để sản xuất MgO từ nước biển như điện phân dung dịch $MgCl_2$ ta sẽ thu được kết tủa và HCl .

3. Manhêdi điện nóng chảy

Manhêdi điện nóng chảy đã được sử dụng vào thập kỷ 60 và 70 ở một số nước công nghiệp. Hiện nay nó được sử dụng rộng rãi do những ưu điểm nổi bật của nó. Như ta biết, manhêdi kết khối đóng vai trò cực kỳ quan trọng do độ bền đối với xỉ kiềm tính hay thép lỏng phụ thuộc rất nhiều vào độ tinh khiết cũng như mật độ của chúng. Chất lượng của manhêdi kết khối đi từ nước biển nói chung là khá cao với mật độ trên dưới $3,4 \text{ g/cm}^3$, tuy vậy vẫn còn độ xốp. Vì vậy manhêdi điện nóng chảy có độ xốp gần bằng 0 có ưu việt lớn.

Để sản xuất manhêdi điện nóng chảy người ta dùng lò hồ quang điện nấu chảy magnesite đã loại trừ hết CO_2 ở nhiệt độ rất cao. Sau đó để kết tinh rồi đập, nghiền, khử từ và sàng phân loại theo cỡ hạt xác định. Tất cả các

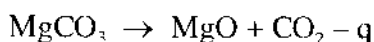
loại manhêđi điện nóng chảy là thương phẩm đa số đều dùng loại có tỷ số $\text{CaO/SiO}_2 \geq 2/1$. Điều đó cho phép ta sản xuất sản phẩm từ manhêđi kết khối có chất lượng cao. Thành phần và mật độ của manhêđi điện nóng chảy cho trong bảng 1.

Hiện nay các nước Nhật, Mỹ, Canada, Trung Quốc và Châu Âu đang phát triển mạnh loại gạch manhêđi điện nóng chảy. Kinh nghiệm các nước đã chỉ rằng khi điện nóng chảy magnesite thiên nhiên, thành phần hoá học của lớp trên chứa nhiều tạp chất hơn các lớp dưới. Vì vậy tốt nhất là đi từ nguyên liệu ban đầu chứa ít tạp chất. Do đó nhiều nước đã điện nóng chảy MgO sản xuất từ nước biển sẽ có độ trắng và độ tinh khiết cao. Mật khác lò có công suất càng lớn thì tiêu tốn điện năng càng thấp. Ngoài ra khi nấu chảy có thể tiến hành nhanh nhưng khi làm nguội phải tiến hành chậm để tinh thể phát triển. Mặc dù vậy tinh thể phát triển cũng không đều nhau. Kích thước tinh thể có thể từ 0,4 mm đến vài milimét thậm chí hàng chục milimét. Do những nguyên nhân đó manhêđi điện nóng chảy có độ bền hoá cao hơn nhiều so với 2 loại nguyên liệu kết khối trên.

II. CƠ SỞ HOÁ LÝ KHI NUNG

1. Quá trình hoá lý

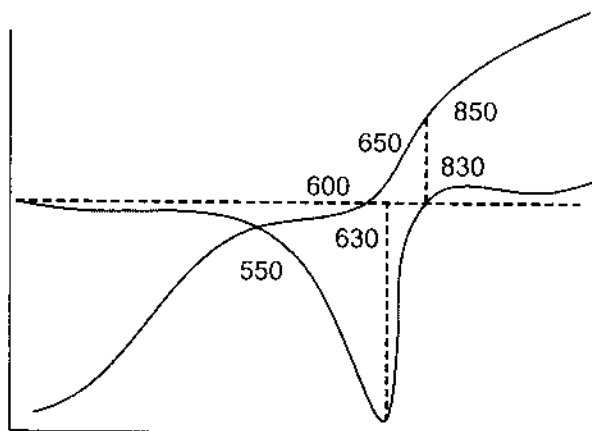
Khi nung magnesite, đầu tiên có phản ứng phân huỷ sau:



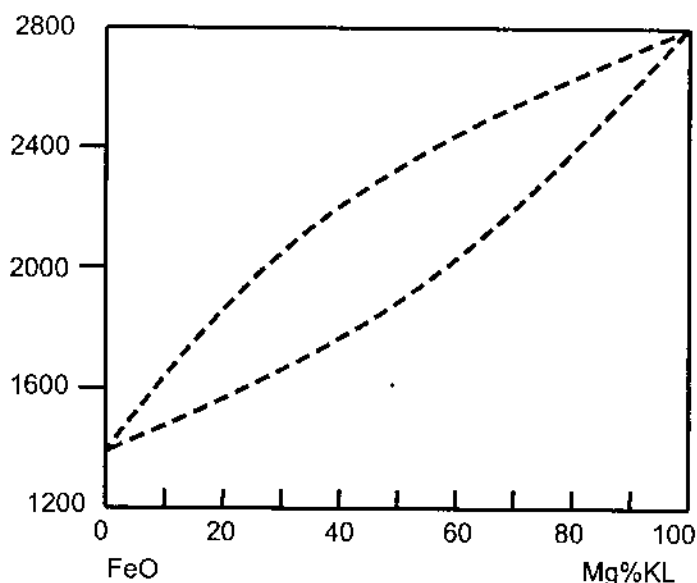
Đường nhiệt vi sai của chúng cho trong hình 2 và ta thấy rõ phản ứng phân huỷ bắt đầu ở 400°C , nhanh ở 640°C . Tốc độ phân huỷ magnesite còn phụ thuộc vào tạp chất, cấu trúc và mật độ magnesite. Nếu nguyên liệu ban đầu sản xuất từ nước biển thì phản ứng đầu tiên là phân huỷ mạnh Mg(OH)_2 ở 480°C .

Trong nguyên liệu có những tạp chất CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , các tạp chất này sẽ phản ứng để tạo các khoáng tạp.

Giữa oxit sắt và MgO tạo thành 1 dung dịch rắn liên tục (hình 3). Nhiệt độ nóng chảy của dung dịch rắn này rất cao ngay cả khi nó chứa 50% FeO .



Hình 2. Đường cong nhiệt vi sai của magnesite

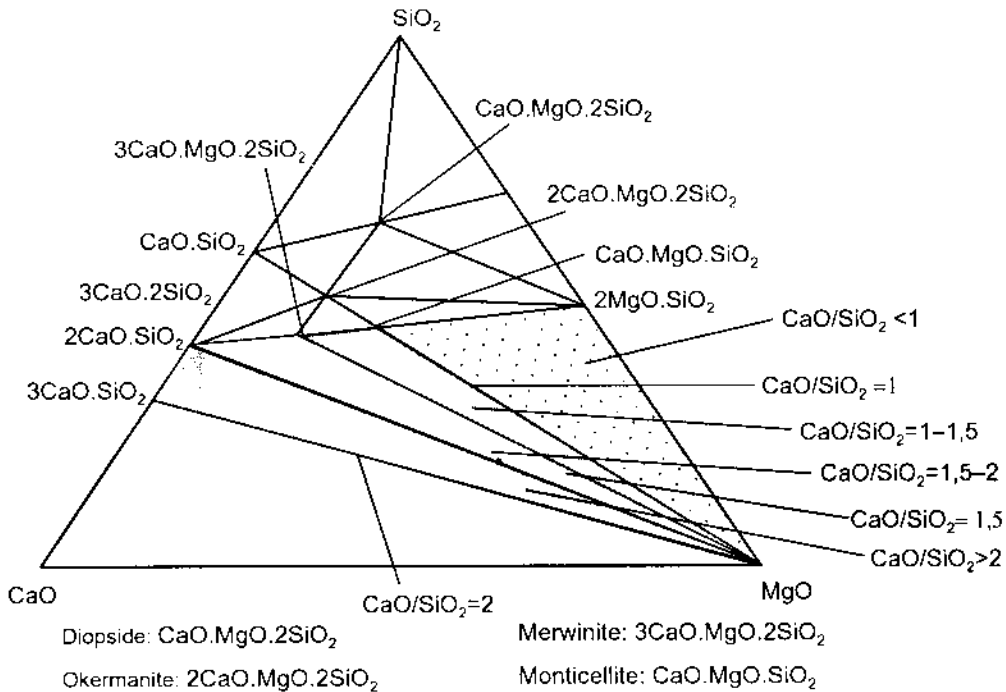


Hình 3. Giản đồ hệ FeO - MgO

Trong môi trường oxi hoá MgO và Fe_2O_3 sẽ tạo thành magnesioferrite $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Periclase và magnesioferrite sẽ hoà tan lẫn nhau, ở nhiệt độ thấp thì độ hoà tan giảm. Phụ gia oxit sắt sẽ làm tăng quá trình kết khối và tái kết tinh periclase. Cho nên oxit manhê rất bền vững khi tác dụng với oxit sắt.

Trong hệ 3 cấu tử $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, điểm dễ chảy nhất ứng với thành phần (%): 20,3 MgO; 18,3 Al_2O_3 ; 61,4 SiO_2 ở nhiệt độ 1345°C . Ngoài ra còn tạo ra cordierite $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ nóng chảy ở nhiệt độ 1425°C . Cho nên ở nhiệt độ cao gạch manhêđi không tiếp xúc với gạch samôt được.

Trong hệ $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (hình 4) điểm dễ chảy nhất ứng với thành phần %: 8,0 MgO; 61,4 SiO_2 ; 30,6 CaO ở nhiệt độ 1320°C . Trong hệ có 4 hợp chất 3 cấu tử: diopside ($\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$), monticellite (CaO.MgO.SiO_2), merwinite ($3\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$), okermanite (2CaO.MgO.SiO_2). Tất cả các hợp chất này đều không phải là chất chịu lửa. Điều đó giải thích ảnh hưởng không tốt đến chất lượng sản phẩm khi đồng thời có mặt CaO và SiO_2 .



Hình 4. Sơ đồ kết tinh hệ $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Phản ứng giữa Fe_2O_3 và CaO bắt đầu ở 670°C , kết thúc ở $900 - 1000^\circ\text{C}$ với sự hình thành $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$. Nếu dư CaO thì ở $900 - 1000^\circ\text{C}$ tiếp tục phản ứng để thành $2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$ (fayalite).

Giữa Fe_2O_3 và MgO trong môi trường oxi hoá tiến hành phản ứng chậm ở 600°C sau đó mạnh ở $1200 - 1400^\circ\text{C}$ và tạo magnesioferrite $\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$. Trong môi trường khử ở $800 - 1000^\circ\text{C}$, MgO và FeO tạo dung dịch rắn và MgO tác dụng với Fe_3O_4 tạo ra $\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ và FeO , nhưng ở 1025°C phản ứng đi ngược lại. Trên 1500°C , oxit sắt tự do không còn tồn tại nữa.

SiO_2 phản ứng với CaO bắt đầu ở $550 - 650^\circ\text{C}$ nhanh ở $1000 - 1200^\circ\text{C}$ khi đó đồng thời tạo ra $2.\text{CaO}.\text{SiO}_2$ và $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ trên 1200°C chủ yếu tạo ra $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ và $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$. Việc tạo khoáng canxisilicate lại phụ thuộc vào thành phần hoá học như trình bày trong bảng 2.

Phản ứng giữa SiO_2 và MgO xảy ra sớm và tạo ra $\text{MgO}.\text{SiO}_2$. Tiếp tục nâng cao nhiệt độ cũng sẽ tạo thành forsterite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$). Giữa forsterite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) và $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ hình thành ở trên lại có khả năng phản ứng với nhau ở $900^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$ để tạo ra monticellite ($\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$). Đây là khoáng có nhiệt độ nóng chảy rất thấp 1498°C cho nên trong sản xuất người ta đều muốn tránh hợp chất này. Trên 1050°C lượng magnesioferrite ($\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) được tạo ra nhiều nhưng đồng thời nó lại hoà tan vào periclase. Trên 1050°C độ hoà tan tăng lên rất mạnh. CaO dư lại sau khi đã phản ứng hết sẽ nằm ở trạng thái tự do mặc dù nung đến $1200 - 1300^\circ\text{C}$. Sự có mặt của CaO tự do phụ thuộc vào hàm lượng tạp chất như trong bảng 3 đã chỉ rõ, nếu hàm lượng tạp chất nhiều tương đối so với CaO thì không có mặt CaO tự do.

Quá trình hoá lý xảy ra khi nung magnesite tương đối phức tạp vì chúng là hệ đa cấu tử. Vì vậy những trình bày trong bảng 2 và 3 chỉ là những khái quát các phản ứng hoá học xảy ra khi nung mà thôi.

Bảng 2. Thành phần khoáng manhêdi khi tỷ lệ phân tử $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 2$

$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 1$	= 1	1 - 1,5	= 1,5	1,5 - 2	= 2
M	M	M	M	M	M
CMS	CMS	C_3MS_2	C_3MS_2	C_2S	C_2S
M_2S		CMS		C_3MS_2	
MF	MF	MF	MF	MF	MF
MA	MA	MA	MA	MA	MA

Bảng 3. Thành phần khoáng của sản phẩm manhêdi khi tỷ lệ phân tử CaO/SiO₂ > 2

Al ₂ O ₃ nhỏ nhất	Fe ₂ O ₃ nhỏ nhất	CaO nhỏ nhất
C ₄ AF	C ₄ AF	C ₄ AF
Dư C và F, có 3 trường hợp	Dư C và A, có 7 trường hợp	Dư A và F,
1. C:F > 2	1. C:A > 3	đều tạo ra
C ₂ F + C và 3 trường hợp	C ₃ A còn dư C, C tác dụng với C ₂ S có 3 trường hợp	MA và MF
a. C ₃ S + C tự do	a. C ₃ S + C tự do	
b. C ₃ S	b. C ₃ S	
c. C ₃ S + C ₂ S	c. C ₃ S + C ₂ S	
2. C:F = 2 C ₂ F	2. C:A = 3 C ₃ A	
3. C:F < 2	3. C:A = 3 - 5/3 C ₃ A + C ₆ A ₃	
C ₂ F dư F nên tạo ra MF		
	4. C:A = 5/3 C ₅ A ₃	
	5. C:A = 5/3 - 1 C ₅ A ₃ + CA	
	6. C:A = 1 CA	
	7. C:A < 1 CA và MA	

Ký hiệu: C = CaO; S = SiO₂; M = MgO; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃

2. Thành phần khoáng

Một vấn đề quan trọng đối với manhêdi là thành phần khoáng của nó vì thành phần khoáng có ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất của manhêdi kết khối. Sản phẩm manhêdi thường chứa nhiều CaO và SiO₂, cho nên để biết thành phần khoáng của chúng phải khảo sát giản đồ kết tinh hệ 3 cấu tử MgO–CaO–SiO₂ (xem hình 5). Thành phần khoáng của sản phẩm manhêdi phụ thuộc vào tỷ lệ phân tử CaO/SiO₂, nếu tỷ lệ nhỏ hơn 2 thì thành phần khoáng cho trong bảng 2. Nếu lớn hơn 2 thì mọi trường hợp lúc đầu đều có

dicalcisilicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) và brownmillerite ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Còn các khoáng khác biến đổi theo bảng 3.

Từ bảng 2 chúng ta nhận thấy rằng hợp chất dễ nóng chảy nhất là monticellite ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) (1498°C) chỉ xuất hiện trong sản phẩm khi tỷ lệ mol CaO/SiO_2 nhỏ hơn 1,5. Điều này có nghĩa là chúng nằm trong hệ 3 cấu tử hoặc $\text{MgO}-2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ hoặc $\text{MgO}-3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Còn merwinite ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) với nhiệt độ nóng chảy 1575°C chỉ có mặt khi tỷ lệ mol trên từ 1 đến nhỏ hơn 2. Nếu tỷ lệ mol trên bảng 2 thì các khoáng tạo thành đều là những khoáng chịu lửa.

Khi tỷ lệ mol CaO/SiO_2 lớn hơn 2 thì thành phần khoáng của manhêdi rất phức tạp và phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như trong bảng 3 đã trình bày rõ. Tuy nhiên trong trường hợp này thì khoáng periclase, C_2S , C_4AF luôn có mặt, còn các khoáng khác có hay không có mặt phụ thuộc vào thành phần hoá của chúng như cho trong bảng 3.

Thành phần khoáng trong 2 bảng trên được tạo ra trong điều kiện cân bằng. Trong thực tế sản xuất sự phân bố tạp chất không đều, do đó thành phần khoáng có thể bị sai lệch. Khuynh hướng chung hiện nay là dùng loại manhêdi với tỷ lệ phân tử $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 2$ vì các khoáng hình thành đều có độ chịu lửa rất cao nếu hàm lượng CaO nhỏ nhất mặc dù có một ít C_4AF .

3. Ảnh hưởng của thành phần khoáng

3.1. Periclase

Thành phần khoáng chủ yếu trong vật liệu chịu lửa manhêdi là periclase (MgO) với độ chịu lửa rất cao. Tuy nhiên một vấn đề quan trọng trong kỹ thuật sản xuất sản phẩm manhêdi là quá trình hidrat hoá oxit manhêdi được gây nên bởi phản ứng: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 93 \text{ Kcal/ kg}$.

Phản ứng xảy ra khi ta lưu kho, ủ hoặc sấy cũng như trộn phối liệu với nước. Phản ứng này có tính chất đặc biệt sau:

– Tăng thể tích đến 2 lần so với thể tích ban đầu. Vì vậy không thể để phản ứng này tiến hành vì nó dẫn tới phá huỷ sản phẩm, gây nứt nẻ khi sấy.

– Hidroxitmanhê lúc mới hình thành nằm ở dạng keo có khả năng đóng khuôn tốt, trong quá trình nung nó lại giảm thể tích.

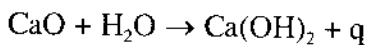
Chính vì vậy cần phải hạn chế hidrat hoá. Quá trình hidrat hoá phụ thuộc vào lượng tạp chất trong manhêdi kết khối. Oxit sắt, silic và nhôm bảo vệ chúng trước tác dụng của nước và hơi nước.

Quá trình hidrat hoá manhêdi còn phụ thuộc vào mức độ kết khối cũng như độ mịn của manhêdi kết khối. Nếu độ kết khối cao, mật độ càng cao thì khả năng hidrat hoá càng giảm, ví dụ loại manhêdi kết khối có mật độ khoảng $3,4 \text{ g/cm}^3$ có thể để lâu trong không khí được. Tuy nhiên bền vững nhất là loại MgO điện nóng chảy vì chúng có mật độ rất cao, độ xốp nhỏ, kích thước tinh thể periclase hoàn thiện và do đó chúng có thể để lâu hơn trong không khí mà không bị hidrat hóa. Các loại manhêdi này hầu như không có khả năng hidrat hoá nên người ta phải dùng thêm các phụ gia kết dính khác có hiệu quả hơn so với hidroxit manhê.

Magnesite nung ở nhiệt độ thấp khoảng 1100°C , periclase rất hoạt tính nên dễ dàng hidrat hoá và đóng rắn với dung dịch MgCl_2 , MgSO_4 v.v. Loại manhêdi này chỉ dùng trong bê tông chịu lửa hay gạch không nung mà thôi.

3.2. Khoáng CaO tự do

Khoáng thứ hai có thể có mặt là CaO tự do, đây là khoáng rất dễ hidrat hoá theo phản ứng:

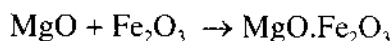


Kết quả làm sản phẩm bị toi xốp đôi khi gây nứt nẻ và phá huỷ sản phẩm. Mặt khác nếu tăng lượng vôi tự do thì sẽ tăng độ xốp của sản phẩm và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng đồng thời hạ thấp cường độ nén của chúng. Vì vậy cần hạn chế CaO tự do trong manhêdi kết khối.

3.3. Ảnh hưởng hợp chất chứa sắt

Sắt có trong sản phẩm chủ yếu làm tăng mức độ kết khối và hạ thấp độ xốp của chúng do tạo thành magnesioferrite ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Magnesioferrite có độ chịu lửa cao, ở nhiệt độ cao sẽ tạo với MgO thành dung dịch rắn và nồng độ của chúng tăng theo nhiệt độ. Vì vậy mà khả năng tái kết tinh và kết khối

sản phẩm manhêdi tăng lên. Oxit sắt hai (FeO) cũng tác dụng tương tự như Fe_2O_3 nhưng ở mức độ thấp hơn. Cho nên khi nung sản phẩm manhêdi cần phải tiến hành trong môi trường oxi hoá để sắt hai biến thành sắt hoá trị 3. Độ bền sốc nhiệt của sản phẩm phụ thuộc ít vào lượng sắt nếu hàm lượng này không quá 10%. Nếu tăng hàm lượng Fe_2O_3 lên nữa thì nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cũng như độ chịu lửa của sản phẩm sẽ bị hạ thấp mặc dù độ chịu lửa của magnesioferrite rất cao. Điều này lý giải tại sao khi xây gạch chịu lửa chứa nhiều MgO nhưng không có hoặc chứa rất ít CaO có thể dùng tôn thép đặt vào giữa 2 viên gạch thay vữa. Khi nhiệt độ tăng cao tôn thép sẽ bị oxi hoá và sẽ có phản ứng hoá học sau:



Hợp chất magnesioferrite tạo thành có độ chịu lửa cao và gắn chặt 2 viên gạch lại với nhau. Như vậy tôn thép không chịu lửa đã biến thành hợp chất chịu lửa thông qua $\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ hình thành khi nâng nhiệt độ.

Tuy nhiên nếu sản phẩm dư nhiều CaO thì có thể tạo ra $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ và dễ hạ nhiệt độ biến dạng và độ chịu lửa của vật liệu.

Brownmillerite ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) cũng có tác dụng tương tự như $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$. Vì vậy khi có mặt CaO trong hệ, lượng Fe_2O_3 cũng bị hạn chế.

3.4. Ảnh hưởng của hợp chất silicat

Tính chất của sản phẩm còn phụ thuộc vào hàm lượng silicat. Nhìn chung các silicat chứa CaO như $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ đều gây bất lợi cho sản phẩm.

Sản phẩm manhêdi nếu được liên kết bằng forsterite thì sẽ tăng nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng do nhiệt độ nóng chảy của forsterite cao (1890°C). Nhưng nếu sản phẩm liên kết bằng forsterite thì nhiệt độ nung của sản phẩm phải cao hơn 1600°C do nó khó kết khối.

Forsterite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$), merwinite, dicalci silicat và tricalci silicat đều ảnh hưởng không tốt đến quá trình kết khối. Tính chất các khoáng có thể có trong manhêdi kết khối cho trong bảng 4.

Bảng 4. Tính chất các khoáng trong manhêdi kết khối

Tên khoáng	Công thức	Hệ tinh thể	Mật độ, g/cm ³	Nhiệt độ chảy, °C	Nhiệt độ xuất hiện chất nóng chảy khi có mặt MgO, °C
Periklase	MgO	Lập phương	3,58	2800	2800
Oxit calci	CaO	Lập phương	3,36	2.570	2300
Calci aluminate	3CaO.Al ₂ O ₃ 5CaO.3Al ₂ O ₃	Lập phương	3,04	1545	1510
			2,83	1455	1350
Calci aluminate	CaO.Al ₂ O ₃	Trực thoi	2,98	1600	1550
Spinel	MgO.Al ₂ O ₃	Lập phương	3,58	2135	2035
Brownmillerite	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Trực thoi	3,77	1415	1360
Fayalite	2CaO.Fe ₂ O ₃	Trực thoi	3,98	1435	1380
Magnesioferrite	MgO.Fe ₂ O ₃	Lập phương	4,60	1750	2600
Tricalci silicate	3CaO.SiO ₂	Tam tà	3,25	1900	1900
Dicalci silicate	2CaO.SiO ₂	Đơn tà	3,04	2130	1940
Merwinite	3CaO.MgO.SiO ₂	Tam tà	3,15	1575	1575
Monticellite	CaO.MgO.SiO ₂	Trực thoi	3,17	1498	1498
Forsterite	2MgO.SiO ₂		3,22	1890	1850
Oxit sắt hai	FeO	Lập phương	5,9	–	–

III. CÔNG NGHỆ SẢN SUẤT

1. Nung manhêdi kết khối

Manhêdi kết khối có thể nung trong lò đứng hoặc nung trong lò quay. Nhiên liệu thường dùng là khí thiên nhiên và mazut hay FO, nhiên liệu rắn cũng được dùng song xỉ than dễ lẫn vào và làm giảm chất lượng. Lò đứng nung clinke manhêdi đã được loại bỏ tại các nước công nghiệp. Tuy nhiên hiện nay vẫn còn tồn tại ở một số nước như Trung Quốc, Triều Tiên v.v.

Nhiệt độ nung cần đạt tới 1550 – 1600°C hoặc hơn tùy loại manhêdi, nếu nung thấp manhêdi kết khối dễ bị hydrat hoá và tăng độ co khi dùng.

Nung trong lò đứng để có chênh lệch nhiệt độ theo tiết diện ngang đến 150 – 200°C. Vì vậy khó tránh khỏi có một lượng nhỏ bị nung không chín.

Tốt nhất là sử dụng lò quay để nung manhêđi kết khối. Lò quay này có thể tận dụng khói lò có nhiệt độ cao để gia nhiệt magnesite trước khi vào lò quay. Nhiệt độ nung thường cao hơn 1600°C. Chất lượng manhêđi kết khối nung trong lò quay rất cao và đồng đều tùy theo nhiệt độ nung. Trong trường hợp sản xuất manhêđi kết khối từ nước biển thì hidroxít $Mg(OH)_2$ được nung sơ bộ rồi ép thành viên quả bằng 30 – 40 mm trước khi vào lò quay. Nhiệt độ nung phải bảo đảm mật độ đạt khoảng 3,2 – 3,4 g/cm³ hoặc hơn.

Như trên đã nói, để tăng chất lượng manhêđi người ta đã dùng lò hồ quang điện để nấu chảy MgO thành manhêđi điện nóng chảy. Chất lượng của loại vật liệu này hơn hẳn manhêđi kết khối thông thường về mọi mặt. Chính vì vậy ngày nay nhiều sản phẩm đã được sản xuất trên cơ sở manhêđi điện nóng chảy với chất lượng cao.

Manhêđi luyện kim là sản phẩm manhêđi không định hình dùng để đúc và vá lò nấu thép. Manhêđi luyện kim cũng phải kết khối tốt trong lò nung hoặc nấu chảy trong lò hồ quang điện sau đó phải đập, nghiền đến kích thước hạt cần thiết. Yêu cầu của manhêđi luyện kim cho trong bảng 5 và 6.

Bảng 5. Yêu cầu thành phần hoá học của manhêđi luyện kim

Thành phần hoá học %	Loại 1	Loại 2
SiO ₂ không quá	4	6
CaO không quá	4	6
MgO không nhỏ hơn	88	85
Mất khi nung không quá	0,6	0,8

Bảng 6. Thành phần hạt % khối lượng của manhêđi luyện kim

Kích thước hạt, mm	Loại A	Loại B	Loại C
> 10	Không có	< 6	< 3
0,8 – 10	–	> 70	> 50
0,8 – 8	< 75	–	–

2. Lựa chọn manhêdi kết khối và phụ gia

Để sản xuất sản phẩm manhêdi thường dùng manhêdi kết khối làm nguyên liệu ban đầu và các mảnh vỡ để tận dụng phế phẩm.

Một vài tính chất sản phẩm phụ thuộc rất nhiều vào tạp chất và phụ gia đặc biệt cho vào sản phẩm. Phụ gia này làm biến đổi thành phần pha và ảnh hưởng lên đặc tính periclase (hình dạng kích thước). Các phụ gia khi sản xuất sản phẩm manhêdi đặc biệt hay dùng TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 v.v.

Manhêdi kết khối dùng để sản xuất sản phẩm là loại kết khối tốt, hàm lượng CaO hạn chế cực đại 2–5%, càng ít CaO thì càng giảm phế phẩm. Hàm lượng SiO_2 để sản xuất sản phẩm đặc biệt không quá 3 – 3,5%.

Thành phần phối liệu của sản phẩm không phải chỉ qui định ở hàm lượng CaO hay SiO_2 mà còn vào tỷ lệ của chúng. Tỷ lệ phân tử tốt nhất $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ cần lớn hơn 2. Nếu tỷ lệ này nhỏ hơn 2 thì thành phần khoáng sẽ thay

đổi theo bảng 2 và lớn hơn 2 thì thành phần khoáng thuộc bảng 3. Tuy nhiên phải chú ý khống chế lượng silicat nhỏ nhất.

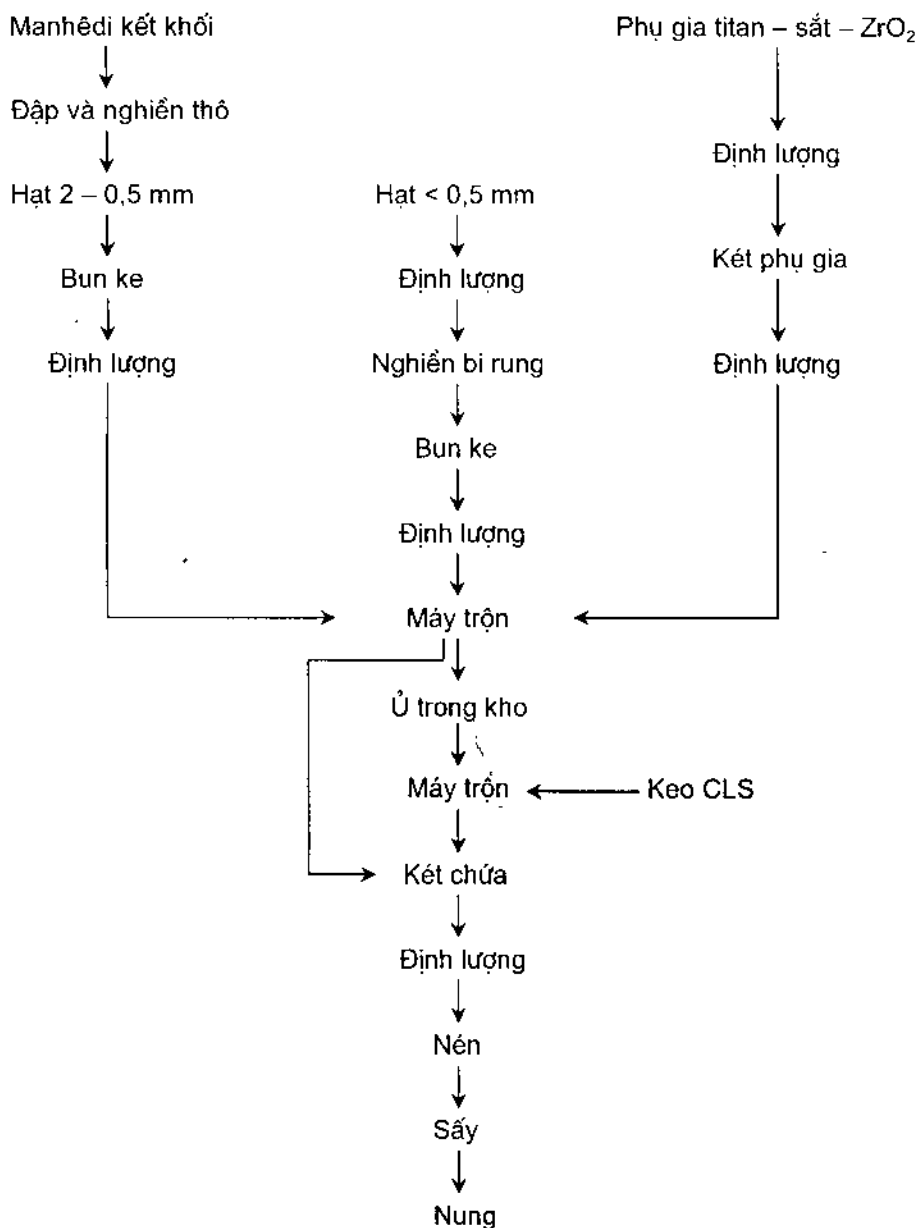
Hàm lượng oxit hoá trị ba R_2O_3 không có hại lắm đến tính chất của sản phẩm. Trong sản phẩm đặc biệt có thể đạt 5 – 7% đôi khi còn lớn hơn nữa. Hàm lượng sắt phải hạn chế nếu sản phẩm dùng trong điều kiện thay đổi môi trường oxi hoá và khử. Lượng mất khi nung không quá 0,5 – 0,6%.

Hàm lượng MgO trong manhêdi kết khối để sản xuất gạch của Nga 91 – 93% một số nước khác 85 – 87%, tất nhiên hàm lượng MgO thấp thì chất lượng sản phẩm có kém hơn. Điểm quan trọng nhất là thành phần manhêdi kết khối này phải ổn định, kết khối tốt thì phối liệu đóng khuôn tốt.

Để sản xuất sản phẩm người ta có thể dùng các mảnh vỡ, các mảnh phế phẩm. Tuy nhiên lượng phế phẩm sử dụng cũng cần hạn chế và chỉ dùng thay thế một phần hạt mịn mà thôi.

Ngày nay công nghệ vật liệu chịu lửa đòi hỏi chất lượng sản phẩm phải cao cho nên manhêdi kết khối ban đầu cũng phải có chất lượng cao. Do đó người ta hay dùng manhêdi kết khối có hàm lượng MgO cao trên 97% và mật độ trên dưới $3,4 \text{ g/cm}^3$. Vì vậy manhêdi kết khối đi từ nước biển đã đạt tiêu chí đó. Tốt hơn cả là dùng manhêdi điện nóng chảy vì loại vật liệu này có hàm lượng MgO cao và mật độ đạt $3,56 \text{ g/cm}^3$ gần mật độ lý thuyết hơn, độ xốp rất nhỏ. Sản phẩm đi từ vật liệu ban đầu này có chất lượng hơn hẳn các sản phẩm khác đi từ manhêdi kết khối.

Kỹ thuật sản xuất chúng giống như sản xuất các vật liệu chịu lửa theo phương pháp khô. Nếu sản phẩm manhêđi đặc biệt liên kết spinel hoặc loại rất đặc có phụ gia thì trong thành phần phối liệu người ta cho thêm 3 – 6 % phụ gia (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 v.v.). Các phụ gia này nghiền chung với một ít manhêđi kết khối. Sơ đồ sản xuất chúng như trong hình 5.



Hình 5. Sơ đồ sản xuất gạch manhêđi

Thành phần hoá học trung bình (%) của phối liệu manhêdi (nung đỏ) đối với sản phẩm thường như sau.

SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	Hàm lượng		Tỷ lệ $\frac{CaO}{SiO_2}$
				Periclase	Silicat	
2,4	2,6	1,2	93,3	90,6	6,1	0,5

3. Chuẩn bị phối liệu

Lựa chọn thành phần hạt của phối liệu cần phải kể đến chất lượng nguyên liệu ban đầu, khả năng thiết bị đặc biệt là lò nung.

Phụ gia cho vào phối liệu làm thay đổi tính chất sản phẩm như độ xốp và quá trình tái kết tinh periclase. Do đó chất lượng sản phẩm còn phụ thuộc vào lượng phụ gia có trong sản phẩm.

Phụ gia kết khối có thể dùng oxit sắt (Fe₂O₃, Fe₃O₄), đặc biệt hợp chất titan (rutile, ilmenite, titan magnetite) sẽ tăng quá trình tái kết tinh periclase. Để tăng nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng người ta dùng phụ gia tạo ra forsterite, để tăng độ bền sốc nhiệt người ta dùng phụ gia Al₂O₃, ZrO₂.

Manhêdi kết khối có khối lượng thể tích rất cao và thông thường đều trên 3,3 - 3,4 g/cm³. Loại manhêdi điện nóng chảy có thể đạt mật độ 3,56 g/cm³, điều đó có nghĩa là độ xốp rất nhỏ do chúng được nung chết ở nhiệt độ rất cao, vì vậy tinh thể periclase phát triển rất tốt và hoạt tính hoá học của chúng khá thấp. Do những nguyên nhân đó phối liệu đi từ manhêdi kết khối và điện nóng chảy hoàn toàn là vật liệu gầy do khả năng hidrat hoá của chúng rất thấp và gần như không đáng kể trong thời gian trộn. Xuất phát từ đó mà phải lựa chọn thành phần hạt sao cho chúng có mật độ sắp xếp cao nhất.

Đối với manhêdi điện nóng chảy người ta chuẩn bị phối liệu có thành phần hạt như sau:

Hạt 3 - 1 mm - 46 ± 4% 0,5 - 0,09 mm - 10 ± 2%.

1 - 0,5 mm - 10 ± 2% < 0,09 mm - 33 ± 4%.

Đối với loại manhêdi kết khối tốt có thể dùng thành phần hạt như sau: 45 - 55% hạt 3 - 0,8 mm, 5 - 15% hạt 0,8 - 0,09 mm, và 30 - 40% < 0,09 mm.

Phụ gia làm tăng độ kết khối cũng như tăng độ bền sốc nhiệt của sản phẩm như Al_2O_3 , ZrO_2 có thể cho nghiền chung với hạt mịn nhằm đảm bảo phân bố đồng đều phụ gia đó trong phối liệu.

Để tăng độ kết dính của phối liệu, trong công nghiệp thường hay dùng CLS (xem công thức chương IV). CLS được sản xuất từ nước thải công nghiệp giấy đã được sulpho hoá. Lượng CLS cho vào phối liệu thường khoảng 1 – 3% khối lượng khô. Nhà máy Vật liệu chịu lửa kiêm tính Việt Nam dùng khoảng 3 – 3,6% lượng CLS ẩm. Nhờ tính chất keo dính này mà độ liên kết của phối liệu rất cao khi tạo hình.

Để tăng khả năng liên kết người ta còn có thể cho thêm vào phối liệu 0,1 – 0,25% chất hữu cơ hay chất hoạt động bề mặt khác để làm tăng độ dính kết của phối liệu và tăng mật độ sản phẩm sau tạo hình.

Quá trình chuẩn bị phối liệu được thực hiện trong các máy trộn khác nhau với độ ẩm khoảng 2,5 – 4%. Yêu cầu máy trộn là phải đảm bảo phân bố đồng đều thành phần hạt, độ ẩm, chất keo dính. Cuối cùng phối liệu được chuyển đến kết liệu trên máy nén và độ chảy của phối liệu phải bảo đảm để chúng lấp đầy và đồng đều phối liệu trong khuôn khi tạo hình.

4. Nén sản phẩm

Phương pháp tạo hình có thể dùng máy nén khác nhau hay đầm thủ công. Dùng máy nén tất nhiên số lượng sản phẩm sản xuất phải cao hơn và có thể cơ khí hoá, tự động hoá quy trình nén ép được. Phối liệu manhêdi không phải là phối liệu có độ dẻo cao nên tốt nhất là nén trong máy nén thủy lực dưới áp suất cao trên 1000 kg/cm^2 . Khi nén dưới áp suất cao sẽ xảy ra hiện tượng nghiền phụ vật liệu do sự chuyển dịch các hạt manhêdi kết khối. Nếu áp lực quá cao các hạt này sẽ vỡ ra và tạo thành các kẽ nứt tế vi do đó làm tăng độ bền sốc nhiệt của sản phẩm. Nếu áp lực không đủ tạo ra kẽ nứt thì ứng suất xuất hiện sẽ biến dạng mạng tinh thể periclase và xuất hiện trong periclase hiện tượng bất đẳng hướng quang học. Ứng suất xuất hiện trong periclase do nén sẽ mất đi khi nung đến $500 - 600^\circ\text{C}$. Khác với biến dạng dẻo ứng suất này không ảnh hưởng đến quá trình kết khối.

Nếu tăng áp lực nén sẽ tăng cường độ, mật độ, nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, độ bền sốc nhiệt cũng tăng lên một ít, đặc biệt rõ ràng nhất khi nén dưới áp suất $1000 - 1200 \text{ kg/cm}^2$.

Độ xốp X (%) của sản phẩm manhêdi (cũng như các sản phẩm khác) phụ thuộc vào áp lực nén theo Bereznói, đối với phối liệu điển hình của manhêdi thì $X = 44,9 - 7,7 \cdot \lg P$. Nếu có phụ gia CLS thì: $X = 40,1 - 6,8 \cdot \lg P$.

Nếu áp suất nén quá lớn các tính chất trên không tăng lên bao nhiêu cho nên thông thường chỉ nén dưới áp suất $800 - 1500 \text{ kg/cm}^2$. Nếu nén trong máy nén thủy lực dưới áp suất $800 - 1000 \text{ kg/cm}^2$ thì độ ẩm phối liệu tốt nhất $3 - 3,5 \%$ với $1 - 0,5 \%$ phụ gia keo CLS, như vậy sẽ hạ thấp độ xốp của sản phẩm xuống. Mật độ viên mộc sau khi nén ρ phụ thuộc vào thời gian nén τ (giây) như biểu thị bằng phương trình sau: $\rho = 2,20 + 0,2 \cdot \lg (22 \cdot \tau + 1)$.

Thời gian nén tốt nhất (thời gian duy trì áp lực cao) không nhỏ hơn 2 giây và nên dùng 4 giây. Hiệu ứng năng lượng để hạ thấp độ xốp sản phẩm manhêdi bằng cách nén (dưới áp suất cao) cao hơn đến 1000 lần bằng cách nung. Cho nên có thể nén sản phẩm manhêdi dưới áp suất 1500 kg/cm^2 để bảo đảm mật độ viên mộc cao tiết kiệm hơn nhiều so với biện pháp tăng nhiệt độ nung. Xuất phát từ nguyên nhân trên tại nhà máy Vật liệu chịu lửa kiểm tính Việt Nam đã trang bị máy nén thủy lực 1600 tấn. Máy này hoạt động với chế độ tự động cao về nạp liệu, ép, đẩy khỏi khuôn, đẩy khỏi máy, tự động chọn sản phẩm đạt tiêu chuẩn và có robot tự động xếp gạch vào goòng sấy nung.

5. Sấy sản phẩm

Đối với sản phẩm đi từ magnesite thiên nhiên nung kết khối kém, trong quá trình chuẩn bị phối liệu lượng Mg(OH)_2 tạo ra nhiều nên khi sấy sản phẩm phải cẩn thận.

Đối với sản phẩm đi từ manhêdi kết khối tốt và điện nóng chảy thì lượng Mg(OH)_2 tạo ra không đáng kể. Mặt khác chất kết dính hữu cơ trong phối liệu sẽ cứng lại khi tăng nhiệt độ, vì vậy cường độ viên mộc sẽ tăng lên rõ rệt. Trong công nghiệp hiện đại độ ẩm tạo hình lại thấp, phối liệu được chuẩn bị tốt, áp lực tạo hình cao do đó quá trình sấy tiến hành dễ dàng hơn so với loại trên.

Ngày nay cũng như các vật liệu chịu lửa khác, sản phẩm manhêdi được sấy ngay trên xe goòng lò nung và tạo ra hệ sấy nung liên hoàn. Tại lò nung con thoi người ta sử dụng ngay xe goòng của lò nung đưa vào lò sấy và cũng hoạt động gián đoạn. Lò nung tuynen hoạt động liên tục cũng kết hợp lò sấy

tuynen hoạt động liên tục. Xe goòng lò nung và lò sấy là một, sản phẩm từ lò sấy ra có thể nhập ngay vào lò nung thành hệ liên tục.

Nhiệt cung cấp cho lò sấy là không khí nóng lấy từ zôn làm nguội của lò nung tuynen. Nhiệt độ của không khí này tương đối cao nên phải pha thêm không khí lạnh để đảm bảo nhiệt độ không khí vào lò cho thích hợp. Điều này đã và đang thực hiện tại các nhà máy vật liệu chịu lửa nói chung và tại nhà máy Vật liệu chịu lửa kiêm tính Việt Nam nói riêng. Riêng đối với sản phẩm manhêdi, cường độ sau khi sấy có thể đạt $60 - 70 \text{ kg/cm}^2$ khi dùng keo CLS làm chất kết dính. Loại sản phẩm đi từ manhêdi kết khối kém, sau sấy có cường độ thường thấp hơn nhiều và lượng phế phẩm lại lớn.

6. Nung sản phẩm

Nung là một quá trình kỹ thuật quan trọng bậc nhất. Các quá trình hoá lý tiến hành trong sản phẩm khi nâng nhiệt độ trong lò đã được nghiên cứu kỹ lưỡng.

Nếu sản lượng không lớn lắm có thể dùng lò con thoi đốt bằng dầu mazut hay FO (fuel oil) hoặc nhiên liệu khí. Nguyên tắc hoạt động của lò này như đã trình bày để nung vật liệu chịu lửa cao alumin. Tại lò này các viên mộc được xếp nghiêng với chiều cao khoảng 1,4 m trên mặt goòng. Để đảm bảo nhiệt độ nung cao cũng như tận dụng nhiệt của khói lò, không khí để đốt cháy nhiên liệu được nung nóng đến nhiệt độ trên 400°C tại các thiết bị tận dụng nhiệt của khói lò.

Tốt hơn cả là nung trong lò nung tuynen hoạt động liên tục. Ngày nay lò tuynen đã được cơ khí hoá tự động hoá hoàn toàn như lò đang hoạt động tại nhà máy Vật liệu chịu lửa kiêm tính Việt Nam tại Từ Sơn – Bắc Ninh. Tại lò tuynen các viên gạch được xếp nghiêng và xếp dọc theo chiều chuyển động dòng khí trong lò. Mật độ xếp gạch trong lò nằm trong khoảng $1300 - 1500 \text{ kg/m}^3$ lò. Chiều cao vật liệu xếp trên xe mặt xe goòng nằm trong khoảng 1 – 1,2 m nhằm đảm bảo phân bố nhiệt độ đồng đều theo chiều cao của lò. Các loại lò tuynen cũ thường có chiều cao lớp vật liệu xếp trên xe goòng cao đến trên 1,5m. Điều đó thường gây nên biến dạng các gạch ở sát mặt goòng do tải trọng của lớp gạch đè lên.

Đối với sản phẩm manhêdi chất lượng bình thường sản xuất từ nguyên liệu thiên nhiên với mức độ kết khối kém sẽ chứa nhiều hidroxit. Vì vậy giai

đoạn đầu của quá trình nung phải nâng nhiệt độ chậm, đặc biệt trong khoảng 400 – 600°C là giai đoạn phân huỷ hidroxit. Nếu nâng nhiệt độ nhanh, quá trình phân huỷ hidroxit quá nhanh sẽ gây nên phế phẩm do nứt vỡ.

Đối với sản phẩm đi từ manhêdi kết khối tốt, điện nóng chảy thì hàm lượng hidroxit nhỏ tuy nhiên lượng keo dính hữu cơ lại lớn hơn. Vì vậy giai đoạn phân huỷ chất hữu cơ lại cần chú ý để quá trình phân huỷ này không quá nhanh trong khoảng 300 – 600°C.

Sau giai đoạn phân huỷ hidroxit và chất liên kết hữu cơ ở trên, trong sản phẩm manhêdi hầu như không có biến đổi đa hình hay giãn nở bất thường nào cả. Vì vậy quá trình nâng nhiệt độ trong lò có thể nhanh được và phụ thuộc vào kích thước sản phẩm nung trong lò. Khi nhiệt độ đạt đến 1200°C các chất có thể phân huỷ đã phân huỷ hết nhưng pha lỏng vẫn chưa xuất hiện. Trong điều kiện đó cường độ của gạch chỉ còn dưới 20 kg/cm². Vì vậy nếu nâng nhiệt độ không đồng đều sẽ gây phế phẩm nên phải nâng nhiệt độ chậm.

Khi nhiệt độ trên 1200°C sản phẩm bắt đầu kết khối do đã bắt đầu xuất hiện pha lỏng. Tiếp tục tăng nhiệt độ đến 1450 – 1500°C lượng pha lỏng tăng dần dần và chính pha lỏng này khắc phục được ứng suất xuất hiện trong sản phẩm do khả năng biến dạng dẻo của chúng. Vì vậy ở giai đoạn đó có thể nâng nhiệt độ nhanh với tốc độ 25 – 30°C/giờ đôi khi đến 50°C/giờ.

Nhiệt độ nung cực đại của gạch chịu lửa manhêdi tùy thuộc loại nguyên liệu sử dụng, độ tinh khiết cũng như loại tạp chất và nằm trong khoảng 1500 – 1750°C. Với sản phẩm có độ tinh khiết cao, hàm lượng MgO cao như manhêdi điện nóng chảy thì nhiệt độ nung cuối cùng sẽ cao. Còn những loại sản phẩm với hàm lượng MgO thấp, nhiều tạp chất dễ chảy, nhiệt độ nung cực đại sẽ thấp. Tại nhiệt độ nung cực đại quá trình tái kết tinh tập hợp periclase diễn ra nhanh chóng hơn. Mặt khác pha lỏng cũng tham gia vào quá trình kết khối mặc dù lượng pha lỏng đối với sản phẩm tương đối tinh khiết không cao. Cũng ở nhiệt độ cực đại, cường độ sản phẩm tương đối thấp cho nên dễ bị nổ mép cạnh khi bị chìm vào ngọn lửa mãnh liệt. Thời gian duy trì sản phẩm ở nhiệt độ cực đại tùy theo loại sản phẩm và dao động trong khoảng 1 – 3 giờ.

Khi làm nguội có thể tiến hành nhanh trong giai đoạn pha lỏng trong sản phẩm chưa đông cứng. Tại lò tuynen, người ta thực hiện làm nguội đột

ngột bằng cách thổi không khí lạnh từ trên xuống dưới. Nhờ quá trình này các tinh thể mịn màng được kết tinh và kết quả làm cường độ cơ học của sản phẩm được tăng cao.

Sau giai đoạn trên sản phẩm trở nên giòn và đàn hồi, do đó khi đã kết tinh chất liên kết và đóng rắn pha thủy tinh thì tốc độ hạ nhiệt độ phải chậm dần để tránh nứt vỡ sản phẩm.

Trong thực tế sản xuất chỉ thấy phế phẩm xuất hiện ở giai đoạn nâng nhiệt độ còn trong giai đoạn làm nguội thì hiếm khi gặp phế phẩm.

Quá trình nung cũng như thời gian cho 1 chu kỳ nung trong lò gián đoạn phụ thuộc vào dung tích lò, loại nhiên liệu dùng cũng như loại sản phẩm sản xuất. Thời gian nung có thể dao động trong khoảng lớn từ 20 đến 40 giờ và thời gian làm nguội cũng tương đương. Lò tuynen thực hiện quá trình nung tương đối dễ dàng hơn nhờ hệ điều khiển tự động theo chương trình. Thời gian từ lúc sản phẩm vào đến lúc ra lò dao động trong khoảng lớn 48 – 60 giờ.

IV. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG SẢN PHẨM MANHÊDI

1. Tính chất của sản phẩm manhêdi

Gạch chịu lửa manhêdi là loại vật liệu chịu lửa kiểm tính điển hình vì vậy nó rất bền vững đối với tác dụng của xỉ kiềm, xỉ lò nấu thép, clinke xi măng. Quá trình ăn mòn nhiều hay ít đối với vật liệu chịu lửa manhêdi còn phụ thuộc vào mức độ kết khối của chúng cũng như hàm lượng chất lượng các khoáng liên kết. Thông thường chất liên kết bị phá hoại trước rồi kéo theo periclase, do đó độ xốp sản phẩm càng nhỏ càng ít chất liên kết thì độ bền vững đối với tác dụng của xỉ càng tăng lên.

Độ chịu lửa của vật liệu chịu lửa manhêdi nói chung là cao và rất cao. Điều đó phụ thuộc vào hàm lượng MgO và tạp chất có trong sản phẩm. Tiêu chuẩn Nhật JIS R 2302 qui định độ chịu lửa của chúng trên 1800°C trong khi đó Nga lại không quy định.

Cường độ cơ học của vật liệu chịu lửa manhêdi nhìn chung đều trên 350 kg/cm². Cường độ này phụ thuộc vào loại nguyên liệu sản xuất và có thể đạt trên 600 kg/cm².

Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng theo tiêu chuẩn của Nhật phải trên 1400°C, của Nga trên 1500°C. Tuy nhiên nhiều hãng đã sản xuất gạch với

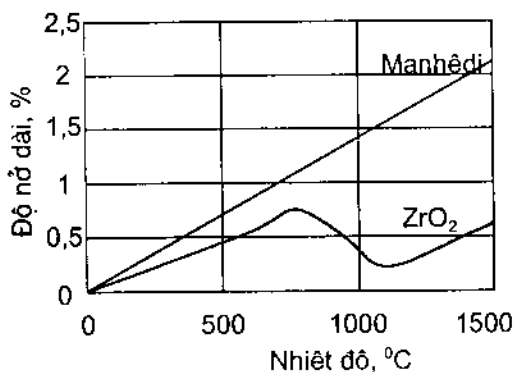
nhệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² trên 1600°C thậm chí trên 1700°C. Điều đó phụ thuộc vào nguyên liệu đầu và công nghệ sản xuất của mỗi hãng.

Với những sản phẩm chứa nhiều khoáng dễ chảy như monticellite thì nhiệt độ biến dạng sẽ thấp hơn sản phẩm chứa forsterite (2MgO.SiO₂). Nếu trong sản phẩm chứa SiO₂ ≤ 0,5% thì nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng có thể trên 1700°C. Tuy nhiên sản phẩm kết khối tốt, mật độ cao, độ xốp thấp, hàm lượng tạp chất thì nhiệt độ biến dạng mới cao.

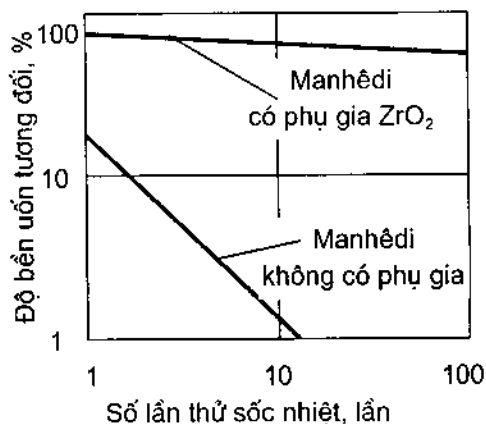
Độ bền sốc nhiệt của vật liệu chịu lửa manhêdi nói chung là thấp. Nguyên nhân chủ yếu là độ giãn nở nhiệt của periclaz tương đối cao. Mặt khác, chênh lệch độ giãn nở nhiệt của periclas (1,35.10⁻⁵/°C) và khoáng silicat (2.10⁻⁵ – 3.10⁻⁵/°C) khá lớn. Điều đó có nghĩa là nếu hàm lượng silicat cao thì độ bền sốc nhiệt thấp. Nếu thay chất liên kết silicat bằng chất liên kết khác ví dụ liên kết spinel thì độ bền sốc nhiệt cũng tăng lên nhiều.

Nhằm nâng cao độ bền sốc nhiệt và một số tính năng khác của vật liệu chịu lửa manhêdi người ta đã cho thêm vào phối liệu khoảng 2–3% ZrO₂. Sự có mặt ZrO₂ hầu như không tạo ra khoáng mới nào với MgO. Tuy nhiên hệ số giãn nở của MgO và ZrO₂ lại khác nhau và của MgO lớn hơn của ZrO₂ như trong hình 6.

Chính nhờ khác nhau đó mà chúng sẽ tạo thành vết nứt tế vi và làm tăng độ bền sốc nhiệt của sản phẩm manhêdi lên như trong hình 7.



Hình 6. So sánh độ nở dài của vật liệu chịu lửa manhêdi và ZrO₂



Hình 7. Cường độ uốn (còn lại) sau khi đo độ bền sốc nhiệt của gạch manhêdi có phụ gia ZrO₂

Thực tế đường biểu diễn là đường cong hàm số mũ $y = a^x$, song để đơn giản và thay đổi tỷ lệ xích của giản đồ ta được một đường thẳng. Tính chất của sản phẩm manhêdi không có hoặc có thêm phụ gia ZrO_2 cho trong bảng 7. Thành phần và tính chất của gạch chịu lửa manhêdi cho trong bảng 7 và 8.

Bảng 7. Tính chất kỹ thuật gạch manhêdi của một số hãng

Chỉ tiêu kỹ thuật	Kiểm tính Việt nam			Refratechnik		Radex
	Vimag P87	Vimag P 98	Vimag P 95	Magpure 95	Magnum CZ	AZ
Khối lượng thể tích g/cm^3	2,8–3,0	2,95–3,05	2,85–2,95	2,85–3,0	2,75–2,9	3,0
Độ xốp biểu kiến, %	18 – 20	16 – 17	16 – 17	16 – 18	20 – 22	<18
Độ bền nén, kg/cm^2	450	500	500	500	450	>400
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2 , °C	1700	1700	1700	> 1700	>1700	>1700
Độ bền sốc nhiệt (950°C / không khí), lần	–	–	–	100	100	–
Thành phần hoá học, %						
MgO	>87	97 – 98	94 – 96	93 – 96	86 – 90	95
Al_2O_3	0,5–1,5	0,1	0,6	–	–	0,1
Fe_2O_3	1,0–1,5	0,6	0,84	–	–	0,5
CaO	< 2,5	0,56	1,4	–	–	1,0
SiO_2	–	–	–	–	–	0,2
ZrO_2	–	–	–	–	(*)	3,0

Ghi chú: * Loại CZ có chứa phụ gia ZrO_2 nhưng không có số liệu về hàm lượng.

Bảng 8. Tính chất một số loại gạch manhêdi của Nga

Tính chất	Loại sản phẩm		
	Gạch manhêdi thường	Gạch manhêdi có phụ gia titan	Gạch từ oxit MgO lấy từ nước biển
Co dài, %	1 – 2	–	2
Cường độ nén, kg/cm ²	450 – 650	1000 – 1200	~ 625
Khối lượng thể tích, g/cm ³	2,6 – 2,7	2,9 – 3,0	3,0
Độ xốp, %	25 – 27	10 – 14	13,2
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ²	Bắt đầu	1550 – 1600	1520 – 1580
	Kết thúc	1590 – 1600	1520 – 1740
Độ bền nhiệt (850°C/KK), lần	4 – 9	> 100	16 (nước)
Thành phần hoá học %			
SiO ₂	2,4	3,0	1,5
Al ₂ O ₃	–	2,6	0,8
Fe ₂ O ₃	2,6	1,6	0,8
CaO	1,7	1,7	1,5
MgO	92 – 94	90	95,4
MKN	0,3	TiO ₂ = 1,1	–

2. Sử dụng gạch chịu lửa manhêdi

Gạch chịu lửa manhêdi được dùng rộng rãi trong ngành luyện kim để lót trong các lò nấu thép, nơi tiếp giáp với xỉ nóng chảy cũng như thép lỏng. Cụ thể gạch chịu lửa manhêdi được sử dụng để xây một phần trong lò hồ quang điện nấu thép, xây lò Mactanh hay lò bằng nấu thép, một số lò nấu kim loại màu. Trong thực tế sử dụng, sự phá hoại gạch manhêdi bằng xỉ chỉ đóng vai trò thứ yếu mà chủ yếu gây nên hiện tượng kết khối phụ do hấp thụ một lượng sắt làm giảm độ chịu lửa và độ bền sốc nhiệt. Hiện nay công nghệ sản xuất thép đã thay đổi rất nhiều nên người ta sử dụng nhiều gạch MgO–C thay thế cho gạch manhêdi kết khối. Chính vì vậy mà gạch chịu lửa manhêdi chỉ dùng một phần mà thôi.

Gạch manhêdi cũng dùng cho zôn chuyển tiếp dưới thuộc zôn nung của lò quay nung clinke xi măng với điều kiện làm việc nghiêm khắc nghĩa là có sự kiểm tra gắt gao chế độ nung của lò. Nó cũng có thể dùng để lót zôn nung lò quay sản xuất clinke xi măng trắng bởi những lò này không được sử dụng gạch chịu lửa có chứa oxit kim loại màu. Tuy nhiên những lò này tốt nhất vẫn là sử dụng gạch chịu lửa manhêdi – spinel hoặc manhêdi có phụ gia ZrO_2 có độ bền sốc nhiệt cao hơn nhiều so với loại gạch chịu lửa manhêdi.

CHƯƠNG VIII

VẬT LIỆU CHỊU LỬA MANHÊDI-SPINEL VÀ SPINEL

Như đã biết vật liệu chịu lửa manhêdi có nhược điểm là độ bền sốc nhiệt tương đối thấp. Nhằm khắc phục điều đó từ thập niên 60 người ta sản xuất gạch chịu lửa manhêdi-spinel có độ bền sốc nhiệt tăng cao. Tuy nhiên việc sử dụng chúng không được rộng rãi do gạch chịu lửa manhêdi-crôm ($MgO-MgO.Cr_2O_3$) vẫn chiếm ưu thế. Vào thập kỷ gần đây vấn đề bảo vệ môi trường là vấn đề toàn cầu, vì vậy việc sử dụng gạch chịu lửa chứa crôm bị hạn chế nhằm tránh ô nhiễm mạch nước ngầm, dòng sông v.v. bởi kim loại nặng là crôm. Trước tình hình đó gạch chịu lửa không chứa crôm được chú ý và phát triển, đó là gạch manhêdi-spinel họ $MgO - MgO.Al_2O_3$.

I. NGUYÊN LIỆU

1. Manhêdi kết khối

Nguyên liệu manhêdi kết khối cũng có những yêu cầu tương tự như đối với sản phẩm manhêdi. Tuy nhiên việc sử dụng loại manhêdi kết khối đi từ nước biển hay điện nóng chảy sẽ cho chất lượng cao hơn. Tốt hơn cả là sử dụng loại có hàm lượng MgO trên 95% với mật độ trên $3,4 \text{ g/cm}^3$. Nguyên liệu đi từ manhêdit thiên nhiên cũng có thể được sử dụng khi chất lượng của chúng đạt yêu cầu và đương nhiên phải lựa chọn loại phù hợp.

2. Spinel

Để sản xuất gạch manhêdi spinel có thể dùng spinel tổng hợp ở dạng kết khối hoặc điện nóng chảy. Hàm lượng của các oxit cơ bản trong spinel tổng hợp là Al_2O_3 61 – 64%, MgO 31 – 34%, tổng các oxit tạp nhỏ hơn 5%.

Nếu dùng spinel tổng hợp trước thì lượng dùng trong phối liệu khoảng 5 – 25% tùy theo yêu cầu của từng loại sản phẩm.

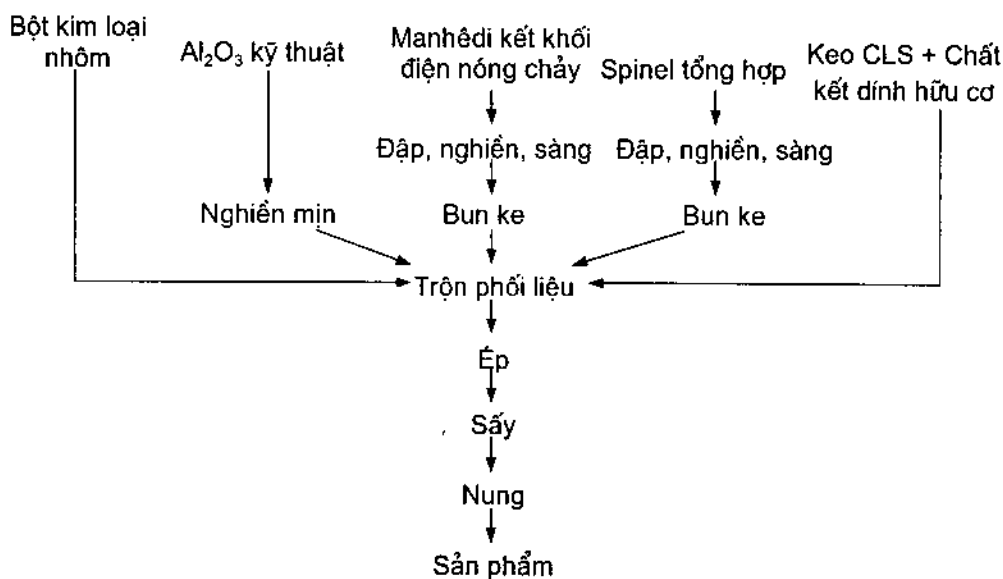
Trong trường hợp không dùng spinel tổng hợp trước, có thể dùng tổng hợp trực tiếp spinel trong phối liệu. Điều này có nghĩa là người ta đưa vào phối liệu manhêdi một lượng oxit nhôm kỹ thuật đã được nghiền mịn với lượng 5 – 15% tùy theo yêu cầu. Giữa oxit nhôm và MgO sẽ thực hiện phản ứng tạo ra $MgO \cdot Al_2O_3$ và spinel này trở thành pha liên kết. Nếu tổng hợp trực tiếp trong gạch thì nhiệt độ nung phải cao và thời gian ở nhiệt độ cao phải kéo dài. Song sản phẩm có độ xốp nhỏ và cường độ cơ học khá cao.

Để tổng hợp trực tiếp có thể dùng bột kim loại nhôm để tạo $MgO \cdot Al_2O_3$ dễ dàng đồng thời do giãn nở thể tích mà độ xốp sản phẩm hạ thấp xuống 10 – 12% và cường độ cơ học đạt trên 1000 kg/cm², độ bền sốc nhiệt lại tăng lên.

II. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ

1. Sơ đồ sản xuất

Quy trình công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa manhêdi–spinel cũng tương tự như gạch chịu lửa manhêdi. Sơ đồ qui trình sản xuất như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình sản xuất VLCL manhêdi–spinel

2. Chuẩn bị phối liệu

Thông thường phối liệu được chuẩn bị với lượng manhêdi kết khối là chủ yếu. Còn lượng spinel hoặc oxit nhôm kỹ thuật hay kim loại nhôm đưa vào phối liệu tùy thuộc hàm lượng Al_2O_3 khống chế cho từng loại sản phẩm. Thành phần hạt của phối liệu cần đảm bảo như sau:

Hạt thô 3 – 4 mm không quá 10%

3 – 0,5 mm là 30 – 40%

0,5 – 0,1 mm ~ 15%

< 0,1 mm là 40 – 45%, trong đó hạt < 0,045 là 24 – 26%

Trong trường hợp dùng spinel tổng hợp trước thì thành phần hạt của chúng cũng được điều chỉnh sao cho phù hợp. Nếu dùng lượng nhỏ thì có thể nghiền chung với manhêdi kết khối trong máy nghiền bi hoặc nghiền rung.

Nếu dùng Al_2O_3 kỹ thuật thì ban đầu phải nung sơ bộ ở $1300^\circ C$ – $1400^\circ C$ sau đó nghiền thật mịn với hàm lượng hạt < 3 micron khoảng 15% và hạt 0,07 – 0,04 mm khoảng 50%. Phản ứng giữa Al_2O_3 với MgO tương đối khó nên có thể dùng thêm 1– 2 % TiO_2 nhằm đạt mật độ cao của sản phẩm.

Quá trình chuẩn bị phối liệu được thực hiện tại máy trộn khác nhau. Để tăng khả năng kết dính phối liệu khi tạo hình phải dùng keo CLS với lượng 2 – 3 %, ngoài ra có thể thêm chất liên kết hữu cơ khác như PVA từ 0,1 – 0,2 %. Độ ẩm khi tạo hình dao động trong khoảng 2,5 – 3,5%.

3. Tạo hình

Phối liệu sản xuất vật liệu chịu lửa manhêdi–spinel thuộc loại gầy, không dẻo, cho nên cũng cần tạo hình trong máy ép với áp lực cao trên 800 – 1000 kg/cm^2 . Máy ép có thể dùng các loại khác nhau song máy ép thủy lực vẫn là loại máy tốt nhất và ưa chuộng nhất. Do độ ẩm của phối liệu không cao, chất kết dính là chất hữu cơ CLS hay PVA nên việc tạo hình là tương đối dễ dàng.

4. Sấy nung

Sản phẩm sau khi tạo hình được xếp trên xe goòng của lò nung và tiến hành sấy trong lò sấy gián đoạn nếu dùng lò nung con thoi hoặc trong lò sấy tuynen nếu dùng lò nung tuynen hoạt động liên tục. Quá trình sấy tương tự

như sấy sản phẩm manhêdi với nhiệt độ 120°C trong thời gian 24 - 35 giờ đến độ ẩm còn lại ~0,5%.

Quá trình nung được tiến hành trong lò con thoi hoạt động gián đoạn hoặc lò tuynen đốt bằng nhiên liệu lỏng hoặc khí. Tại lò nung quá trình nâng nhiệt độ cũng như làm nguội được tiến hành tự động theo chương trình. Nhìn chung quá trình nung tương tự như gạch manhêdi, tuy nhiên quá trình hoá lý trong sản phẩm có một số điểm đặc biệt.

Khi nâng nhiệt độ trong lò, trong sản phẩm sẽ tiến hành phản ứng phân huỷ chất hữu cơ. Quá trình này được hoàn thành đến 600°C – 800°C. Một lượng rất nhỏ hidroxit có thể hình thành cũng sẽ được phân huỷ trong giai đoạn này. Sau khi phân huỷ các hợp chất trên cường độ cơ học của sản phẩm sẽ bị hạ thấp xuống một chút. Trên 1200°C, tùy loại nguyên liệu sử dụng mà pha lỏng bắt đầu xuất hiện. Đối với sản phẩm có chứa nhiều tạp chất thì lượng pha lỏng sẽ tăng nhiều khi tăng nhiệt độ.

Sản phẩm đi từ manhêdi kết khối với hàm lượng MgO cao, thì lượng pha lỏng tạo ra tương đối thấp. Dù ít dù nhiều, pha lỏng tạo ra cũng xúc tiến quá trình sắp xếp lại các hạt trong phối liệu. Dưới tác dụng của nhiệt độ quá trình kết khối được tiến hành.

Giữa các hạt spinel và các hạt periclase có cấu nối gắn kết do quá trình khuếch tán dưới tác dụng của gradient nồng độ Al_2O_3 và MgO. Tốc độ khuếch tán này càng tăng khi tăng nhiệt độ, do đó các hạt được liên kết với nhau chặt chẽ hay thúc đẩy quá trình kết khối.

Trong trường hợp có mặt oxit nhôm kỹ thuật nghiền mịn, phản ứng giữa Al_2O_3 với MgO được tiến hành để tạo ra $MgO.Al_2O_3$. Tốc độ phản ứng này phụ thuộc rất nhiều vào hoạt tính của nguyên liệu và độ mịn của chúng.

Quá trình hình thành spinel chủ yếu do khuếch tán ion Mg^{2+} và như vậy các hạt Al_2O_3 đóng vai trò quan trọng. Trong trường hợp dùng một phần bột mịn kim loại nhôm thì Al_2O_3 hình thành càng hoạt tính và điều đó càng tạo điều kiện để tạo ra spinel $MgO.Al_2O_3$ sớm và tăng tốc độ kết khối.

Nhiệt độ nung cuối cùng của sản phẩm manhêdi-spinel tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu mà có thể dao động từ 1500°C đến 1650°C. Chỉ trong những sản phẩm có độ tinh khiết cao thì nhiệt độ nung có thể đến 1700°C.

III. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG SẢN PHẨM MANHÊDI-SPINEL

1. Tính chất

Các tính chất cơ bản của sản phẩm manhêdi-spinel được trình bày trong bảng 1. Nếu so sánh với gạch manhêdi, chúng ta thấy rõ ràng độ bền sốc nhiệt của gạch manhêdi – spinel cao hơn nhiều. Nguyên nhân chủ yếu là chất liên kết ở đây không phải là silicát mà là spinel. Bản thân spinel có độ bền sốc nhiệt rất cao, thể hiện ở độ giãn nở nhiệt thấp. Hơn nữa việc tạo ra liên kết này cũng đồng thời tạo ra kẽ nứt tế vi giữa các hạt periclase. Chính vì vậy độ bền sốc nhiệt của gạch manhêdi-spinel khá cao so với manhêdi thông thường. Với hàm lượng MgO cao, đôi khi lên đến trên 90% cho nên gạch manhêdi-spinel vẫn là loại gạch chịu lửa kiểm tính mạnh, bền vững đối với tác dụng của xỉ kiềm hay các vật liệu có tính kiềm như clinke xi măng.

Bảng 1. Tính chất một vài loại gạch chịu lửa manhêdi – spinel

Chỉ tiêu	Kiểm tinh Việt nam		Refra – technik Magpur 93	Radex các loại	Mino Yogyo các loại
	Vimag S80	Vimag S85			
Khối lượng thể tích, g/ cm ³	2,85–3,00	2,82–3,00	2,80 – 2,95	2,90–2,93	2,91 – 2,97
Độ xốp biểu kiến, %	17 – 19	17 – 20	16 – 18	< 20	< 19
Cường độ chịu nén, kg/cm ²	500	500	500	>300	>500
Cường độ uốn, kg/ cm ²					
Ở 20°C	50	50	–	–	–
Ở 1260°C	50	60	–	–	–
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C	1700	1700	>1700	>1650	1700
Độ bền sốc nhiệt (950°C/không.khí), lần	100	100	100	–	>30 (1200°C KK)
Độ co phụ ở 1600°C, %	0,1	0,0	–	–	0% (1500°C)
Thành phần hoá học, %					
SiO ₂	0,5	2,0	–	0,2 – 0,8	0,2 – 2,9
Al ₂ O ₃	15 – 18	9 – 12	–	6,0 – 7,0	9,9 – 17,1
TiO ₂	0,6	0,3	–	–	–
Fe ₂ O ₃	0,5	1,3	–	0,5 – 4,0	0,1 – 1,1
CaO	1,6	1,8	–	0,9 – 1,5	0,5 – 1,0
MgO	72 – 82	80 – 86	89 – 93	86 – 92	82 – 90

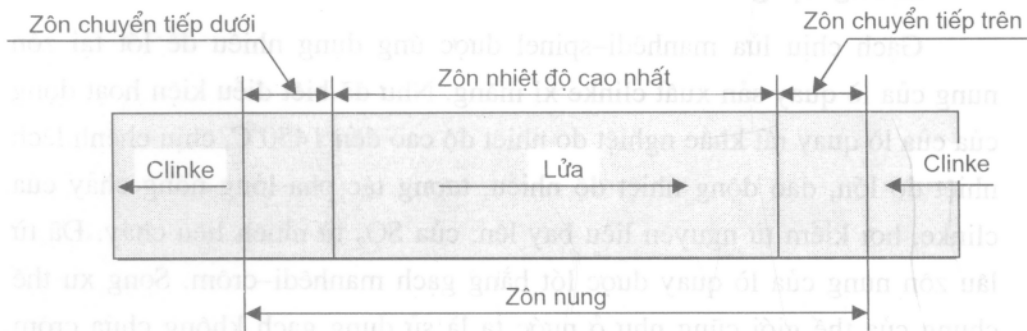
2. Ứng dụng

Gạch chịu lửa manhêdi–spinel được ứng dụng nhiều để lót tại zona nung của lò quay sản xuất clinke xi măng. Như đã biết điều kiện hoạt động của của lò quay rất khác nghiệt do nhiệt độ cao đến 1450°C, chịu chênh lệch nhiệt độ lớn, dao động nhiệt độ nhiều, tương tác pha lỏng nóng chảy của clinke, hơi kiềm từ nguyên liệu bay lên, của SO₂ từ nhiên liệu cháy. Đã từ lâu zona nung của lò quay được lót bằng gạch manhêdi–crôm. Song xu thế chung của thế giới cũng như ở nước ta là sử dụng gạch không chứa crôm (free chrome) để bảo vệ môi trường nên vùng nhiệt cao của zona nung được thay thế bằng gạch manhêdi–spinel. Kinh nghiệm thực tế ở các nước cũng như ở nước ta đã chỉ rõ gạch này sử dụng tương đối tốt và tuổi thọ của chúng tương đối cao.

Một vấn đề quan trọng để nâng cao tuổi thọ của gạch manhêdi–spinel là làm sao tạo ra được lớp cola (collage ≈ coating) dày khoảng 100 – 200 mm. Đây chính là lớp clinke bám dính trên bề mặt gạch, lớp này sẽ bảo vệ gạch khỏi tác dụng trực tiếp của ngọn lửa và giảm nhiệt độ bề mặt gạch 100 – 200°C. Ở nhiệt độ thấp hơn tương tác hoá học sẽ giảm đi vì độ nhớt pha lỏng sẽ tăng lên do đó tác dụng phá hoại gạch sẽ giảm đi.

Nhằm mục đích đó, khi dùng gạch manhêdi–spinel thì phối liệu sản xuất clinke xi măng tỉ lệ Al₂O₃/Fe₂O₃ nằm trong khoảng 1,5 – 1,7. Nguyên nhân chủ yếu là pha lỏng với hàm lượng oxit nhôm cao mới có khả năng tương tác và bám dính cắm rễ vào gạch để tạo lớp kết dính ban đầu. Sau đó lớp bám dính hay lớp cola tiếp tục dày thêm và vững chắc nhờ độ nhớt của chúng cao hơn so với phối liệu có tỉ số Al₂O₃/Fe₂O₃ thấp.

Về mặt nguyên tắc, gạch manhêdi–spinel có thể lót toàn zona nung lò quay sản xuất clinke xi măng. Tuy nhiên tại zona chuyển tiếp trên và dưới như trong hình 2 có nhiệt độ thấp nên việc tạo lớp cola khó hơn, mỏng hơn. Chính vì vậy ở một số lò tại zona chuyển tiếp có thể dùng một ít gạch manhêdi–crôm để bảo đảm lớp cola dày hơn và tuổi thọ dài hơn.



Hình 2. Phân bố zôn nung của lò quay nung clinke xi măng

IV. VẬT LIỆU CHỊU LỬA SPINEL $MgO \cdot Al_2O_3$

Vật liệu chịu lửa spinel là vật liệu chịu lửa chủ yếu chứa $Al_2O_3 \cdot MgO$. Theo thành phần lý thuyết spinel chứa 71,5% Al_2O_3 và 28,5% MgO . Spinel kết tinh ở dạng lập phương tương tự như periclase. Kích thước mỗi chiều 8,08Å, khối lượng riêng 3,5 – 3,7 g/cm³, độ rắn – 8 (thang Mohs). Spinel có độ giãn nở nhiệt rất thấp vì vậy nó là loại chịu dao động nhiệt độ rất lớn và vật liệu spinel hay có liên kết spinel cũng có độ bền sốc nhiệt rất cao.

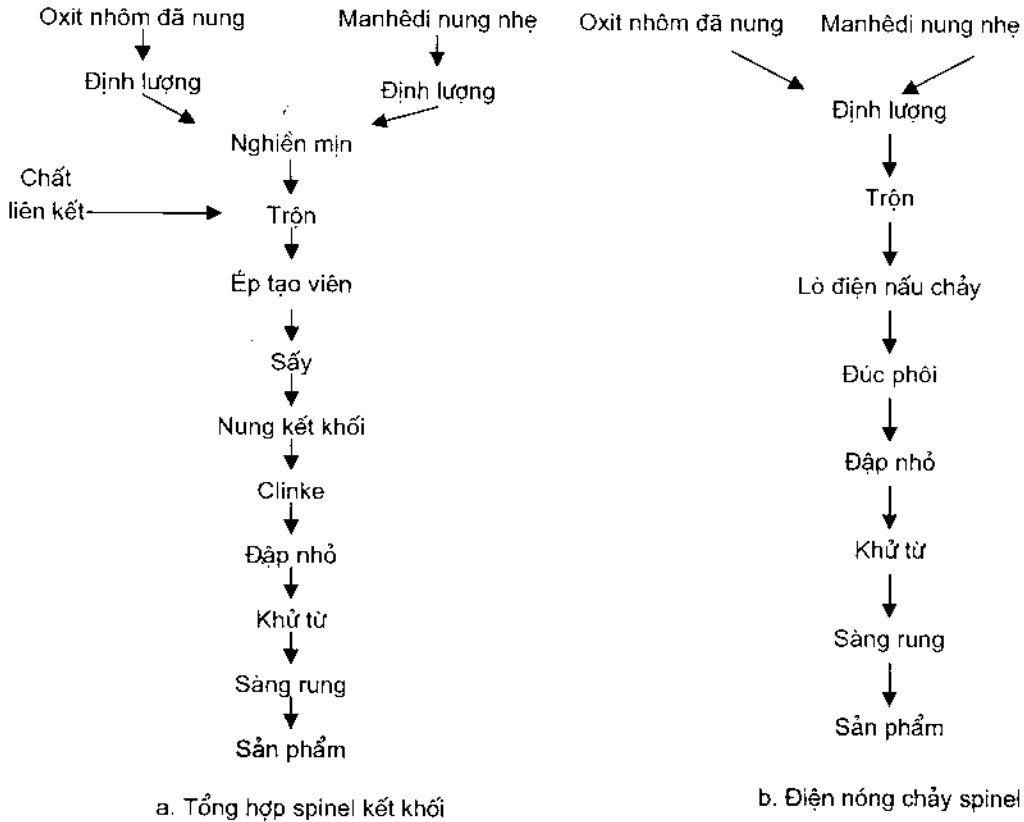
1. Tổng hợp spinel

1.1. Quy trình công nghệ

Để sản xuất spinel tổng hợp, nguyên liệu ban đầu phải là nguyên liệu chứa MgO cao và về nguyên tắc càng ít tạp chất càng tốt. Trên cơ sở đó phải dùng manhêdi chất lượng cao hoặc manhêdi sản xuất từ nước biển.

Cấu tử thứ 2 cung cấp Al_2O_3 là oxit nhôm kỹ thuật dưới dạng khác nhau theo quy trình sản xuất từ bauxite với kiềm.

Trong công nghiệp để tổng hợp spinel tổng hợp có thể dùng 2 quy trình là quy trình kết khối và quy trình điện nóng chảy. Hai quy trình được trình bày trên hình 3.

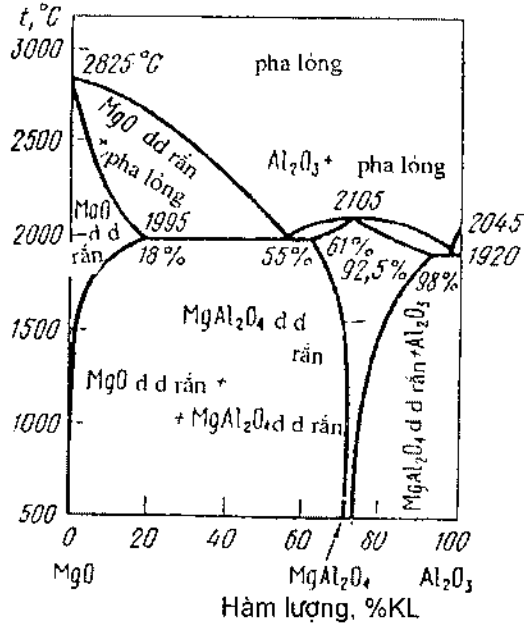


Hình 3. Sơ đồ quy trình tổng hợp spinel $MgO \cdot Al_2O_3$

1.2. Quá trình hoá lý

Trong hệ $MgO-Al_2O_3$ có một hợp chất duy nhất đó là spinel $MgO \cdot Al_2O_3$. Hợp chất này nóng chảy ở nhiệt độ $2105^\circ C$ và tạo với MgO điểm σ ecti ở $1995^\circ C$ như trong hình 4.

Như vậy nếu có hỗn hợp giữa MgO và spinel thì điểm xuất hiện pha lỏng cũng rất cao. Điều đó nói lên rằng hai chất này đều có độ chịu lửa rất cao. Cũng qua giản đồ chúng ta thấy dung dịch rắn periclase và dung dịch rắn spinel tồn tại ở nhiệt độ khoảng trên $1500^\circ C$ và dưới nhiệt độ này tinh thể periclase và spinel tách riêng biệt.



Hình 4. Giản đồ hệ MgO - Al₂O₃

Khi tổng hợp, phản ứng giữa Al₂O₃ và MgO tiến hành tương đối khó. Động học của phản ứng tạo spinel được thể hiện bằng phương trình:

$$200.K.\tau = \left(\sqrt{\frac{100}{100-x}} - 1 \right)^2$$

Trong đó:

K - Hằng số tốc độ, phụ thuộc vào kích thước hạt.

τ - Thời gian.

x - % Khối lượng tham gia phản ứng.

Phản ứng bắt đầu ở 700°C - 900°C, nhưng thực tế quá trình tổng hợp được tiến hành ở khoảng nhiệt độ 1300°C - 1600°C. Ở đây cần thấy rõ vai trò quyết định của kích thước hạt Al₂O₃. Hạt oxit nhôm càng mịn thì tốc độ phản ứng càng nhanh. So sánh rõ nhất là hỗn hợp MgO < 60 micron, Al₂O₃ < 3 micron với hỗn hợp MgO < 3 micron, Al₂O₃ < 60 micron. Hỗn hợp có Al₂O₃ < 3 micron tốc độ phản ứng cao hơn nhiều so với mẫu hạt thô ở nhiệt độ cao.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng tổng hợp spinel đi từ α -Al₂O₃ là 49 Kcal/mol và đi từ γ -Al₂O₃ là 30 Kcal/mol. Người ta thấy rằng γ -Al₂O₃ tiến

hành phản ứng nhanh ở nhiệt độ thấp nhưng không dẫn tới tăng kích thước tinh thể. Ngược lại $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sẽ tăng thể tích do Mg^{2+} khuếch tán mạnh vào chúng và hạt periclase giảm thể tích. Điều đó có nghĩa là độ khuếch tán được phát triển. Do đó nếu đi từ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thể tích sẽ giảm đi 2,7%, nếu đi từ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ thể tích tăng 6,9%. Đương nhiên tốc độ tổng hợp sẽ giảm nếu tăng kích thước các cấu tử MgO và Al_2O_3 .

Về phía MgO, có hai loại nung chết và nung nhẹ lửa. Loại nung chết tiến hành ở nhiệt độ rất cao, tinh thể periclase phát triển tốt nhất nên hoạt tính kém. Loại nung nhẹ lửa ta được MgO hoạt tính do chưa tạo tinh thể hoàn chỉnh hoặc có hình thành thì kích thước vô cùng nhỏ.

Phản ứng tạo thành spinel thực tế đạt 100% ở nhiệt độ khoảng 1550°C. Tuy nhiên, nhiệt độ nung phải cao hơn 1600°C để spinel tạo thành các liên tinh thể bền vững cũng như đảm bảo kết khối với độ xốp nhỏ và cường độ cao. Thành phần hoá học của spinel tổng hợp bằng phương pháp kết khối cho trong bảng 2.

Bảng 2. Thành phần và tính chất của spinel tổng hợp

Tính chất	Sản phẩm từ spinel kết khối *	Sản phẩm từ spinel điện nóng chảy
Thành phần hoá học%		
Al_2O_3	70 – 95	73
MgO	4 – 29	26
SiO_2	0,1 – 0,2	0,15
CaO	0,1 – 0,3	0,2
Na_2O	0,1 – 0,2	0,18
Fe_2O_3	–	0,05
Kích thước tinh thể, μm	20 – 100	vài trăm – 1000
Mật độ, g/cm^3	3,23 – 3,64	3,4
Độ xốp biểu kiến, %	0,5 – 3,4	2,0
Độ chịu lửa, °C (SK)	> 1850 (SK38)	> 1920 (SK40)

Ghi chú: * Có nhiều loại spinel kết khối nên thành phần dao động lớn

Trong thực tế cũng có nơi tổng hợp spinel từ bauxit với manhêdi hoạt tính. Spinel điện nóng chảy được thực hiện từ nguyên liệu trên trong lò hồ quang điện. Thông thường phối liệu tương ứng với thành phần lý thuyết của spinel. Phản ứng tạo spinel tiến hành nhanh chóng sau đó được nóng chảy. Do đó, thành phần hoá học của chúng tương đối đồng đều. Spinel nóng chảy được đúc thành phôi để kết tinh, tiếp theo nó được đập, nghiền, loại sắt mèn, sàng phân loại. Thành phần của chúng cho trong bảng 3.

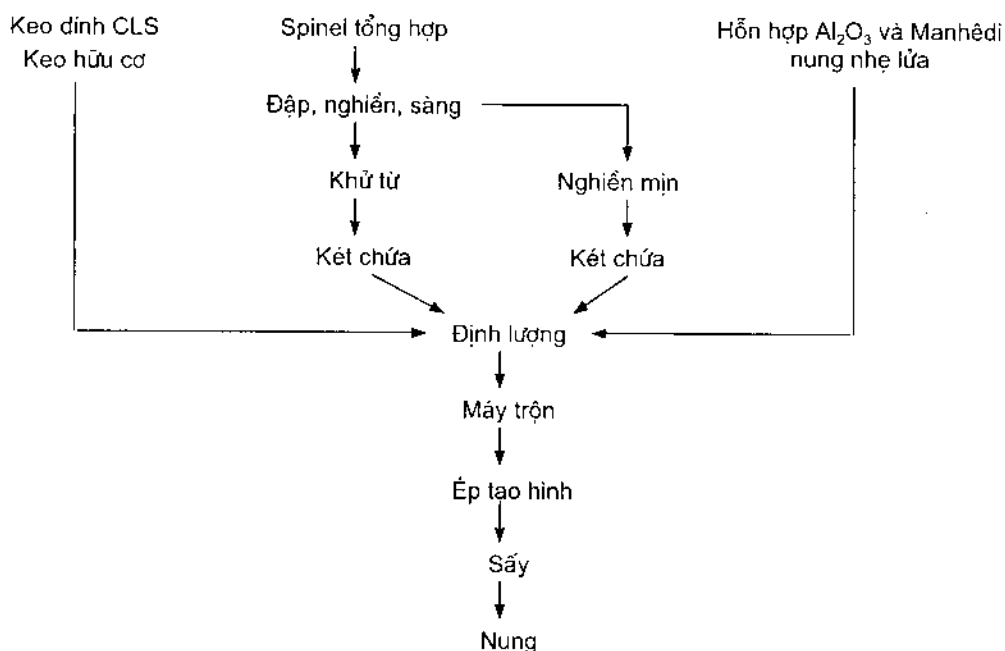
Bảng 3. Thành phần spinel điện nóng chảy thương phẩm của một số nước

Thành phần hoá học, %	Canada A1	Canada A2	Mỹ	Đức	Anh
SiO ₂	0,9	0,1	2,00	0,1	0,54
Al ₂ O ₃	62,80	70,00	70,00	72,20	67,00
TiO ₂	2,30	0,02	–	–	–
Fe ₂ O ₃	1,30	0,09	0,70	0,03	0,13
CaO	0,20	0,36	0,50	0,28	0,55
MgO	32,20	29,26	26,80	27,00	31,00
Na ₂ O	0,01	0,08	–	–	0,19
Mật độ, g/cm ³	3,42	3,50	3,58	3,54	3,24

2. Quy trình sản xuất

2.1. Sơ đồ chung

Để sản xuất gạch chịu lửa spinel có thể có nhiều phương pháp tùy theo yêu cầu chất lượng sản phẩm. Quy trình công nghệ sản xuất gạch spinel cho trong sơ đồ hình 5.



Hình 5. Sơ đồ quy trình sản xuất gạch chịu lửa spinel

2.2. Chuẩn bị phối liệu và tạo hình

Spinel tổng hợp của cả hai loại đều dùng được trong sản xuất gạch. Trước khi dùng, spinel phải đập, nghiền, sàng theo các cỡ hạt nhất định và được khử sắt mèn, các hạt được đưa vào kết riêng. Để có hạt mịn, spinel đưa vào máy nghiền bi rung liên tục hoặc gián đoạn. Cuối cùng hạt mịn này cũng được đưa vào kết riêng.

Thành phần hạt của spinel khống chế như sau:

Kích thước hạt, mm	3 – 2	2 – 1	1 – 0,5	0,5 – 0,2	< 0,2
% khối lượng	19,7	15,7	9,4	8,4	46,5

Phối liệu spinel thuộc loại gầy nên phải dùng thêm chất kết dính hữu cơ. Hay dùng hơn cả là CLS với lượng khô 1 – 2%. Có thể dùng thêm phụ gia hữu cơ khác như PVA khi cần tăng khả năng liên kết. Trong trường hợp cần thiết có thể dùng hỗn hợp nghiền mịn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + MgO hoạt tính có thành phần tương ứng spinel với một lượng sấp xỉ 5 – 15% đưa vào phối liệu để tăng khả năng liên kết của phối liệu.

Phối liệu được trộn trong các máy trộn khác nhau như máy trộn quả lăn, quả lăn có cánh khuấy v.v. Độ ẩm tạo hình nằm trong khoảng 2 – 4%.

Sản phẩm được tạo hình ở máy ép cơ khí, thủy lực với áp lực nén 1000 – 1500 kg/cm². Sản phẩm sau khi tạo hình được xếp lên xe goòng lò con thoi hoạt động gián đoạn hoặc lò tuynen hoạt động liên tục. Chiều cao xếp không quá 10 viên xếp nghiêng. Quá trình sấy tương tự như sản phẩm manhêđi và manhêđi – spinel. Độ ẩm cuối cùng sau khi sấy khoảng 0,5 – 1% là có thể đưa vào lò nung.

2.3. Nung sản phẩm

Lò nung sản phẩm có thể dùng lò con thoi hoạt động gián đoạn hoặc lò nung tuynen làm việc liên tục. Nhiên liệu đốt trong lò là nhiên liệu lỏng hoặc nhiên liệu khí sạch.

Trong quá trình nung đến khoảng 800°C, trong sản phẩm tiến hành phân huỷ chất liên kết và đương nhiên cường độ cơ học của sản phẩm bị hạ

thấp. Nếu trong sản phẩm có chứa MgO hoạt tính, nó sẽ hidrat hoá trong quá trình trộn, sấy. Các hidroxit sẽ bị phân huỷ trong giai đoạn này kèm theo tạo MgO hoạt tính trở lại. Chính MgO này sẽ tham gia quá trình tạo spinel trong sản phẩm và có tác dụng thúc đẩy quá trình kết khối khi nhiệt độ nâng cao.

Khi nhiệt độ lên 1200°C sản phẩm bắt đầu co. Nếu phối liệu có chứa MgO hoạt tính và hidroxit nhôm nghiền mịn thì quá trình co rõ ràng hơn do phản ứng tạo ra spinel. Song quá trình kết tinh cũng như tái kết tinh tập hợp các tinh thể spinel chỉ thực hiện tốt ở nhiệt độ 1650°C. Vì vậy, nhiệt độ nung sản phẩm spinel thấp nhất cũng ở 1650°C để đảm bảo sản phẩm kết khối tốt.

Quá trình nung và làm nguội sản phẩm trong lò hiện nay đã được lập trình và điều khiển tự động. Chính vì vậy, chất lượng sản phẩm luôn được bảo đảm, nhất là chiều cao lớp xếp vật liệu trong lò tương đối thấp.

3. Tính chất và ứng dụng

3.1. Tính chất

Spinel là loại vật liệu chịu lửa kiềm tính nên nó bền đối với xỉ kiềm tính của các lò nấu thép hoạt động theo phương pháp kiềm. Ở nhiệt độ 1600°C nó không hề tác dụng với gạch chịu lửa manhêdi hay corun. Song cũng ở nhiệt độ này nếu tiếp xúc với gạch crôm – manhêdi thì trên bề mặt gạch spinel sẽ bị tô màu hung nhạt do các phân tử Cr_2O_3 và Fe_2O_3 khuếch tán sang. Tiếp xúc với gạch forsterite nó có bị tác dụng nhưng không đáng kể. Khi tiếp xúc với gạch dinas ở 1600°C nó bị phản ứng rất mạnh và có thể bị phá hoại gạch.

Cũng ở 1600°C, gạch spinel cũng bị phá huỷ do hấp thụ Fe_3O_4 và do hấp thụ đó mà gạch bị bở giòn và phá huỷ. Do đó, ở nhiệt độ 1600°C gạch spinel bị phá huỷ khi chúng bị tiếp xúc với quặng sắt, ferromangan.

Spinel là khoáng có độ giãn nở nhiệt thấp nên gạch chịu lửa chứa chủ yếu spinel $MgO.Al_2O_3$ có độ bền sốc nhiệt rất cao. Đây là đặc tính đặc biệt của chúng trong họ gạch kiềm tính. Chính vì vậy, để cải thiện độ bền sốc nhiệt của gạch manhêdi người ta đã tạo ra hoặc cho thêm vào phối liệu một lượng spinel. Tính chất và thành phần hoá của gạch spinel cho trong bảng 4.

Bảng 4. Tính chất và thành phần gạch spinel

Tính chất và thành phần	Gạch đi từ spinel điện nóng chảy	Gạch đi từ spinel kết khối	Gạch đi từ Bauxite và MgO kết khối
Độ chịu lửa, °C	> 1900	> 1900	> 1900
Cường độ nén, kg/cm ²		> 500	800 – 1200
Khối lượng thể tích, g/cm ³	3,05 – 3,10	2,65 – 2,95	~ 3,00
Độ xốp biểu kiến, %	10,7 – 12,2	17 – 25	18 – 22
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ²			
Bắt đầu, °C	> 1800	1600 – 1650	1510 – 1550
Phá huỷ, °C	–	> 1650	1570 – 1640
Độ bền sốc nhiệt, lần	–	30 – 40 (Không khí)	4 – 5 (Nước)
Thành phần hóa học, %			
SiO ₂	–	3,1	2,7
Al ₂ O ₃	–	65,4	59,4
Cr ₂ O ₃	–	1,1	2,1
Fe ₂ O ₃	–	2,3	3,8
CaO	–	1,3	0,5
MgO	–	26,7	31,2
MKN	–	0,3	0,5

3.2. Ứng dụng

Gạch spinel được ứng dụng trong luyện kim đen và màu. Do độ bền sốc nhiệt cao nên nó được sử dụng trong công nghiệp đúc cán liên tục. Đặc biệt các bàn trượt của thùng đổ rót thép được chế tạo từ spinel có độ bền khá cao do độ chịu lửa và độ bền sốc nhiệt của chúng rất lớn.

Do đặc điểm không chứa crôm nên vật liệu này có thể dùng thay thế cho các vật liệu chịu lửa chứa crôm trong các lò công nghiệp khác như zona nung lò quay nung clinke xi măng v.v. Tuy nhiên, gạch spinel là loại gạch chịu lửa đắt tiền nên chỉ dùng trong trường hợp cần thiết trên cơ sở cân nhắc kinh tế và kỹ thuật.

CHƯƠNG IX

VẬT LIỆU CHỊU LỬA

CRÔM – MANHÊDI VÀ MANHÊDI – CRÔM

Vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi (viết tắt Cr – Mg) và manhêdi – crôm (viết tắt Mg – Cr) là sản phẩm sản xuất từ hai nguyên liệu crômit và manhêdi kết khối. Khoáng chủ yếu trong sản phẩm này thuộc nhóm khoáng spinel với công thức chung $R^{2+}O.R_2^{3+}O_3$ (R^{2+} là Mg, Fe; R^{3+} là Cr, Fe, Al). Để phân biệt gạch Mg – Cr và Cr – Mg người ta căn cứ hàm lượng như sau:

$MgO < 50\%$ khối lượng gọi là gạch Cr – Mg (Cr_2O_3 15 – 30%)

$MgO > 50\%$ khối lượng gọi là gạch Mg – Cr (Cr_2O_3 5 – 15%)

I. NGUYÊN LIỆU CƠ BẢN

1. Quặng crômit (chromite)

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất gạch chứa Cr_2O_3 là quặng crômit. Crômit tinh khiết có công thức hoá học là $FeO.Cr_2O_3$ ứng với 32,14% FeO và 67,8% Cr_2O_3 . Tuy vậy, trong thiên nhiên không có crômit tinh khiết mà chỉ có crômit chứa các khoáng họ spinel $R^{2+}O.R_2^{3+}O_3$. Trong đó R^{2+} là Mg^{2+} , Fe^{2+} và R^{3+} là Al, Cr, Fe. Vì vậy, crômit có thể coi là dung dịch rắn của các spinel đơn giản $(Fe,Mg)O.(Cr,Al,Fe)_2O_3$ hay gọi là crôm spinel.

Cũng như spinel, crômit cũng kết tinh trong hệ lập phương, khối lượng riêng dao động trong khoảng 4,3 – 4,6 g/cm³, độ rắn 5,5 – 7,5, màu đen hung ánh kim. Độ chịu lửa crômit thuộc loại cao và khoảng 2135°C. Quặng crômit rất rắn, khó kết khối lại khi nung vì thế trong quá trình sản xuất vật liệu chịu lửa rất khó đạt được kết khối do tái kết tinh crômit.

Trong quặng crômit ngoài khoáng crôm–spinel chiếm 80% còn chứa một số khoáng khác như serpentine, clorite và một lượng nhỏ calcite. Trong số 20% khoáng tạp thì serpentine chiếm khoảng 70 – 87%. Thành phần hoá học của quặng crômit dao động trong khoảng lớn.

Cr_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO
18 – 62%	6 – 12%	0 – 3%	0 – 33%	0 – 20%

Ngoài ra còn có các tạp chất khác đến 2% TiO_2 , 0,2% V_2O_5 , 1% MnO , 0,1% NiO , 0,01% CoO và đến 2% CaO .

Tuỳ hàm lượng Cr_2O_3 người ta chia làm 4 loại quặng crômít:

1 – Quặng nghèo	Hàm lượng Cr_2O_3	< 40%
2 – Quặng trung bình	“	40 – 45%
3 – Quặng giàu	“	45 – 50%
4 – Quặng rất giàu	“	> 50%

Thành phần hoá học của crômít một số nước cho trong bảng 1.

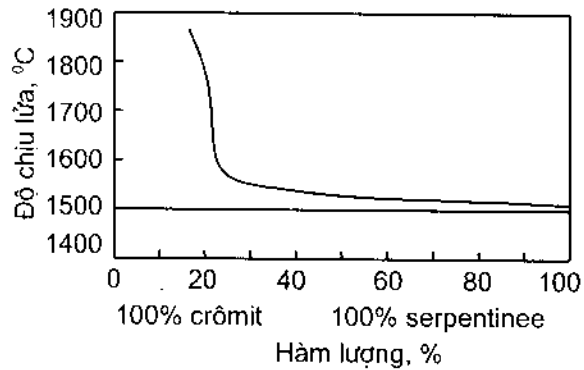
Bảng 1. Thành phần hoá học của crômít một số nước

Thành phần hoá học	Nước					
	Thanh Hoá – Việt Nam	Hy Lạp	Cu Ba	Philippine	Nam Phi	Nga
SiO_2	1,0	3,75	4,35	4,44	0,7	0,45
Fe_2O_3	9,99	0,60	8,47	–	–	9,25
FeO	13,3	14,01	8,57	15,24	27,70	5,07
Al_2O_3	16,3	22,80	26,80	28,60	16,43	11,92
Cr_2O_3	47,2	37,41	30,33	30,81	41,80	59,12
CaO	–	1,45	0,47	1,84	0,79	0,30
MgO	12,1	17,58	18,11	18,61	10,86	12,85
H_2O	0,2	1,46	2,32	1,24	1,77	–
CO_2	0,2	0,50	0,22	1,24	1,77	–
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	–	0,61	0,89	0,93	0,39	0,20
$(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{Cr}_2\text{O}_3$	–	0,39	0,56	–	0,66	0,24

Trước kia, người ta dùng quặng có hàm lượng Cr_2O_3 không được nhỏ hơn 33 – 35%. Nếu quặng giàu crômít thì độ giòn của nó cao nên khó đảm bảo thành phần hạt cần thiết. Nhưng hiện nay, người ta có khuynh hướng dùng crômít có hàm lượng Cr_2O_3 không cao lắm, ít tạp chất, hàm lượng sắt

không quá 16%, SiO₂ không quá 6 – 8%. Tạp chất canxi rất hại vì nó là nguyên nhân tạo ra monticellite (CaO.MgO.SiO₂) dễ nóng chảy. Vì vậy lượng CaO trong crômít không được quá 1 – 1,5%. Trong thiên nhiên có 2 loại quặng đó là loại dạng khối đặc và dạng xốp. Loại xốp dùng không được tốt nên trong sản xuất chỉ dùng loại đặc mà thôi.

Quặng cần đồng nhất, đặc, không có mạch rỗng dày quá 8 – 10 mm. Các phân phi quặng là serpentine thì tốt hơn loại clorite vì loại này chịu lửa kém hơn, khó biến đổi khi nung hơn. Serpentine có trong quặng quá nhiều sẽ ảnh hưởng đến độ chịu lửa của quặng như minh họa trong hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng serpentinee đến độ chịu lửa của crômít

Nước ta có mỏ crômít ở Cổ Định – Thanh Hoá, quặng này thuộc loại giàu và rất giàu và ở dạng sa khoáng. Thành phần hạt chủ yếu từ 0,04 – 1 mm. Với thành phần hạt trên, crômít Cổ Định có thể dùng cho công nghiệp vật liệu chịu lửa. Tuy nhiên, do hàm lượng sắt cao cho nên việc sử dụng bị hạn chế.

2. Nguyên liệu manhêdi

Nguyên liệu manhêdi dùng trong sản xuất gạch này thông thường là loại manhêdi kết khối tốt. Tùy theo loại gạch mà có thể lựa chọn loại thông dụng từ mangesite thiên nhiên hoặc loại tương đối sạch với hàm lượng MgO cao. Nếu sản xuất gạch crôm – manhêdi thì có thể dùng cả 2 loại trên. Nếu sản xuất gạch manhêdi – crôm liên kết trực tiếp thì dùng loại manhêdi có hàm lượng MgO cao ít tạp chất.

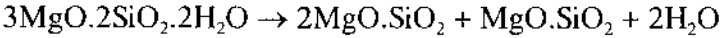
II. GẠCH CRÔMIT

1. Phối liệu

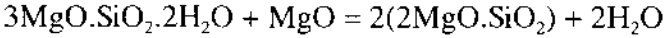
Bản thân crômít có độ chịu lửa cao, trong quá trình nung hầu như không có biến đổi lớn nào cho nên có thể sản xuất gạch chịu lửa crômít đi từ quặng crômít. Tuy nhiên, để cải thiện một số tính chất của gạch người ta

thường cho thêm một ít phụ gia, đó là manhêdi nung thấp (1000°C) hay manhêdi basic và một ít quặng olivine (Fe.Mg)₂SiO₄ hoặc dunite (quặng olivine đang bị serpentine hoá).

Như đã biết trong crômít thường chứa một ít serpentine. Đây là khoáng không chịu lửa vì ở nhiệt độ cao serpentine phân huỷ theo phản ứng:



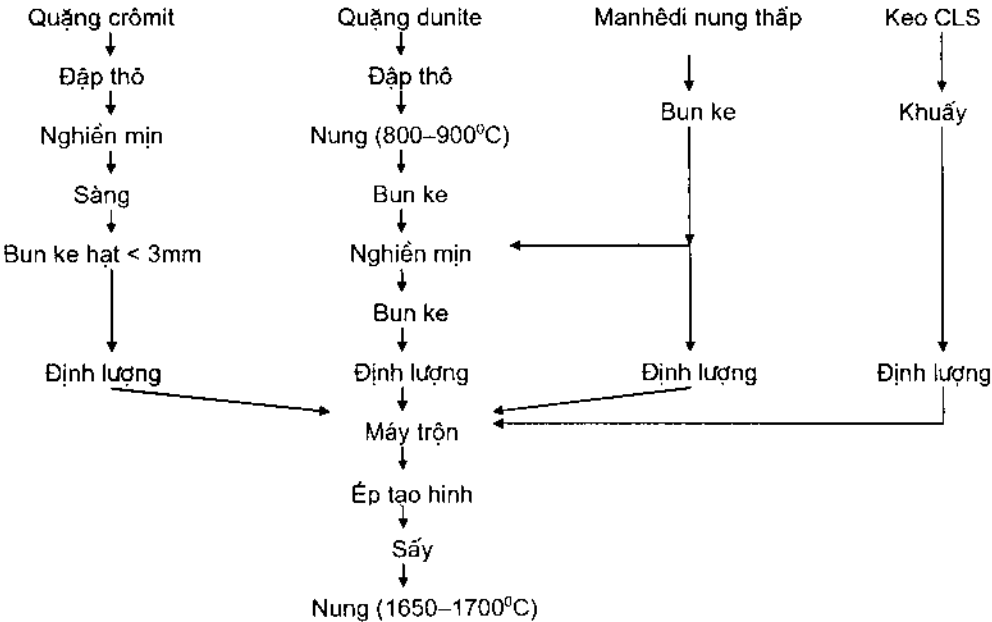
Forsterite 2MgO.SiO₂ là khoáng chịu lửa với nhiệt độ nóng chảy 1890°C. Còn enstatite MgO.SiO₂ là khoáng không chịu lửa. Vì vậy phải thêm MgO hoạt tính (manhêdi nung thấp) để đưa MgO.SiO₂ không chịu lửa thành 2MgO.SiO₂ chịu lửa với phản ứng tổng quát như sau:



Để tăng lượng forsterite trong phối liệu, người ta có thể cho thêm dunite với lượng khoảng 6% vào phối liệu và serpentine trong dunite cũng sẽ biến thành forsterite. Tùy theo chất lượng quặng crômít mà lượng manhêdi nung thấp cho vào nhiều hay ít, thông thường cho vào phối liệu khoảng 9%.

2. Quy trình công nghệ

Quy trình công nghệ được thể hiện trên sơ đồ hình 2.



Hình 2. Sơ đồ sản xuất gạch crômít

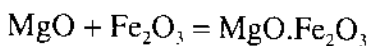
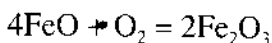
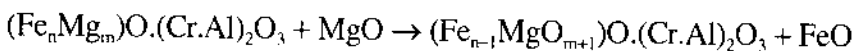
Dunite cần nung sơ bộ ở 800 – 900°C để loại nước hoá học, sau đó nghiền mịn chung dunite với manhêdi nung thấp trong máy nghiền bi để có hỗn hợp bột đồng nhất với lượng trên sàng 0,088 mm khoảng 15%. Thành phần hạt của crômit sau khi đập nghiền sàng đưa vào phối liệu như sau:

Kích thước hạt, mm	3 – 5	0,5 – 3	< 0,5
Hàm lượng, %	25	45	30

Lượng hạt mịn sẽ được bổ sung bằng hỗn hợp bột dunite và manhêdi nung thấp. Để tăng độ liên kết, người ta thường dùng CLS với lượng khô khoảng 0,5% – 1% pha thành dung dịch để đảm bảo độ ẩm khoảng 4 – 5%. Sản phẩm được tạo hình bằng các máy ép khác nhau với áp lực trên 500 kg/cm². Sầu khi sấy cường độ viên gạch mộc có thể đạt được 40 – 60 kg/cm².

Quá trình nung được thực hiện trong lò nung tuynen hoặc lò con thoi. Khi xếp sản phẩm trên xe goòng cần đảm bảo chiều cao không quá 1,2 m. Có thể nung lẫn gạch với gạch manhêdi, Cr – Mg hay các loại gạch khác với nhiệt độ nung thường ở 1550 – 1600°C. Thời gian nung trong lò tuynen thường khoảng 50 – 60 giờ.

Trong quá trình nung các phản ứng tạo forsterite như trên được tiến hành và các hạt crômit được liên kết bởi forsterite. Mặt khác trong hạt crômit sẽ có phản ứng thay thế ở trên 1000°C như sau:



Như vậy có thêm một ít MgO để đưa Fe₂O₃ thành magnesioferrite chịu lửa. Mặt khác môi trường nung phải là oxi hoá để Fe²⁺ → Fe³⁺.

3. Tính chất sản phẩm

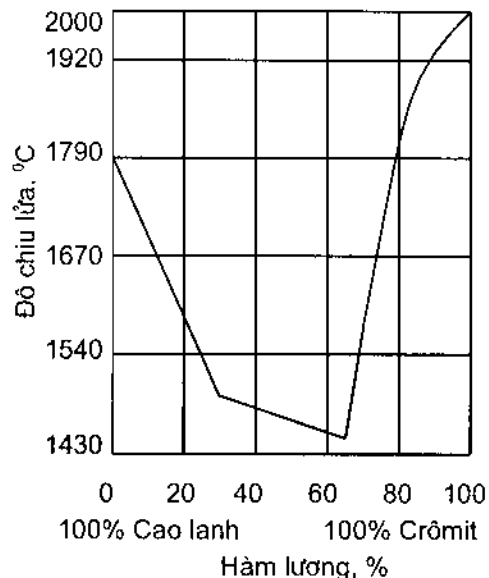
Sản phẩm crômit sản xuất theo sơ đồ đã chỉ ra ở trên có những tính chất sau: (bảng 2)

Bảng 2. Tính chất gạch chịu lửa Crômít

Tính chất	Giá trị
Cường độ nén, kg/cm ²	300 – 700
Độ xốp biểu kiến, %	16 – 19
Khối lượng thể tích, g/cm ³	3,0 – 3,1
Độ chịu lửa, °C	1900
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C	
Bắt đầu	1570 – 1650
Phá huỷ	1600 – 1690
Độ bền sốc nhiệt (làm nguội bằng không khí), lần	9 – 16
Hệ số nở dài (đến 1500°C), °C ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Độ co phụ ở 1700°C duy trì 1 giờ, %	~ 1,0

Tính chất quan trọng của gạch crômít là ở nhiệt độ cao khoảng 1700°C đều tác dụng rất yếu đối với gạch axit như gạch đinát và đối với gạch kiềm tính như manhêdi. Vì vậy, nó là loại gạch trung tính có giá trị tốt và dùng để xây ở lớp ngăn cách giữa hai loại vật liệu chịu lửa axit và kiềm. Cũng ở nhiệt độ trên nó tác dụng rất mạnh với samôt và được biểu thị bằng độ chịu lửa giữa hỗn hợp crômít và cao lanh cho trong hình 3.

Vật liệu chịu lửa crômít có thể dùng lót các lò làm việc ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, giá trị gạch crômít bị giảm nhiều do việc phát triển gạch crôm – manhêdi vì gạch này có những tính chất tốt hơn nhiều so với gạch crômít.



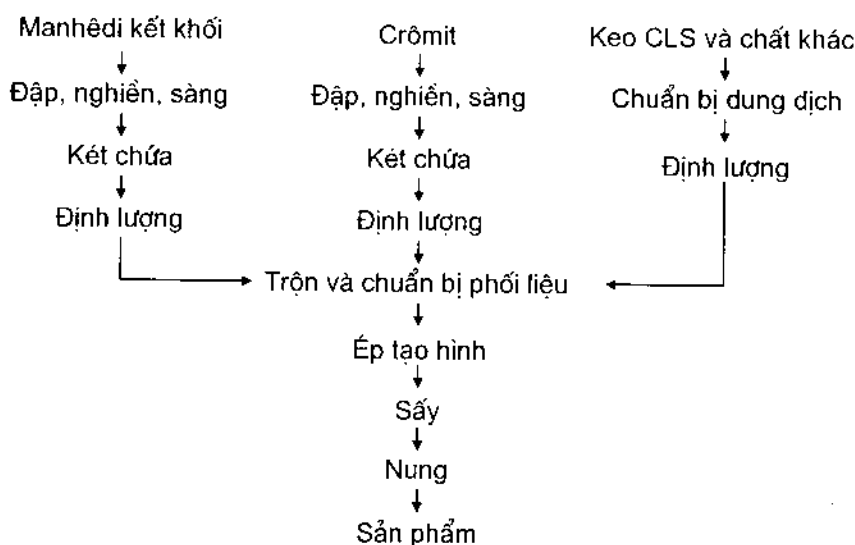
Hình 3. Độ chịu lửa của hệ Cao lanh – Crômít

III. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CRÔM – MANHÊDI, MANHÊDI – CRÔM

1. Sơ đồ chung và cơ sở phân loại

1.1. Sơ đồ sản xuất.

Xuất phát từ quặng crômit và manhêdi kết khối, sơ đồ chung để sản xuất của cả hai loại trên như trong hình 4.



Hình 4. Sơ đồ sản xuất gạch crôm – manhêdi và manhêdi – crôm

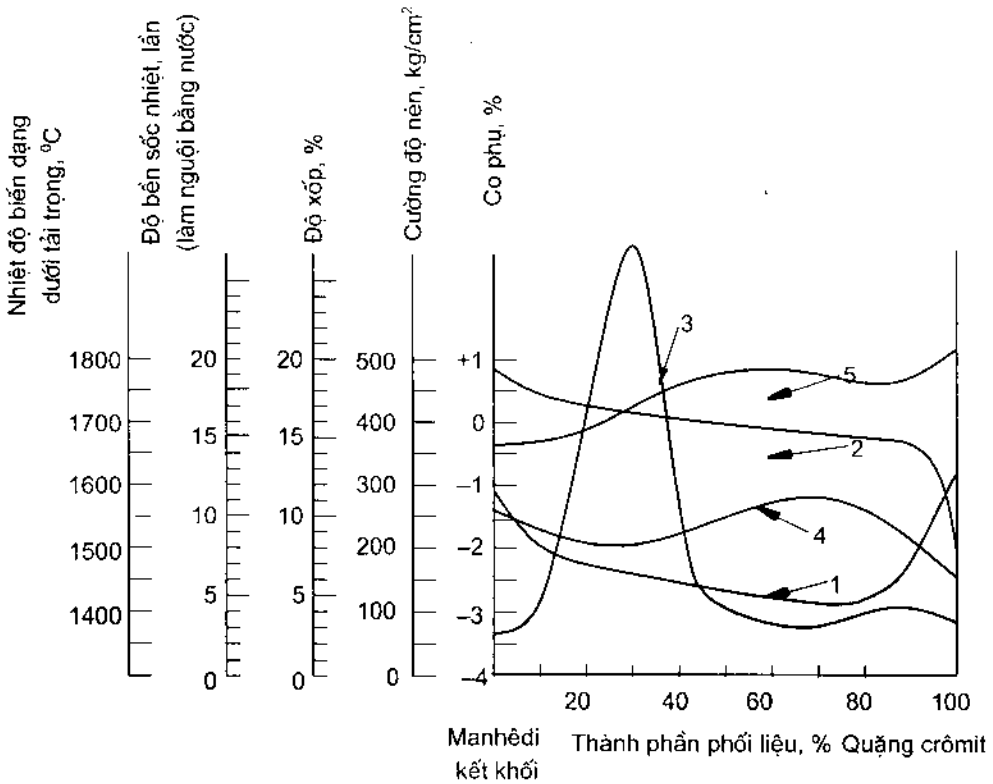
Nguyên liệu manhêdi kết khối đều yêu cầu chất lượng cao như đối với gạch manhêdi. Quặng crômit thông thường sử dụng ở dạng khối có hàm lượng tạp chất thấp, đặc biệt là CaO và SiO_2 phải nhỏ.

Các loại nguyên liệu ban đầu đều phải qua giai đoạn đập, nghiền, sàng phân loại hạt và đưa vào kết riêng. Để tăng khả năng liên kết của phối liệu hoàn toàn gầy, người ta phải dùng chất liên kết hữu cơ. Hay dùng nhất là CLS hoặc magnesium lignosulphonate (MLS) hoặc có thể là PVA. Để tăng chất lượng gạch mộc người ta còn dùng thêm phụ gia hoạt động bề mặt đó là dung dịch của axit béo. Phối liệu được chuẩn bị tại các máy trộn khác nhau với thành phần hạt xác định cũng như lượng crômit và manhêdi. Lượng phụ gia liên kết và nước được cung cấp vào máy trộn để đảm bảo phân bố đồng đều các cấu tử cũng như tổ hợp hạt.

Sau khi tạo hình ở áp lực cao tại các máy ép khác nhau, sản phẩm được xếp lên xe goòng lò nung và tiến hành sấy nung liên hợp tại lò tuynen hoặc lò con thoi (gián đoạn).

1.2. Cơ sở phân loại

Khi sản xuất sản phẩm chứa crômit và manhêdi thì tỷ lệ giữa hai cấu tử này đóng vai trò rất quan trọng. Quan hệ giữa hai cấu tử này và một loạt tính chất kỹ thuật của sản phẩm được minh họa trong hình 5.



Hình 5. Tính chất sản phẩm phụ thuộc vào hàm lượng crômit

- 1 – Cường độ nén 2 – Độ xốp 3 – Độ bền sức nhiệt
- 4 – Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm²
- 5 – Độ co phụ ở 1600°C trong 2 giờ

Qua hình này ta thấy rõ nếu dùng tỷ lệ crômit: manhêdi là 30: 70 thì sản phẩm có độ bền sức nhiệt cao nhất. Sản phẩm này dùng hàm lượng

manhêdi cao nên có tên là manhêdi – crôm. Ngược lại, nếu dùng tỷ lệ 65: 35 nghĩa là hàm lượng crômít là chủ yếu, ta được sản phẩm có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao nhất đó chính là gạch crôm – manhêdi. Thành phần hoá học của hai loại sản phẩm này cho trong bảng 3.

Từ bảng này ta thấy vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi có hàm lượng Cr_2O_3 cao đến trên 30%, còn vật liệu manhêdi – crôm có hàm lượng Cr_2O_3 khoảng 5 – 10%. Hàm lượng MgO trong vật liệu chịu lửa Cr – Mg khoảng 40% và của Mg – Cr khoảng 70%.

Bảng 3. Thành phần hoá học của phối liệu

Hàm lượng Crômít, %	Thành phần hoá học, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
30	4,5	3,9	9,1	11,0	1,7	69,7
65	3,8	9,9	31,0	12,6	1,3	40,5

Do thành phần hoá học của crômít và manhêdi kết khối không giống nhau, cũng không ổn định vì thế cũng không thể lấy tỷ lệ giữa chúng để phân loại. Vì vậy, người ta phân loại có tính chất tương đối dựa theo hàm lượng MgO trong sản phẩm cuối cùng như sau:

Mg – Cr hàm lượng MgO > 50% (có tài liệu > 60%).

Cr – Mg hàm lượng MgO < 50% (có tài liệu < 60%).

Manhêdi kết khối loại mịn để sản xuất sản phẩm cần phải nghiền mịn trong máy nghiền bi đến kích thước nhỏ hơn 0,088 mm. Còn quặng crômít để sản xuất gạch chịu lửa xây vòm lò phải dùng 0,5 – 2 mm gần 50 – 60%, hạt < 0,09 mm – 35%. Các hạt nhỏ này có thể nghiền chung với manhêdi kết khối. Loại sản phẩm thường có thể dùng crômít ở dạng hạt nhỏ hơn 1 mm. Thành phần hạt để sản xuất sản phẩm crôm – manhêdi cho trong bảng 4.

Bảng 4. Thành phần hạt của phối liệu

Phối liệu	Crômít	Manhêdi kết khối
Manhêdi – Crôm bền sốc nhiệt	Hạt 3 – 0,8mm – 30% Còn lại trên sàng 0,8 mm ≤ 10%	Hạt 2 – 0 mm – 70 – 65% Hạt < 0,06 mm – 30 – 39%
Crôm – Manhêdi thường	Hạt 0,8 mm – 0mm – 60%	Hạt 2 – 0 mm – 40%

Thời gian gần đây, người ta sản xuất sản phẩm Cr – Mg hạt lớn là manhêdi kết khối, hạt nhỏ là crômít nghiền mịn. Sản phẩm này có độ xốp rất thấp (xem bảng 9) và dùng trong lò mactanh rất tốt. Sản phẩm như thế gọi là sản phẩm periclase spinel và nhiệt độ nung tốt nhất gần 1700°C.

Điểm đặc trưng cho Mg – Cr là độ bền sức nhiệt cao và của Cr – Mg là nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² cao. Tuy nhiên, hiện nay công nghệ đã phát triển và hoàn thiện, vật liệu chịu lửa Mg – Cr có độ bền sức nhiệt cao và đồng thời cũng có độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² cao. Tương tự như vậy, gạch Cr – Mg cũng có loại có độ bền sức nhiệt tương đối cao.

2. Vật liệu chịu lửa crôm – manhêdi (Cr–Mg)

2.1. Chuẩn bị phối liệu

Tùy theo hàm lượng Cr₂O₃ trong crômít (35 – 50%) mà lượng crômít dao động trong khoảng 45 – 80%. Thực tế lượng crômít có thể nhỏ hơn khi thay thế một ít crômít bằng phế liệu họ Cr – Mg. Thành phần hạt của phối liệu Cr – Mg rất khác nhau tùy theo tính chất và thành phần của quặng crômít.

Một số nhà máy sử dụng thành phần hạt như sau: Quặng crômít với lượng khoảng 80% trong phối liệu với thành phần hạt: 35% hạt 4,2 – 1,7 mm; 17% hạt 1,7 – 0,6 mm; 28% hạt < 0,6 mm; manhêdi kết khối chiếm 20% phối liệu được nghiền mịn đến < 0,06 mm.

Cũng có thể sử dụng thành phần hạt mịn là crômít trong phối liệu như sau:

Kích thước, mm	3 – 1	1 – 0
Hỗn hợp 2 loại hạt	55 ± 5%	45 ± 5%

Trong đó hàm lượng hạt < 0,5 mm là 30 ± 10%, crômít phải đập nghiền đến kích thước hạt < 1 mm.

Phối liệu bao gồm	50 ± 5%	crômít hạt 1 – 0 mm.
	30 ± 5%	manhêdi hạt 3 – 0 mm.
	22,5 ± 2,5%	manhêdi nghiền mịn.

Phối liệu được chuẩn bị trong máy trộn có bộ phận đánh toi. Đầu tiên phải đưa các hạt thô của crômít và manhêdi vào máy trộn. Sau đó đưa dung

dịch CLS có nồng độ khoảng $1,2 \text{ g/cm}^3$ và trộn trong 1 – 2 phút để keo CLS thấm ướt các hạt. Cuối cùng đưa các hạt manhêdi nghiền mịn vào và trộn trong 3 – 5 phút.

Phối liệu như vậy sẽ có thành phần và đặc tính sau:

Kích thước hạt: $> 3,2 \text{ mm}$ không quá 5%.

$< 0,5 \text{ mm}$ $55 \pm 5\%$, trong đó hạt $< 0,06 \text{ mm}$ $27,5 \pm 2,5\%$.

Độ ẩm phối liệu: $2 \pm 0,2\%$.

Hàm lượng Cr_2O_3 : 20 – 25%.

Thành phần hạt của phối liệu thực tế tại mỗi nhà máy cần căn cứ vào bản chất của nguyên liệu ban đầu mà thay đổi. Nguyên nhân chủ yếu là các tính chất cơ, lý hoá của nguyên liệu có thể rất khác nhau và không giống với nguyên liệu có thành phần hạt đã nêu ở trên.

Ngoài chất liên kết CLS đã nêu ở trên người ta còn dùng chất hoạt động bề mặt nhằm tăng chất lượng của viên mộc cũng như sản phẩm sau nung như trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng 0,4% chất hoạt động bề mặt (trong dung môi) đến mật độ của gạch

Độ ẩm tối ưu%	Cách cho chất hoạt động bề mặt, phần		Tính chất của mẫu			
			Sau sấy		Sau nung ở 1580°C	
	Vào phần hạt mịn	Vào phần hạt thô	Mật độ biểu kiến g/cm^3	Độ xốp biểu kiến%	Mật độ biểu kiến g/cm^3	Độ xốp biểu kiến%
3,0	Không phụ gia	–	2,82	18,5	2,94	18,5
2,5	1	–	2,83	18,1	2,97	17,5
2,0	1/2	1/2	2,86	16,3	3,02	16,5
3,0	Không phụ gia	–	2,83	21,2	2,97	19,0
2,5	3/5	2/5	2,87	19,8	3,00	17,5
2,0	2/3	1/3	2,89	19,2	3,04	16,5

Ghi chú: – Phân hạt mịn có hay không có phụ gia đạt độ mịn trên 0,06 mm tương ứng 4 và 6%. Phụ gia hoạt động bề mặt của 2 loại cuối cho vào khi trộn bột liệu.

Chất hoạt động bề mặt là loại axit béo $C_7 - C_9$ có thể là loại dầu thiên nhiên hoặc chế phẩm của công nghiệp hoá dầu hoặc dầu trẩu, dầu lạc v.v.. Tác dụng của chất hoạt động bề mặt sẽ làm trơn các hạt để các hạt dễ sắp xếp chặt chẽ hơn khi ép tạo hình và thúc đẩy kết khối sản phẩm khi nung. Tại nhà máy Vật liệu chịu lửa kiêm tính Việt nam cũng sử dụng chất hoạt động bề mặt tương tự theo chuyển giao công nghệ của Mỹ.

2.2. Tạo hình

Phối liệu được tạo hình trong các máy ép khác nhau, tuy nhiên máy ép thuỷ lực vẫn được ưa chuộng hơn cả. Thông thường, áp lực tạo hình trên 500 kg/cm^2 và có thể tới 1000 kg/cm^2 hoặc hơn. Nếu phối liệu chứa 1,7 – 1,8% CLS khô, độ ẩm tạo hình 2,1 – 2,2%, áp lực nén 1000 kg/cm^2 thì cường độ nén của gạch khá cao và có thể đạt 26 kg/cm^2 khi ép cạnh và 41 kg/cm^2 khi ép mặt. Mật độ của gạch mộc có thể đạt $2,9 - 3,0 \text{ g/cm}^3$.

Trong quá trình ép, thành phần hạt sẽ bị thay đổi do tác động của lực ép mà các hạt ma sát với nhau. Sự biến đổi thành phần hạt của gạch ép có thể thấy rõ nếu dùng hạt từ quặng có cường độ thấp. Chế độ nén như áp lực và thời gian nén phụ thuộc vào dạng sản phẩm, chất lượng phối liệu, loại máy ép.

2.3. Sấy và nung

Sấy và nung sản phẩm Cr – Mg tương tự như sản phẩm Mg – Cr. Sản phẩm được xếp trên xe goòng lò nung và tiến hành sấy gián đoạn nếu đó là lò nung con thoi hoặc sấy liên tục nếu dùng lò nung tuynen. Diễn biến quá trình nung sản phẩm Cr – Mg tương tự như Mg – Cr.

3. Sản phẩm manhêdi – crôm (Mg – Cr)

3.1. Phân loại sản phẩm

Như đã trình bày, gạch manhêdi – crôm là loại vật liệu chịu lửa có độ bền sốc nhiệt cao. Vì vậy, loại gạch này được sản xuất nhiều để phục vụ cho ngành luyện kim và công nghiệp xi măng. Tuy nhiên, có 2 loại gạch

manhêdi – crôm đó là loại liên kết silicat và liên kết trực tiếp hay liên kết spinel. Loại liên kết silicat là loại vật liệu mà giữa hạt periclase với crômít được liên kết với nhau bởi các khoáng silicat như forsterite $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, dicanxi silicat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ v.v. Để có thể sản xuất được loại manhêdi – crômít liên kết trực tiếp thì manhêdi kết khối phải là loại sạch, hàm lượng MgO cao, tạp chất CaO rất nhỏ. Nhờ vậy mà giữa periclase và crômít sẽ tạo ra các khoáng họ spinel, do đó các tính chất cơ bản của vật liệu chịu lửa được nâng cao rất nhiều. Tuy nhiên, sản phẩm này phải nung ở nhiệt độ cao hơn.

3.2. Chuẩn bị phối liệu

Thông thường, hàm lượng manhêdi kết khối trong phối liệu gạch Mg–Cr từ 65 đến 83%. Chúng được đưa vào phối liệu dưới dạng hạt được nghiền rất khác nhau.

1 – 0 mm và < 0,06 mm.

2 – 0 mm và < 0,06 mm.

3 – 0 mm và < 0,06 mm.

Lượng crômít đưa vào phối liệu nằm trong khoảng 15 – 35% với độ hạt: 4 – 0,5 mm hoặc 3 – 0,5 mm hoặc 3,2 – 1 mm hoặc 3 – 1 mm. Đồng thời các hạt nhỏ hơn giới hạn này chỉ cho phép một lượng khoảng 5 – 15%.

Thành phần hợp lý của phối liệu manhêdi – crôm hiện nay là $78 \pm 3\%$ manhêdi kết khối và $22 \pm 3\%$ crômít. Khi đó manhêdi kết khối đưa vào phối liệu có thành phần $40 \pm 3\%$ hạt 3 – 0,5 mm và $38 \pm 3\%$ hạt < 0,06 mm. Còn crômít đưa vào phối liệu hạt 3 – 0,5 mm.

Nếu có sử dụng mảnh phế gạch manhêdi, thì có thể cho vào phối liệu khoảng $17 \pm 3\%$ hạt 3 – 0,5 mm đồng thời hạt manhêdi kết khối 3 – 0,5 mm giảm xuống còn $30 \pm 3\%$ và crômít giảm xuống còn $15 \pm 3\%$.

Việc đưa vào phối liệu hạt crômít thô 3 – 0,5 mm có nhiều nguyên nhân. Các hạt crômít thô hơn sẽ giảm hiện tượng trương nở hạt của sản phẩm manhêdi – crôm dưới tác dụng của oxit sắt ở nhiệt độ cao. Ví dụ, đối với sản phẩm dưới 60% crômít, độ bền chống trương nở của sản phẩm bị hạ thấp nếu thay hạt crômít 3 – 0,5 mm bằng hạt < 0,09 mm như trong bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng lượng crômít (hạt 3 – 0,5 mm) đến độ ổn định sản phẩm do tác dụng của oxít sắt ở 1660°C trong 3 giờ.

Lượng crômít trong phối liệu, %	Biến đổi độ xốp $\Delta P, \%$	Biến đổi thể tích $\Delta V, \%$	Lượng crômít trong phối liệu, %	Biến đổi độ xốp $\Delta P, \%$	Biến đổi thể tích $\Delta V, \%$
0	39,4	1,4	50	65,2	35,1
20	33,7	14,6	60	88,5	51,0
30	44,5	17,2	70	103,5	64,7

Việc hạ kích thước hạt crômít đến giới hạn nào đó sẽ làm tăng bề mặt tiếp xúc của crômít với manhêdi kết khối tức là tăng khe nứt tế vi và tăng độ bền sốc nhiệt. Kết quả thử nghiệm một số loại sản phẩm đã chỉ rõ rằng, tăng hạt 3 – 0,5 mm đến 20%, độ bền sốc nhiệt tăng mạnh, tiếp tục tăng đến 30% thực tế không ảnh hưởng lên độ bền sốc nhiệt. Nếu dùng crômít hạt 1 – 0,5 mm với lượng 30% thì lượng khe nứt tế vi tạo ra nhiều nhất với độ dẫn nhiệt thấp và độ bền sốc nhiệt lớn nhất. Song nếu dùng nhiều hạt nhỏ thì oxít sắt dễ thâm nhập vào crômít và sản phẩm không ổn định khi sử dụng.

Như vậy tốt nhất là lượng crômít đưa vào phối liệu 20 – 25% với kích thước hạt 3 – 0,5 mm sẽ cho ta sản phẩm tương đối bền với tác dụng của oxít sắt và độ bền sốc nhiệt đạt yêu cầu. Với hàm lượng crômít như thế thì hàm lượng Cr_2O_3 trong khoảng 7 – 13%.

Để đảm bảo kết khối sản phẩm tốt hơn, mật độ sản phẩm cao hơn, cường độ lớn ở nhiệt độ cao thì nên dùng manhêdi kết khối tốt đặc khi kích thước tinh thể periclase không quá 15 micron.

Manhêdi kết khối đưa vào phối liệu một phần hạt thô và một phần hạt mịn. Phần hạt thô đó là cần thiết để đảm bảo thành phần hạt thô chung của phối liệu nhằm giảm độ co khi nung cũng như mật độ viên mộc cao. Còn lượng hạt mịn của manhêdi đưa vào phối liệu nhằm đảm bảo tương tác tốt giữa manhêdi và crômít để tạo liên kết spinel. Độ mịn của phần manhêdi này càng cao càng tốt, chúng sẽ lấp đầy các lỗ xốp trong khung của hạt thô và để tạo liên kết spinel.

Thành phần hạt của phối liệu chuẩn bị cho máy ép phụ thuộc vào tính chất nguyên liệu, thành phần hạt ban đầu cũng như loại máy trộn sử dụng.

Thông thường, nếu dùng phối liệu có kích thước hạt tối đa là 3 mm thì phần hạt còn lại < 0,5 mm trong khoảng 40 – 60% trong đó hạt < 0,09 mm chiếm 45 – 50%, hạt < 0,06 mm chiếm 22 – 37%. Nếu hàm lượng crômít trong phối liệu là $22 \pm 3\%$ thì phối liệu có thành phần hạt như sau: hạt > 3 mm không quá 5%, hạt < 0,5 mm không quá $55 \pm 5\%$, trong đó hạt < 0,06 mm không nhỏ hơn 35%. Độ ẩm phối liệu $3 \pm 5\%$.

Độ ẩm tạo hình theo phương pháp bán khô phụ thuộc trực tiếp vào thành phần hạt. Phối liệu chứa càng nhiều hạt mịn càng đòi hỏi độ ẩm phải cao.

Hàm lượng hạt < 0,06 mm, %	24	29	32
Độ ẩm phối liệu, %	2,0	2,5	3,2

Khi trộn phối liệu, người ta dùng dung dịch keo CLS có mật độ $1,23 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ với hàm lượng CLS khô 2% để làm ẩm và tăng độ kết dính của chúng. Ngoài keo kết dính, người ta còn dùng phụ gia hoạt động bề mặt như đã nêu ở gạch crôm - manhêdi. Để minh chứng cho tác dụng của chất hoạt động bề mặt ta xem kết quả thử nghiệm cho trong bảng 5.

Tại Nhà máy Vật liệu chịu lửa kiểm tính Việt Nam, khi sản xuất gạch manhêdi - crôm đã dùng quặng crômít Philippine và manhêdi kết khối Trung Quốc. Thành phần hạt của phối liệu do hãng Harbison - Walker chuyển giao và đang trong giai đoạn bảo hành nên chưa thể công bố. Tuy nhiên, về tổng thể cũng tương tự như đã nêu ở trên.

Theo hãng Harbison - Walker thì crômít Việt Nam không sử dụng được vì đó là quặng sa khoáng, có nhiều hạt mịn. Chính vì vậy mà phải dùng quặng crômít dạng cục nhập từ Philippine. Tuy nhiên, Tổng công ty thuỷ tinh và gốm xây dựng (VIGLACERA) đã từng gửi crômít Việt Nam cho một hãng vật liệu chịu lửa của Đức để sản xuất thử nghiệm và hãng đã chuyển cho VIGLACERA sản phẩm gạch manhêdi - crôm đi từ crômít Việt Nam. Các tính chất cơ bản của sản phẩm thoả mãn những yêu cầu kỹ thuật, song hàm lượng crômít được khuyên dùng không quá 15% do hàm lượng sắt quá cao.

Qua nêu trên thấy rằng crômít Việt Nam vẫn có thể dùng được trong sản xuất gạch chịu lửa manhêdi - crôm. Tuy vậy, công nghệ sản xuất chúng vẫn là vấn đề cần tìm hiểu. Ví dụ, phương pháp của A.P. Panarin sử dụng crômít nghiền mịn chung với manhêdi kết khối. Tỷ lệ khi nghiền crômít:

manhêdi kết khối là 1:1 đến 4:1. Độ mịn cần đạt hạt < 0,06 mm không nhỏ hơn 75%.

Thành phần hạt chung của phối liệu như sau:

$32,5 \pm 2,5\%$ hạt manhêdi kết khối 3 – 1 mm.

$30 \pm 3\%$ hạt manhêdi kết khối 1 – 0 mm.

$37,5 \pm 2,5\%$ bột hỗn hợp crômít + manhêdi kết khối nghiền chung. Bột này có hàm lượng Cr_2O_3 khoảng 35% đạt độ mịn < 0,06 mm – 95%. Việc sử dụng CLS và phụ gia hoạt động bề mặt như những sản phẩm khác.

Theo A.P.Panarin thì quanh hạt manhêdi kết khối là màng liên kết spinel. Nhờ liên kết spinel quanh hạt manhêdi kết khối mà sản phẩm có những tính năng vượt trội (xem trong bảng 9).

Trong những năm gần đây, ngoài việc sử dụng manhêdi điện nóng chảy người ta còn dùng nguyên liệu manhêdi – crôm điện nóng chảy. Nếu sử dụng Mg – Cr điện nóng chảy thì phối liệu chỉ có 1 cấu tử.

Trong một số trường hợp người ta dùng kết hợp giữa hạt Mg – Cr điện nóng chảy với nguyên liệu thường. Việc sử dụng Mg – Cr điện nóng chảy có nhiều ưu việt do độ xốp của hạt gần bằng không. Vì vậy, sản phẩm có kết cấu chặt chẽ, độ bền hoá học, cường độ cơ học, độ bền sốc nhiệt đều cao.

3.3. Trộn phối liệu

Phối liệu được trộn trong các máy trộn khác nhau như máy trộn 2 trục, máy trộn cánh xối, máy trộn quả lăn có cánh xối v.v.. Tuy nhiên, hiện nay hay dùng máy trộn quả lăn nhẹ có cánh xối hoặc trong có bộ phận đánh toi phối liệu.

Quy trình trộn ở các máy trộn khác nhau, các nhà máy khác nhau thực hiện cũng khác nhau. Ở một công ty người ta dùng quy trình như sau:

Đầu tiên nạp hạt crômít thô 3 – 1 mm và phần hạt thô manhêdi kết khối vào máy trộn. Sau đó làm ẩm bằng dung dịch keo CLS có mật độ $1,20 \text{ g/cm}^3$ với một phần phụ gia hoạt động bề mặt. Quá trình trộn này tiến hành trong 1 – 2 phút. Sau đó cho nốt manhêdi kết khối nghiền mịn vào và phần phụ gia hoạt động bề mặt còn lại với dung dịch keo CLS đồng thời trộn đều trong 3 – 5 phút. Tổng thời gian chu trình trộn một mẻ từ 6 – 10 phút.

3.4. Tạo hình

Để ép tạo hình sản phẩm manhêdi – crôm, hay dùng nhất là máy ép thủy lực với lực ép 700 tấn, 1000 tấn, 1500 tấn, 1600 tấn và hơn. Việc sử dụng máy ép vít tương đối hạn chế và chỉ dùng đối với một số loại sản phẩm có hình dạng tương đối phức tạp mà thôi.

Lực ép tạo hình dao động trong khoảng 800 – 2500 kg/cm² và nó phụ thuộc vào công suất của máy ép. Tùy theo thành phần hạt của phối liệu cũng như áp lực tạo hình mà khối lượng thể tích của viên mộc dao động trong khoảng 2,8 – 3,0 g/cm³ tương ứng với độ xốp 18 – 25%.

Trong quá trình ép, thành phần hạt của phối liệu sẽ bị biến đổi như đã nêu ở phần trước (gạch Cr – Mg) do có hiện tượng nghiền phụ. Sự biến đổi này nhiều hay ít phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu sử dụng, áp lực nén và độ lớn của hạt trong phối liệu. Vì vậy, mỗi nhà máy, mỗi loại nguyên liệu cũng cần hiệu chỉnh lại thành phần hạt ban đầu sao cho phù hợp với máy ép, lực tạo hình sản phẩm.

3.5. Sấy sản phẩm

Sau khi tạo hình, sản phẩm được xếp trên xe goòng của lò nung với chiều cao xếp không quá 1,1 m. Nếu dùng lò nung con thoi hoạt động gián đoạn thì phòng sấy cũng hoạt động gián đoạn và đặt ngay cạnh lò nung. Nếu dùng lò nung tuynen thì cũng bố trí lò sấy tuynen bên cạnh lò nung. Không khí nóng để sấy lấy từ lò nung. Do lò nung tuynen hoạt động liên tục nên không khí nóng lấy từ zôn làm nguội có nhiệt độ tương đối ổn định.

Để sấy sản phẩm manhêdi – crôm, chế độ sấy cũng giống như gạch manhêdi, manhêdi – spinel, crôm – manhêdi. Nhiệt độ của không khí nóng hay khói lò vào lò sấy không quá 140°C và ra khỏi lò sấy không quá 70°C. Thời gian sấy có thể dao động trong khoảng 16 – 24 giờ. Độ ẩm cuối cùng sau khi sấy khoảng 0,5% và cường độ cơ học của mộc trên 50 kg/cm².

Nhìn chung quá trình sấy sản phẩm họ này tương đối đơn giản do máy nguyên nhân như cường độ mộc cao, độ ẩm nhỏ, không có biến đổi hoá lý.

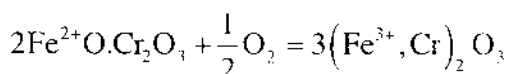
Tại Nhà máy Vật liệu chịu lửa kiểm tính Việt Nam, gạch mộc được robot xếp tự động lên xe goòng theo chương trình lập sẵn. Khi đã đủ gạch, xe goòng được đưa đến lò sấy tuynen và lò sấy này cũng hoạt động tự động theo chương trình. Sau khi sấy, xe goòng được đưa thẳng vào lò nung tuynen.

3.6. Nung sản phẩm

Nung gạch manhêdi – crôm và crôm – manhêdi ở một số nhà máy thực hiện chế độ như nung sản phẩm manhêdi. Một số nhà máy khác có chế độ nung riêng tùy theo khả năng làm việc của lò. Nhiệt độ nung cực đại của lò không nhỏ hơn 1500°C và tốt nhất ở 1600°C – 1750°C.

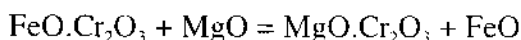
Khi nung gạch manhêdi – crôm và crôm – manhêdi trong sản phẩm sẽ tiến hành quá trình hoá lý phức tạp. Để đơn giản ta coi quặng crômít là $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ và manhêdi kết khối là MgO . Ta sẽ khảo sát các phản ứng chủ yếu giữa MgO với quặng crômít và tạp chất tiến hành trong sản phẩm khi nung.

Oxit sắt II trong quặng khi nung ở môi trường oxi hoá sẽ bắt đầu bị oxi hoá thành oxit sắt III, ở nhiệt độ 500°C khoảng 40% FeO tham dự phản ứng, ở 1000°C – 60% và ở 1500°C – 75%. Qua tính toán theo phản ứng:



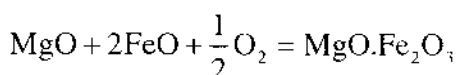
Thể tích sẽ giảm 1,3% khi nung.

Oxit manhêdi phản ứng với crômít trong pha rắn bắt đầu ở nhiệt độ 650°C. Trong môi trường khử sẽ phản ứng theo quá trình:



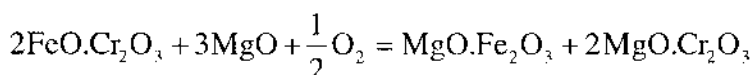
Khi đó thể tích giảm đi 0,5%.

Nếu môi trường là oxi hoá thì có chỗ phản ứng theo:



Phản ứng trên tiến hành kèm theo tăng thể tích lên đến 24,3%. Do đó trên sản phẩm không tránh khỏi kẽ nứt.

Nếu phản ứng của crômít với MgO tiến hành với sự oxi hoá sơ bộ FeO thành Fe_2O_3 và đồng thời tạo ra magnesioferrite theo phản ứng.



Khi đó thể tích chỉ tăng có 6,6% nghĩa là nhỏ hơn 4 lần so với phản ứng trên. Vì vậy, nung sản phẩm crôm manhêdi phải tiến hành trong môi trường oxi hoá.

Sự liên kết oxit manhêdi bằng crômit khi độ lớn của hạt ban đầu là 0,1 mm bắt đầu ở 650°C, đến 1000°C đạt được 30%, 1300°C đạt 90%, và đến 1600°C đạt 98% toàn bộ lượng oxit manhêdi có thể tham dự phản ứng.

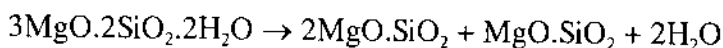
Lượng oxit manhêdi liên kết phụ thuộc vào độ lớn của hạt manhêdi kết khối và crômit theo A.S.Bereznoi cho trong bảng 7.

Qua đó chúng ta thấy rằng sự liên kết oxit manhêdi phụ thuộc rất nhiều vào độ lớn của hạt manhêdi kết khối. Vì thế, để phản ứng tiến hành hoàn toàn hơn manhêdi kết khối phải nghiền thật mịn.

Bảng 7. Lượng oxit manhêdi liên kết phụ thuộc vào độ lớn của hạt crômit và manhêdi kết khối

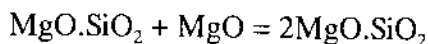
Kích thước hạt crômit, mm	Kích thước hạt MgO kết khối, mm	Mức độ liên kết MgO, %
0,1	0,1	100
1,5	0,1	87
0,1	1,5	18

Các tạp chất trong crômit như serpentine ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bắt đầu mất nước ở 650°C – 700°C và phân huỷ ở 1000 – 1100°C tạo ra ortosilicat manhê và metasilicat manhê theo phản ứng:

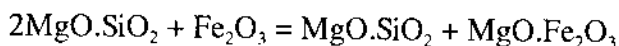


$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ còn gọi là forsterite nóng chảy ở 1890°C và $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – metasilicat manhê nóng chảy ở 1557°C. Hiện tượng khử nước như vậy làm sản phẩm tã ra và tăng độ xốp lên.

Nếu có mặt oxit manhê nó sẽ tạo với $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ không chịu lửa thành $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ chịu lửa theo phản ứng:



Oxit sắt cũng có thể phản ứng với forsterite để thành magnesioferrite và metasilicat manhê theo phản ứng sau:



$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ lại tạo với MgO thành $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ theo phản ứng trên.

Sự tạo ra trong sản phẩm một lượng lớn forsterite làm sản phẩm có độ giòn do giãn nở bất đẳng hướng của forsterite.

Nếu trong crômít chỉ có serpentine thì theo kết quả của các phản ứng trên khi đầy đủ MgO nó sẽ tạo ra forsterite và crôm spinel chịu lửa cao.

Clorite (giống mica) có trong quặng crômít tác dụng với MgO cũng tạo ra forsterite và spinel (như $MgO.Fe_2O_3$ và $MgO.Al_2O_3$).

Tính chất các khoáng có trong sản phẩm crôm – manhêdi cho trong bảng 8.

Bảng 8. Khoáng chủ yếu trong gạch manhêdi – crôm và crôm – manhêdi

Tên khoáng	Công thức	Hệ số nở dài trung bình $\times 10^{-5}$	Thể tích phân tử	Nhiệt độ nóng chảy $^{\circ}C$
Periclase	MgO	1,41	11,3	2800
Spinel	$MgO.Al_2O_3$	0,86	39,7	2135
	$FeO.Al_2O_3$	0,90	39,6	Phân huỷ ở $1440^{\circ}C$
	$MgO.Cr_2O_3$	0,90	43,6	2330
Chromite	$FeO.Cr_2O_3$	0,85	44,8	2180
Magnesioferrite	$MgO.Fe_2O_3$	1,28	44,4	Phân huỷ ở $1750^{\circ}C$
Magnetite	$FeO.Fe_2O_3$	1,53	44,5	Phân huỷ ở $1538^{\circ}C$
Forsterite	$2MgO.SiO_2$	1,19	–	1890
Monticellite	$CaO.MgO.SiO_2$	1,25	–	1440

Tạp chất canxi trong sản phẩm tạo ra hợp chất dễ nóng chảy như monticellite. Điểm dễ nóng chảy nhất trong hệ spinel và silicat như sau:

$MgO.Fe_2O_3 - 2MgO.SiO_2$ $1670^{\circ}C$

$MgO.R_2O_3 - CaO.MgO.SiO_2$ $1430^{\circ}C$

$MgO.Fe_2O_3 - 2CaO.SiO_2$ $1330^{\circ}C$

$MgO.Al_2O_3 - 2MgO.SiO_2$ $1730^{\circ}C$

$MgO.Al_2O_3 - CaO.MgO.SiO_2$ $1330^{\circ}C$

$MgO.Al_2O_3 - 2CaO.SiO_2$ $1370^{\circ}C$

Qua đó ta thấy rằng canxi silicat có ảnh hưởng rất lớn lên độ chịu lửa. Vì thế CaO cần phải coi đó là tạp chất có hại nhất sau đó là SiO₂.

Các phản ứng nêu ở trên là các phản ứng tổng hợp chung của quá trình. Thực ra khi nâng nhiệt độ sẽ xảy ra các quá trình hoá lý phức tạp. Để tìm hiểu vấn đề này chúng ta tạm gọi các sản phẩm dạng RO.R₂O₃ là spinelid, RO.Cr₂O₃ là crôm spinelid và periclase là MgO.

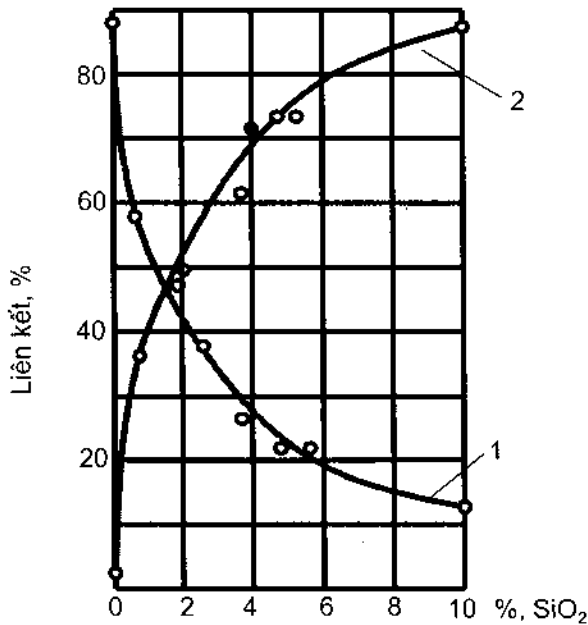
Khi nâng nhiệt độ sẽ xảy ra khuếch tán MgO vào crôm spinelid. Ngoài ra bắt đầu từ 1200 – 1300°C, crôm spinelid “hoà tan” trong periclase một lượng và lượng này tăng theo nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ	1400°C	1600°C	1800°C
Lượng crôm spinelid hoà tan	~ 5	~ 20	~ 30%

Sự có mặt của tạp chất trong crômít sẽ tăng độ hoà tan của chúng trong periclase so với crôm spinelid tinh khiết. Nói chung Mg²⁺ khuếch tán từ periclase vào crôm spinelid còn Fe²⁺, Cr³⁺, Al³⁺ khuếch tán từ crôm spinelid vào periclase. Sự khuếch tán này đầu tiên phải kể đến sắt (trong dạng Fe²⁺) sau đó là Cr₂O₃, rồi đến Al₂O₃. Ở 1750°C trong periclase hoà tan ~ 30% MgO.Fe₂O₃, ~ 20% MgO.Cr₂O₃ và 4 – 5% MgO.Al₂O₃.

Do kết quả tương tác giữa crômít và periclase mà hạt quặng crômít trở nên giàu Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO đồng thời lại giảm FeO, Al₂O₃, SiO₂ và CaO. Khi đó tỷ lệ Fe₂O₃: FeO trong crômít tăng 10 – 20 lần và tổng Fe₂O₃ và FeO trong crômít cũng giảm. Mặt khác, hạt manhêđi kết khối cũng được tăng hàm lượng Cr₂O₃, Al₂O₃, FeO, CaO kể cả SiO₂ và có nghĩa là giảm MgO. Điều đó dẫn tới tạo ra trên hạt manhêđi các khoáng magnesioferrite, forsterite, spinelid phức tạp và thuỷ tinh. Trong spinelid này chủ yếu là MgO.Fe₂O₃, MgO.Cr₂O₃ và MgO.Al₂O₃.

Nếu crômít chứa cả CaO và serpentine thì sẽ tạo ra khoáng silicat như forsterite, monticellite v.v. và dung dịch rắn của chúng. Nếu là các hạt quartz thì sẽ tạo ra cristobalite, tridimite và fayalite. Trên 1200°C các silicat nóng chảy và chuyển ra mặt hạt crômít và trên 1400°C chúng tạo màng mỏng silicat trên hạt crômít.



**Hình 6 . Sự phụ thuộc liên kết silicat
và liên kết trực tiếp Spinel vào hàm lượng SiO₂**

1–Liên kết spinel

2–Liên kết silicat

Tương tự như vậy, các silicat cũng tạo ra trên bề mặt hạt manhêdi và ở 1500°C – 1600°C chúng cũng chuyển dịch và gắn kết với vỏ silicat trên mặt hạt crômit. Nếu nhiệt độ tăng lên cao nữa, các silicat nóng chảy sẽ tập trung ở các lỗ xốp. Tại nhiệt độ 1750 – 1800°C các tinh thể periclase phát triển và lớn lên nên chúng tạo ra những điểm tiếp xúc mới giữa periclase và crômit nghĩa là tạo ra liên kết trực tiếp mới.

Tuy nhiên, nếu lượng CaO và SiO₂ trong phối liệu mà nhiều thì lượng silicat sẽ tăng và liên kết trực tiếp giữa periclase và crômit sẽ giảm. Trong liên kết trực tiếp đó thì pha chủ yếu là spinel dưới dạng MgO.Fe₂O₃, MgO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃. Vì vậy, nói liên kết trực tiếp có nghĩa là spinel nằm giữa Periclase và crômit P – S – C. Vai trò ảnh hưởng của SiO₂ đến liên kết trực tiếp có thể xem trong hình 6. Qua đó ta thấy rằng chỉ cần 2% SiO₂ nằm trong phối liệu thì liên kết trực tiếp giảm đi 2 lần và liên kết silicat P – Si – C tạo ra 55% điểm tiếp xúc.

Để có được liên kết trực tiếp, rõ ràng là phải dùng nguyên liệu sạch, lượng tạp chất CaO và SiO₂ phải thấp. Đó cũng là lý do muốn sản xuất loại manhêdi – crôm liên kết trực tiếp phải lựa chọn nguyên liệu cho phù hợp. Mặt khác nhiệt độ nung sản phẩm phải cao 1700 – 1800°C để liên kết spinel được phát triển. Những sản phẩm như vậy có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² rất cao (thường > 1700°C), độ bền sốc nhiệt cao và một loạt tính chất khác được cải thiện.

Tại Nhà máy Vật liệu chịu lửa kiểm tính Việt Nam, sản phẩm manhêdi–crôm liên kết trực tiếp đã được sản xuất. Nguyên liệu là crômít Philippine và manhêdi kết khối Trung Quốc, manhêdi điện nóng chảy nên nhiệt độ nung sản phẩm trên 1700°C.

Trong trường hợp sử dụng nguyên liệu ban đầu để sản xuất gạch là các hạt Mg–Cr điện nóng chảy thì quá trình lại hơi khác. Các quá trình hoá lý đã xảy ra tại lò hồ quang, còn ở lò nung thì xảy ra quá trình tái kết tinh và kết khối. Dưới tác dụng của nhiệt độ các hạt Mg – Cr điện nóng chảy tái kết khối và tái liên kết trực tiếp. Liên kết này tốt hơn nhiều so với gạch đi từ manhêdi và crômít thông thường. Chính vì vậy các tính chất cơ bản của gạch như cường độ cơ học ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao, độ bền sốc nhiệt, độ bền hoá đều tăng cao so với loại Mg – Cr liên kết trực tiếp bình thường.

4. Tính chất sản phẩm crôm – manhêdi

Các sản phẩm thuộc họ này đều chứa 2 cấu tử chính đó là MgO và Cr₂O₃ và hàm lượng của chúng trong gạch khác nhau như sau:

Gạch crômít	MgO < 40%	Cr ₂ O ₃ > 25%.
Gạch crôm – manhêdi	MgO < 40 – 60%	Cr ₂ O ₃ 15 – 30%.
Gạch manhêdi – crôm	MgO > 60%	Cr ₂ O ₃ 5 – 18%.

Khảo sát tính chất của gạch không chỉ căn cứ vào 2 cấu tử mà là hệ 7 cấu tử: MgO – FeO – Fe₂O₃ – Cr₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ – CaO.

Hợp chất chịu lửa chủ yếu là MgO và một số hợp chất cao lửa khác như MgO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃, MgO.Fe₂O₃.

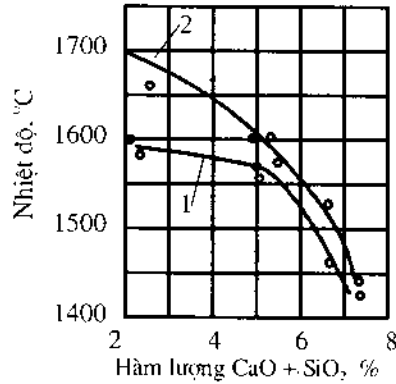
Tạp chất có hại nhất là CaO và SiO₂ vì sự có mặt của chúng sẽ tạo ra các hợp chất 3 cấu tử như monticellite, merwinite làm hạ thấp nhiệt độ chịu

lửa, nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng và một số tính chất khác nữa. Như trong hình 7 đã chỉ rõ ảnh hưởng của tổng $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ đến nhiệt độ biến dạng của sản phẩm.

Nghiên cứu thấy rằng nếu dùng manhêdi kết khối sản xuất từ nước biển và chỉ chứa 1,02 – 1,52% SiO_2 thay cho các loại chứa 3,2 – 4,3% thì hàm lượng silicat hạ xuống còn 2 – 4% mà không phải là 7 – 12% khối lượng sản phẩm. Nhờ đó mà nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2 tăng từ $1630 - 1700^\circ\text{C}$ lên trên 1750°C đối với loại chứa ít SiO_2 .

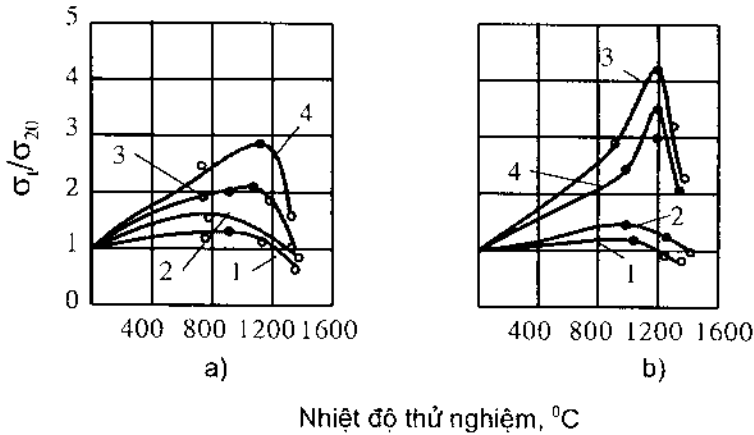
Nếu liên kết là forsterite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) thì khi dùng ở nhiệt độ cao, oxit sắt sẽ phá huỷ forsterite để tạo ra fayallite ($2\text{FeO}.\text{SiO}_2$) nóng chảy ở nhiệt độ 1210°C . Cứ 1% SiO_2 sẽ tạo ra 3,4% fayallite.

Tạp chất trong gạch là FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 chúng sẽ hoà tan một phần vào dung dịch rắn với periclase hoặc tạo thành spinelid chịu lửa cao. Vì vậy, có thể coi nó là tạp chất không có hại. Tuy nhiên, nếu dùng quặng crôm giàu sắt thì có hiện tượng phân rã do tương tác của chúng. Vì vậy, để có sản phẩm Cr – Mg hay Mg – Cr tốt nên dùng phối liệu có tỷ lệ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ và $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ cao. Chính vì vậy mà tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào thành phần hoá học của sản phẩm, nguyên liệu sử dụng, nhiệt độ nung. Để xem xét ảnh hưởng của hàm lượng crôm trong phối liệu và nhiệt độ nung sản phẩm manhêdi – crôm đến cường độ cơ học của chúng theo nhiệt độ, ta có thể xem hình 8.



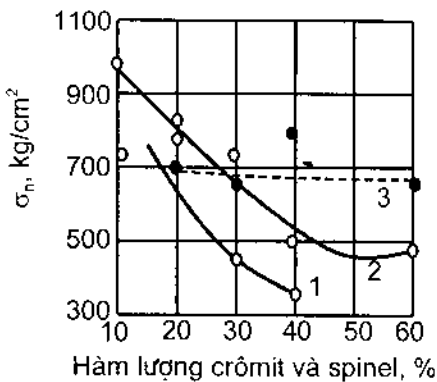
Hình 7. Quan hệ giữa nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2 và hàm lượng $\text{CaO} + \text{SiO}_2$

- 1–Nhiệt độ biến dạng
- 2–Nhiệt độ phá huỷ



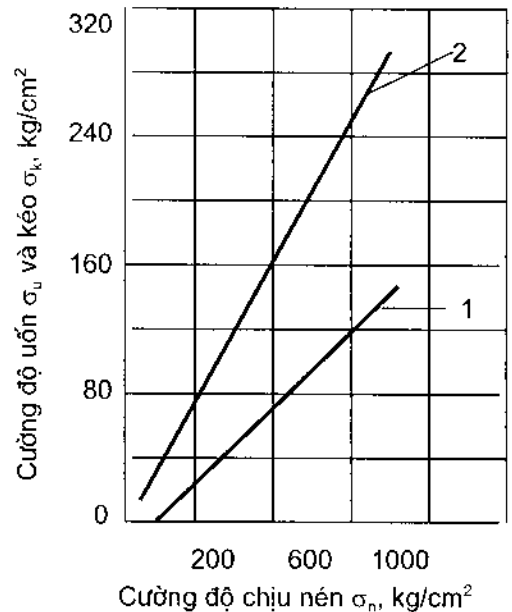
Hình 8. Quan hệ giữa tỷ lệ cường độ nén (1; 2) và uốn (3; 4) theo nhiệt độ trên cường độ nén và uốn ở nhiệt độ thường.

a. Sản phẩm nung ở 1600°C; b. Sản phẩm nung ở 1750°C.
1, 3. Sản phẩm 20% crômít; 2, 4. Sản phẩm 30% crômít.



Hình 9. Quan hệ cường độ nén σ_n và hàm lượng % crômít và spinel

- 1; 2 – Gạch manhêđi – crôm
- 3 – Gạch manhêđi spinel
- 1 – Nung ở 1600°C
- 2; 3 – Nung ở 1750°C



Hình 10. Quan hệ giữa cường độ kéo σ_k (1) và uốn σ_u (2) với cường độ chịu nén σ_n

Qua hình 8 ta thấy cường độ cơ học của gạch tăng theo nhiệt độ đến 1000 – 1200°C sau đó sẽ giảm dần. Tuy nhiên, tổng thể chúng ta thấy rằng loại chứa 20% crômit và nung ở 1750°C có cường độ cao hơn loại nung ở 1600°C cả về chịu nén và uốn so với loại chứa 30% crômit. Cường độ uốn của gạch manhêdi – crôm ở 1500°C dao động 6 – 24 kg/cm² và 1700°C – 2 – 10 kg/cm².

Cường độ nén của gạch manhêdi – crôm còn phụ thuộc vào nhiệt độ nung cũng như hàm lượng crômit trong phối liệu (xem hình 9). Quan hệ giữa cường độ nén σ_n với cường độ uốn σ_u và kéo σ_k cho trong hình 10. Tính chất gạch Cr – Mg và Mg – Cr được trình bày trong bảng 9 và 10.

Bảng 9. Tính chất cơ bản của gạch crôm – manhêdi

Tính chất	Loại sản phẩm					
	Gạch crômit liên kết forsterite	Crôm-manhêdi thường	Crômit thường	Manhêdi-crôm bền nhiệt	Manhêdi-crôm (crômit nghiền mịn với manhêdi)	Manhêdi-crôm điện nóng chảy
Cường độ nén, kg/cm ²	300–700	200–400	300–400	425	850	3460
Khối lượng thể tích, g/cm ³	3–3,2	2,85	2,75–2,8	2,9–3,1	3,32	3,65
Độ xốp, %	16–19	23,3	20–23,2	18–22	10	5
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C						
Bắt đầu	1570–1680	1450–1520	1490–1550	1550–1600	1630	>1800
Kết thúc	1600–1690	1480–1550	1500–1550	–	1700	–
Độ bền nhiệt, lần (nguội bằng nước)	9–20 (không khí)	7–8	54	>2,5	>2,5	–
Thành phần hoá học, %						
SiO ₂	9,1	5,8	4,5	4,5	5	2–3
Al ₂ O ₃	11,1	6,8	3,9	4	5	25–45
Cr ₂ O ₃	31,8	17,2	9,1	15	11,2	20–40
Fe ₂ O ₃	22,8	13,5	11	11	7,2	–
CaO	Vết	1,6	1,7	1,7	2,4	–
MgO	24,5	54,9	69,5	63,5	70,4	18–30
MKN	0,3	0,2	0,3	0,3	–	–

Bảng 10. Tính chất gạch manhêdi – crôm của một số hãng

Chỉ tiêu về tính chất	Kiềm tỉnh Việt nam			Refra technik	Radex	Shina gawa S-DIR8
	Vimag C 80	Vimag C60XT	Vimag C70T			
Khối lượng thể tích, g/cm ³	2,9–3,0	3,05–3,15	2,9–3,0	2,9–3,0	3–3,02	3,05
Độ xốp biểu kiến, %	18–19	17–19	18–20	16–18	<19	16,5
Độ bền nén, kg/cm ²	450	500	400	450	>400	500
Độ chịu lửa, °C	1980	1980	–	1980	–	–
SK	42	42	–	42	–	–
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C	1700	1700	1700	>1700	>1700	>1700
Độ bền sốc nhiệt, lần, 950°C/không khí	80	80	80	100	–	–
Thành phần hoá học, %						
MgO	80–85	58–62	73–78	84–88	82	80
Cr ₂ O ₃	3–5	15–17	8–10	4–6	6,0	9
Al ₂ O ₃	2–4	10–12	5–8	2–4	2,0	–
Fe ₂ O ₃	2–4	6–8	4–6	2–4	7,5	–
CaO	~1,5	~1,4	1,5–2,5	~ 1	1,8	–
SiO ₂	~2,1	~1,9	2,5–3,0	~1	0,6	–

Cả 2 loại gạch này có tính kiềm cao nên sử dụng rất tốt trong các lò nấu thép như lò martin, tại đó gạch phải tiếp xúc với xỉ kiềm. Tuy nhiên lò này bây giờ ít dùng mà phổ biến hơn cả là lò chuyển thổi oxi, song lò này lại không dùng gạch Cr – Mg hay Mg – Cr mà dùng loại manhêdi – cacbon, đolômi – cacbon và các loại gạch khác. Chính vì thế mà sản lượng gạch Cr – Mg và Mg – Cr trên thế giới ngày càng giảm. Gạch Mg – Cr dùng rất tốt cho zôn nung lò quay sản xuất clinke xi măng. Tại đó nó phải chịu tác động cao của tải trọng nhiệt, nhiệt độ, cơ học, dao động nhiệt độ nhiều, tác động hoá học của clinke v.v... tuổi thọ thông thường trong khoảng 6 đến 12 tháng làm việc liên tục. Song gần đây thế giới cũng như ở nước ta, tại khu vực có nhiệt độ cao nhất người ta thay gạch Mg – Cr bằng gạch MgO – spinel, chỉ còn lại zôn chuyển tiếp trên và dưới là còn dùng gạch Mg – Cr mà thôi. Nguyên nhân chủ yếu là tại zôn nung nhiệt độ cao gạch manhêdi – crôm (kể cả crôm – manhêdi) tương tác với hơi kiềm (K₂O, Na₂O) từ ngọn lửa thẩm thấu vào gạch để tạo ra crômát kiềm. Sau khi thay gạch, các mảnh gạch phế được loại bỏ. Dưới tác dụng của mưa, crômát kiềm và hợp chất chứa Cr₂O₃

khác sẽ tan ra và thẩm thấu vào nguồn nước gây ô nhiễm nguồn nước bởi ion kim loại nặng là Cr^{3+} . Chính vì vậy xu thế hiện nay là hạn chế sử dụng gạch chứa Cr_2O_3 , mà phát triển gạch không chứa Cr_2O_3 , như manhêdi – spinel để thay thế loại gạch manhêdi – crôm hay crôm – manhêdi.

IV. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CRÔM – MANHÊDI VÀ MANHÊDI – CRÔM KHÔNG NUNG

Khi nung sản phẩm Mg – Cr và Cr – Mg, độ co ngót sản phẩm không lớn lắm, vì vậy người ta có thể sản xuất loại vật liệu chịu lửa không nung. Để sản xuất sản phẩm này phải dùng loại manhêdi kết khối tốt nhằm đảm bảo biến đổi thể tích sản phẩm nhỏ khi làm việc ở nhiệt độ cao, có cường độ xây dựng, có độ bền sốc nhiệt và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2 đạt yêu cầu.

1. Chuẩn bị phối liệu

Thành phần phối liệu đối với gạch crôm – manhêdi có thể như sau: $40 \pm 5\%$ manhêdi kết khối và $60 \pm 5\%$ crômit hoặc 40% mảnh gạch manhêdi, 30% crômit, 30% mảnh gạch Mg – Cr. Manhêdi kết khối dùng loại hạt $< 3 \text{ mm}$ hoặc $< 2 \text{ mm}$, crômit dùng loại hạt $< 3 \text{ mm}$, $< 4 \text{ mm}$ và $3 - 1 \text{ mm}$.

Thành phần phối liệu đối với gạch manhêdi – crôm có thể như sau: $70 - 80\%$ manhêdi kết khối và $20 - 30\%$ crômit. Manhêdi kết khối có thành phần hạt $3 - 0 \text{ mm}$ và $< 0,09 \text{ mm}$ hoặc $2,0 - 0,5 \text{ mm}$ và $< 0,09 \text{ mm}$ hoặc $< 2 \text{ mm}$ và $< 0,09 \text{ mm}$

Crômit có thành phần hạt $3 - 0,5 \text{ mm}$ hoặc $3 - 0,5$ và $< 2 \text{ mm}$ hoặc $3,2 - 0,8 \text{ mm}$. Việc lựa chọn thành phần hạt cho từng trường hợp cụ thể đối với nguyên liệu sử dụng cần phải thử nghiệm chúng vì chúng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố.

Mặt khác, việc sử dụng manhêdi kết khối với chất lượng khác nhau cũng ảnh hưởng đến độ co sản phẩm sau khi nung ở nhiệt độ cao và độ ổn định thể tích ở nhiệt độ 1750°C . Manhêdi kết khối thường thì độ co sản phẩm sau nung khá cao và cao hơn hẳn loại đã được nung “chết” ở 1750°C . Mặt khác, độ ổn định thể tích của gạch thể hiện ở độ co phụ tại 1750°C trong 10 giờ cũng cao hơn.

Như vậy, rõ ràng chất lượng của manhêdi kết khối có ảnh hưởng lớn đến mức độ biến đổi thể tích của gạch cũng như độ ổn định thể tích ở nhiệt độ cao. Điều đó giải thích tại sao khi sản xuất sản phẩm không nung phải dùng loại manhêdi kết khối tốt để ổn định chất lượng sản phẩm.

Chất liên kết sử dụng trong phối liệu có nhiều dạng tùy thuộc vào điều kiện sản xuất cũng như yêu cầu của sản phẩm. Do phối liệu trên đều thuộc loại gây không dẻo nên việc sử dụng chất liên kết là bắt buộc. Có thể sử dụng những chất liên kết sau: CLS, xi măng manhêdi, polyphosphat natri.

Các phụ gia này đưa vào phối liệu kèm theo phụ gia hoạt động bề mặt khi trộn và làm ẩm phối liệu tại máy trộn và chuẩn bị phối liệu.

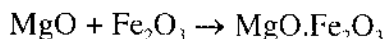
2. Tạo hình

Sản phẩm được tạo hình bởi các máy ép khác nhau song phổ biến hơn cả là máy ép thủy lực. Thông thường áp lực tạo hình phải đảm bảo 800 – 1000 kg/cm² hoặc hơn nhằm đảm bảo viên mộc sau khi tạo hình có mật độ cao, cường độ cơ học cao.

Để tăng cường tính chất cơ học của sản phẩm sau khi tạo hình cũng như sau khi sấy, người ta có thể ép gạch trên tôn thép có gai dày 1 – 2 mm. Các gai thép tạo cho gạch liên kết vững chắc để tháo khuôn dễ dàng cũng như để xếp sản phẩm trên goòng sấy.

Trong trường hợp cường độ gạch mộc đảm bảo cao thì sau khi sấy lá tôn được dán vào một mặt gạch bằng keo hữu cơ.

Việc sử dụng tôn thép cho gạch Cr – Mg cũng như Mg – Cr và manhêdi không gây hại cho sản phẩm. Trong thực tế người ta xây các gạch manhêdi trong lò không dùng đến vữa xây mà có thể chèn bằng tôn thép 1 – 2 mm và gọi là xây khô. Nguyên nhân sử dụng tôn thép ngoài việc tăng cường độ gạch mộc mà ở nhiệt độ cao chúng lại là chất hàn chặt gạch thành một khối. Khi nhiệt độ cao sắt bị oxi hoá thành Fe₂O₃ và nó tác dụng với MgO theo phản ứng:



MgO·Fe₂O₃ phân huỷ ở 1750°C nghĩa là có độ chịu lửa cao. Nhờ vậy hợp chất này gắn các gạch chịu lửa thành một khối vững chắc. Chính vì thế mà một số gạch nung cũng được dán lá tôn thép vào một mặt sản phẩm.

3. Tính chất của gạch chịu lửa Mg – Cr không nung

Gạch chịu lửa Mg – Cr cũng như Cr – Mg không nung có những tính chất cơ bản gần như gạch đã nung. Chúng ta có thể tham khảo tính chất của loại Cr – Mg không nung để xây vòm lò luyện kim cho trong bảng 11.

Bảng 11. So sánh nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² của sản phẩm Crôm - Manhêdi nung và không nung.

Loại sản phẩm	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng trước và sau khi nung, °C					
	Bắt đầu		4%		40%	
	Trước khi nung	Sau khi nung	Trước khi nung	Sau khi nung	Trước khi nung	Sau khi nung
Sản phẩm không nung	1427	1500	1517	1520	1527	1520
Sản phẩm nung	1530	1510	1595	1510	1595	1510

Qua bảng 11 trên chúng ta thấy rằng những loại gạch này cũng thoả mãn những yêu cầu của lò làm việc ở nhiệt độ cao. Nếu so sánh với gạch nung thì chúng ta thấy rằng loại vật liệu không nung sẽ có nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng thấp hơn so với gạch đã nung. Song, sau khi đã làm việc hay đã nung thì tính chất nhiệt của chúng cũng tương đương với gạch đã nung.

Chính vì vậy mà phải tìm biện pháp giảm độ co khi nung của những sản phẩm này nhằm tăng tính ổn định của chúng ở nhiệt độ cao.

4. Ứng dụng gạch Cr – Mg không nung

Gạch crôm – manhêdi không nung dùng rất tốt trong các lò luyện kim như vòm lò martin (lò bằng) nấu thép, độ bền của nó không thua kém so với loại gạch nung mà giá thành tương đối rẻ hơn nhiều so với loại nung.

Nếu so sánh với gạch silic (đinat) lót vòm lò martin thì tuổi thọ Cr – Mg dài gấp 2 – 3 lần trong cùng điều kiện làm việc.

Gạch Cr – Mg hay Mg – Cr không nung cũng dùng tốt cho lò nung clinke xi măng. Nước ta đã một thời đã sử dụng gạch không nung nhập từ Tiệp Khắc cũ để xây tại vòm nung lò quay tại Công ty Xi măng Hải Phòng trước thập niên 70. Ngày nay, các lò quay ở nước ta đều có năng suất 3000

đến 5800 tấn clinke/ngày và của thế giới có thể đạt đến 12000 tấn clinke/ngày nên chất lượng của gạch chịu lửa lót zôn nung có yêu cầu rất cao. Chính vì vậy gạch Cr – Mg hay Mg – Cr không nung không thể đáp ứng được yêu cầu đó. Nhờ chất lượng của gạch rất cao nên tiêu tốn gạch chịu lửa cho 1 tấn xi măng hạ xuống còn 0,5 kG (nước ta 0,8 kG/tấn). Mặt khác khi tuổi thọ của gạch chịu lửa càng dài thì thời gian ngừng lò trong 1 năm càng giảm, sản lượng xi măng càng tăng. Kết hợp điều kiện kinh tế và kỹ thuật, gạch chịu lửa Cr – Mg hay Mg – Cr không nung chỉ có thể dùng cho lò quay nhỏ nung clinke xi măng mà thôi.

Tương tự như vật liệu không nung, phối liệu để sản xuất gạch không nung có thể dùng đầm trực tiếp vào đáy lò hoặc tạo tường lò. Khi dùng ở nhiệt độ cao, dưới tác dụng của nhiệt sản phẩm sẽ được kết khối và rắn chắc lại. Cũng có thể đầm sẵn trong vỏ tôn thép và gia nhiệt, khi cần thiết có thể đưa vào sử dụng như những gạch không nung có lót tấm tôn thép. Việc sử dụng chúng tại những vị trí cụ thể nào đó của lò cũng cần nghiên cứu cho phù hợp với điều kiện sử dụng thực tế.

CHƯƠNG X

VẬT LIỆU CHỊU LỬA FORSTERIT

Forsterit là loại sản phẩm chủ yếu chứa khoáng forsterite ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) đến 85% và magnesioferrite ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) đến 15%. Còn các khoáng khác là những tạp chất với một lượng nhỏ và ảnh hưởng không nhiều lắm đến tính chất của chúng.

Forsterite sản xuất từ quặng olivine, serpentine, dunite, talc và phụ gia manhêdi kết khối hay manhêdi badic. Manhêdi sẽ liên kết SiO_2 dư thành forsterite và R_2O_3 thành spinel. Hàm lượng MgO trong forsterite dao động trong khoảng 35 – 55% và tỷ lệ giữa MgO và SiO_2 khoảng 0,94 – 1,33%.

I. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu để sản xuất forsterite là các khoáng chứa silicat manhêdi. Các nguyên liệu này là olivine ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ + tạp chất), serpentine ($3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + tạp chất), dunite là olivine đang trong giai đoạn serpentine hoá chứa khoảng 45 – 60% olivine và 40 – 55% serpentine và talc ($3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + tạp chất).

Các tạp chất lẫn trong những quặng này là NiO, CaO, MnO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , v.v. Đặc biệt có hại là CaO và Al_2O_3 . Oxit canxi sẽ tạo ra khoáng không chịu lửa là monticellite ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), còn Al_2O_3 sẽ tạo ra chất dễ nóng chảy là cordierite ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si}_5\text{O}_{18})$).

Để đánh giá chất lượng nguyên liệu người ta dùng modul silicat – manhêdi $\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ và modul sắt – manhêdi $\frac{\text{MgO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ với tổn thất khi nung.

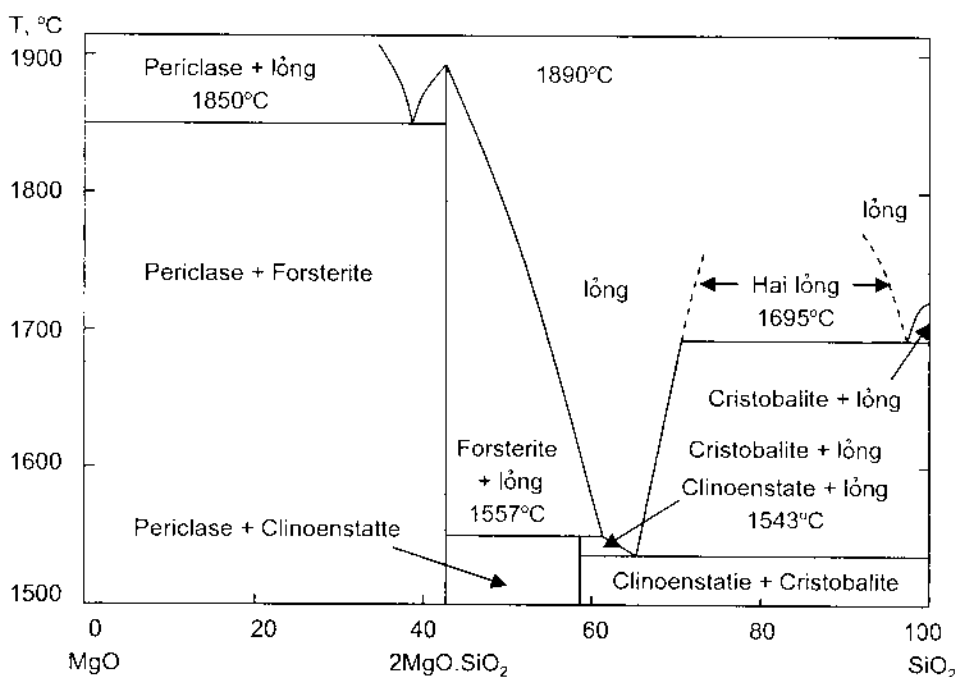
Giá trị của các modul trong quặng cho trong bảng 1.

Bảng 1. Giá trị modul của các quặng

Modul	Tên quặng				
	Forsterite	Olivine	Dunite	Serpentine	Talc
$\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2}$	1,34	1,24	1,2	1,00	0,5
$\frac{\text{MgO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	–	3,5	4,3	4,4	106

Giá trị các modul càng lớn chất lượng càng cao vì như vậy lượng phụ gia MgO cần ít. Mất khi nung càng nhiều sản phẩm càng dễ có độ xốp lớn và dễ gây nên phế phẩm, do đó phải tiến hành nung sơ bộ nguyên liệu.

Khác với nguyên liệu magnesite, các nguyên liệu silicat manhêdi để sản xuất forsterite phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên, trữ lượng rất lớn. Như ở nước ta có mỏ serpentine, dunite rất lớn tại Thanh Hoá, mỏ talc, steatite ở Phú Thọ trữ lượng khá cao.



Hình 1. Giản đồ pha hệ MgO – SiO₂

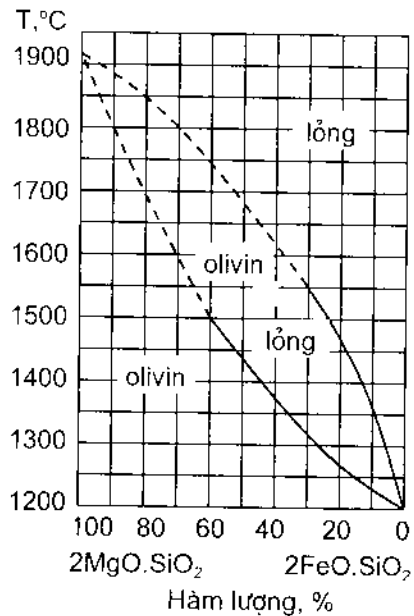
Xét biểu đồ trạng thái giữa hai cấu tử SiO_2 và MgO (hình 1), chúng ta thấy có hai khoáng silicat khan tạo ra là orthosilicat manhê và metasilicat manhê. Orthosilicat manhê hay còn gọi là forsterite ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) chịu lửa cao còn metasilicat manhê hay clinoenstatite ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) là khoáng không chịu lửa. Chúng ta sẽ khảo sát các khoáng và quặng dùng để sản xuất gạch forsterite.

1. Forsterite

Forsterite có thành phần lý thuyết $\text{MgO} - 57,2\%$ và $\text{SiO}_2 - 42,8\%$. Chúng kết tinh ở hệ trục thoi, khối lượng riêng gần bằng $3,2\text{g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy 1890°C . Tuy nhiên, trong thiên nhiên không khi nào gặp khoáng forsterite tinh khiết, mà giữa orthosilicat manhê với orthosilicat sắt $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fayalite) tạo thành một dung dịch rắn, dung dịch rắn này gọi là quặng olivine có thành phần phản ứng với công thức $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Nhiệt độ nóng chảy của fayalite thấp và chỉ bằng 1205°C , vì thế nếu tăng hàm lượng FeO thì nhiệt độ nóng chảy của olivine sẽ hạ thấp (hình 2). Tuy nhiên, olivine có chứa tới 10 – 15% FeO vẫn là nguyên liệu tốt để sản xuất gạch chịu lửa.

Olivine trong không khí bị phong hóa thành silicat manhê ngậm nước tức là serpentine, brucite và MgCO_3 . Nếu Mg(OH)_2 và MgCO_3 không giữ lại ở trong quặng thì quặng đó trở nên nghèo MgO và do đó độ chịu lửa bị giảm.

Olivine ở các địa phương khác nhau cũng gần giống nhau, khối lượng riêng $2,37 - 3,41\text{g/cm}^3$, độ xốp 1,6 – 2,2%, độ chịu lửa $1730 - 1790^\circ\text{C}$. Thành phần hoá học trung bình, %: $\text{SiO}_2 - 37,4$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,23$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 4,6$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6,21$; $\text{FeO} - 7,18$; $\text{MnO} - 0,22$; $\text{NiO} - 0,02$; $\text{MgO} - 47$. Olivine như thế có thể sản xuất các sản phẩm chịu lửa được. Olivine biến đổi thể tích rất ít khi nung vì thế có thể dùng ngay quặng làm phối liệu mà không phải nung sơ bộ.

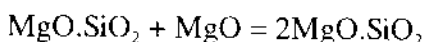


Hình 2. Giản đồ pha hệ $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

2. Metasilicat manhê – $MgO \cdot SiO_2$ ($MgO - 40\%$, $SiO_2 - 60\%$)

Có ba dạng thù hình của $MgO \cdot SiO_2$ đó là: clinoenstatite, protoenstatite và enstatite. Khi nung nóng đến nhiệt độ cao hơn $1145^\circ C$ thực tế chuyển hoá không thuận nghịch từ dạng nọ sang dạng kia. Enstatite kết tinh ở hệ trục thoi, clinoenstatite kết tinh ở hệ đơn tà còn dạng thứ ba là protoenstatite nghiên cứu vẫn còn ít. Do sự chuyển từ protoenstatite sang clinoenstatite thì thể tích biến đổi nhiều nên có chỗ bị phá huỷ.

Metasilicat manhê khi nóng chảy bị phân huỷ và tách ra forsterite. Nó bắt đầu nóng chảy ở $1557^\circ C$ và kết thúc ở $1577^\circ C$. Trong kỹ thuật cần phải có thêm MgO vào để tạo thành forsterite theo phản ứng sau:

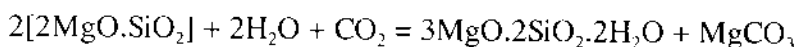


Phản ứng này dễ tiến hành trong pha rắn ở nhiệt độ gần $1450^\circ C$. Giống như forsterite, metasilicat manhê rất hiếm gặp trong thiên nhiên ở dạng nguyên chất. Một phần khá lớn oxit manhê lẫn với sắt tạo thành một dung dịch rắn $(Mg, Fe)O \cdot SiO_2$ cũng như với MnO và CaO . Khoáng chung của các silicat đó tên là pyroxene không thể là nguyên liệu chịu lửa được.

3. Các khoáng silicat manhêđi ngâm nước

a) *Antofilit* – $[Mg_7(OH)_2Si_8O_{12}]$ kết tinh ở dạng hình thoi, có khối lượng riêng $2,85 - 3,2 \text{ g/cm}^3$. Khoáng này thuộc về nhóm amphibol, đôi khi ở dạng sợi (antofilit – amiăng) cách nhiệt, cách âm tốt. Song amphibol là chất gây ung thư phổi cực kỳ nguy hiểm nên đang cấm sử dụng loại vật liệu này.

b) *Serpentine* – $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($MgO - 43\%$, $SiO_2 - 44,1\%$, $H_2O - 12,9\%$) có hai dạng thù hình: dạng antigorit và dạng sợi crisotile $(Mg, Fe)_3H_4Si_2O_9$ (crisotile amiăng). Cả hai khoáng này kết tinh trong hệ đơn tà, khối lượng riêng $2,5 - 2,7 \text{ g/cm}^3$, độ chịu lửa dao động trong khoảng $1550 - 1600^\circ C$. Serpentine thường là sản phẩm phân huỷ của silicat khan:



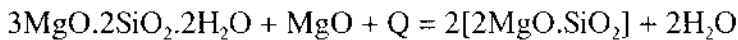
Serpentine sợi (crisotile amiăng) có khả năng cách nhiệt, cách âm, cách điện đặc biệt tốt. Amiăng họ crisotile không gây ung thư nên được phép sử dụng trong một số lĩnh vực nhất định.

Serpentine dạng đá là loại khoáng rất phổ biến, đôi khi tạo ra khoáng nguyên chất không lẫn khoáng tạp nào khác và người ta gọi là serpentinite. Cũng như olivine, dunite, trữ lượng của serpentine rất lớn.

Khi đốt nóng đến 1000°C, serpentine sẽ tạo ra forsterite và metasilicat manhê (nước được trừ bỏ ở 700 – 750°C) theo phản ứng sau:



Thêm MgO vào để chúng liên kết thành forsterite theo phản ứng:



Do mất khi nung của serpentine khá nhiều nên để sản xuất gạch forsterite cần phải nung sơ bộ serpentine.

c) Dunite – Quặng này có giá trị rất lớn vì thành phần hoá học của nó nằm trung gian giữa olivine và serpentine. Nó là loại nguyên liệu cao lửa (độ chịu lửa > 1700°C) nhưng dunite có ngậm nước do chứa serpentine, lượng nước này đến 13%. Tuy nhiên, nó là nguyên liệu để sản xuất forsterite rất tốt.

d) Talc – $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MgO – 31,7%, SiO₂ – 65,5%, H₂O – 4,8%).

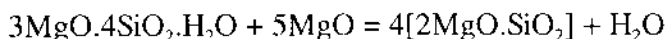
Khoáng của talc kết tinh trong hệ đơn tà, độ rắn 1 – 1,5, khối lượng riêng 2,7 – 2,8 g/cm³, độ chịu lửa của talc tinh khiết 1500 - 1550°C. Talc đặc gọi là steatite, đó là đá mỡ hay hoạt thạch. Một số magnesite lẫn trong thành phần của talc gọi là talc magnesite làm tăng độ chịu lửa của chúng. Thành phần hoá học của một vài loại silicat manhê cho trong bảng 2.

Khi nung nóng talc đến 900°C, talc sẽ phân huỷ theo phản ứng:



Khi đó SiO₂ tách ra ở trạng thái vô định hình. Ở 1100°C nó chuyển một phần sang cristobalite kèm theo giãn nở. Cristobalite có khối lượng riêng nhỏ và nó sẽ bù trừ sức co khi nung talc. Vì thế thể tích quặng talc khi nung thực tế ổn định. Nhờ tính ổn định thể tích và độ mềm của nó cho phép ta có thể sử dụng quặng talc cưa thành những viên gạch xây lò, buồng đốt nhiên liệu khí.

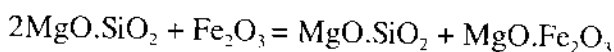
Talc không bị phân huỷ bằng axit (trừ HF), nó có thể được sử dụng làm vật liệu chịu lửa forsterite (đặc biệt loại talc magnesite) theo phản ứng:



Bảng 2. Thành phần nguyên liệu silicat manhêdi

Nguyên liệu	Mật độ biểu kiến g/cm ³	Độ chịu lửa °C	Thành phần hoá học							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MKN
Olivine Nga	3,4	1770	38,3	0,2	0,4	6,1	7,1	1	46,8	0,1
Olivine Nhật	-	-	39,34	0,67	-	-	5,65	-	50,71	3,19
Olivine Nhật	-	-	41,14	2,62	-	3,52	4,46	-	46,62	0,85
Olivine Đan Mach	-	-	41,81	0,22	-	0,25	5,83	-	50,31	0,49
Olivine Mỹ	-	-	40,46	0,25	-	-	9,05	-	47,81	1,11
Serpentine Nhật	-	-	33,75	0,88	-	8,65	-	-	41,30	14,1 0
Serpentine Việt Nam	-	-	38,07	3,02	-	6,58	-	0,25	34,40	14,7 1
Talc Việt Nam	-	-	61,8	1,30	-	0,2	-	0,1	31,0	-
Dunite Nga	2,8	1810	34,5	0,3	0,6	4,2	4,3	0,2	42,9	13,0
Talc Magnesite	3,0	1530	30,5	1,4	-	8,2	-	0,9	32,6	26,4

Tạp chất có hại là Al₂O₃ và CaO vì chúng hạ thấp độ chịu lửa của sản phẩm. Oxit sắt mặc dù xúc tiến quá trình kết khối của gạch forsterite nhưng hạ thấp độ chịu lửa của chúng. FeO có trong nguyên liệu silicat manhê sẽ bị oxi hoá ở nhiệt độ 500 – 600°C. Ở nhiệt độ cao hơn nó sẽ phản ứng với forsterite để tạo ra metasilicat manhê và magnesioferrite theo phản ứng sau:



Sự oxi hoá sắt sẽ làm mùn sản phẩm đồng thời lại tiêu tốn MgO để biến thành 2MgO.SiO₂ cho nên phải hạn chế oxit sắt trong nguyên liệu.

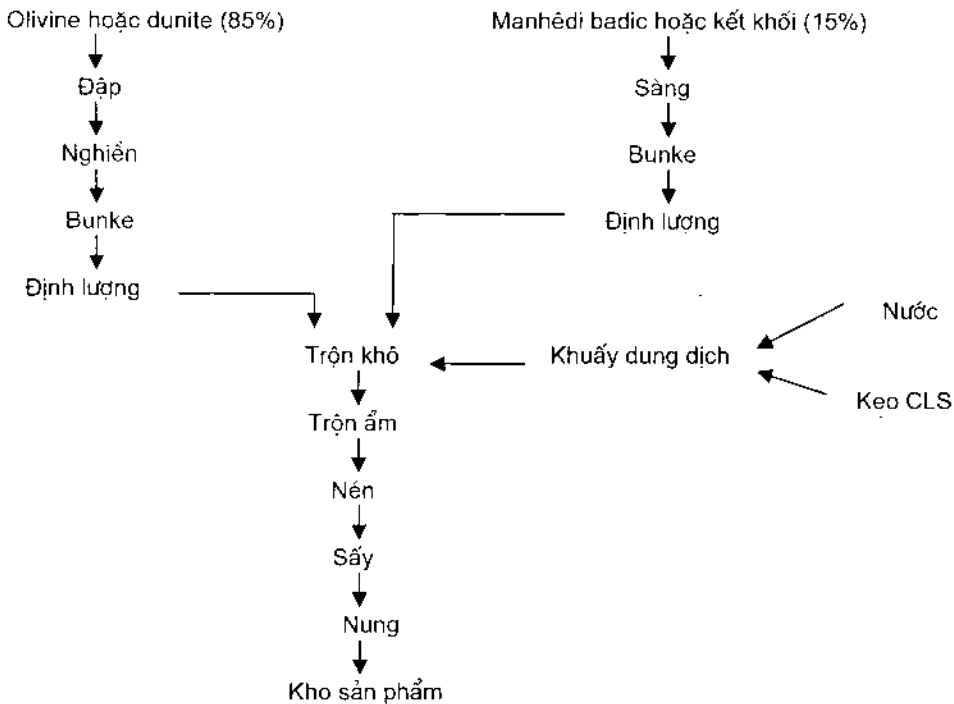
Các nguyên liệu này cần phải có $Al_2O_3 < 2,3\%$, $FeO + Fe_2O_3 < 6\%$ đối với sản phẩm loại 1 và nhỏ hơn 12 – 15% đối với sản phẩm loại 2, $CaO < 1,5 - 2\%$, $MgO > 37\%$ đối với serpentine và không nhỏ hơn 25% đối với talc.

Trong quá trình khử nước hoá học của silicat manhê ngậm nước đều dẫn tới tăng độ xốp của sản phẩm. Tuy nhiên, khi nung ở nhiệt độ thật cao, độ xốp của chúng giảm không quá 10 - 15%.

II. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ

1. Loại sản phẩm thường

Để sản xuất sản phẩm forsterite người ta dùng quặng chứa silicat manhê trên, tùy theo nguyên liệu dùng có thể có các phương pháp sản xuất khác nhau như trong hình 3 và 4.



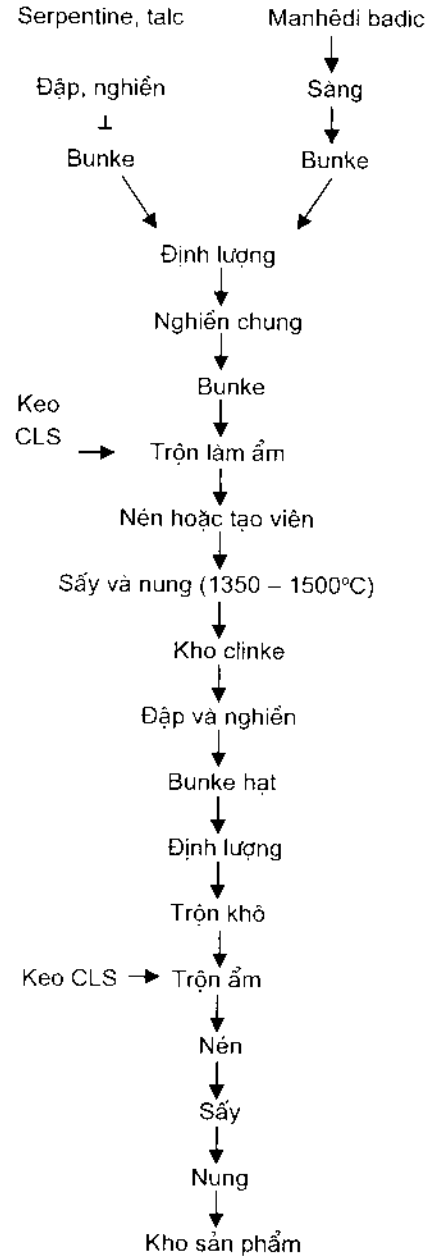
Hình 3. Sơ đồ sản xuất gạch forsterite từ quặng olivine và dunite

Olivine do không ngậm nước, độ xốp nhỏ, chịu lửa cao nên chỉ cần đập nghiền đến kích thước hạt quy định. Để tăng chất lượng sản phẩm đôi khi người ta cũng cho thêm một ít manhêdi kết khối với một lượng gần 20%.

Dunite tốt nhất phải nung sơ bộ ở 1450°C. Dunite sau khi nung đem nghiền nhỏ đến kích thước hạt quy định. Còn trong trường hợp chứa ít hydro silicat manhêdi thì dùng nó cũng giống như olivine. Lượng manhêdi kết khối cho vào phối liệu khoảng 20 – 50% tùy theo tính chất của từng nguyên liệu.

Serpentine do chứa nhiều nước, khi nung dễ tăng độ xốp khó kết khối cho nên phải đóng thành viên với manhêdi kết khối rồi nung sơ bộ ở 1400–1500°C sau đó đem nghiền ra rồi tiếp tục sản xuất như các nguyên liệu khác.

Talc chứa nhiều nước nên sử dụng nó tương tự như serpentine và tiêu tốn nhiều MgO hơn. Lượng MgO nhỏ nhất cho vào phối liệu cần đảm bảo tất cả SiO₂ biến thành 2MgO.SiO₂, và sắt thành magnesioferrite. Nếu dư oxit manhê thì chất lượng sản phẩm càng cao, tính chất càng tốt. Lượng manhêdi dư đó cần vượt quá 2 – 3% theo tính toán. Nếu trong sản phẩm có 1 – 2%



Hình 4. Sơ đồ sản xuất gạch chịu lửa forsterite từ serpentine và talc

TiO₂, lượng periclase dư trong khoảng 5 – 7%, sản phẩm như thế sẽ có độ bền sốc nhiệt cao, bền cao đối với clinke ximăng pooc-lăng, mật độ sản phẩm lớn. Để xúc tiến phản ứng tạo thành các sản phẩm chịu lửa, manhêdi cho vào phối liệu cần phải nghiền thật mịn để đảm bảo tăng tốc độ và bề mặt phản ứng. Thành phần hạt để sản xuất gạch chịu lửa forsterite cần phải như sau: hạt 0,5 – 2mm – 50%, hạt 0,09 – 2mm – 10 – 15%, hạt < 0,09 – 35 – 40%. Hạt nhỏ hơn nữa thì nén kém, hạt lớn hơn nữa lại khó kết khối. Để quá trình kết khối tiến hành dễ dàng hơn nữa nguyên liệu silicat manhê và manhêdi kết khối nên nghiền chung trong máy nghiền bi.

Độ ẩm phối liệu của sản phẩm forsterite dao động trong khoảng 3 – 4%. Để tăng khả năng kết dính cũng như cường độ của viên mộc, người ta cho thêm một ít keo CLS với một lượng 0,5 - 1% khối lượng khô. Để trộn phối liệu có thể dùng các máy trộn khác nhau, tốt nhất là dùng máy trộn quả lăn. Sản phẩm forsterite khó nén hơn sản phẩm manhêdi vì hệ số nén của các khoáng trong phối liệu forsterite cao hơn so với periclase. Hiện nay gạch forsterit thường được nén trong máy ép vít, thủy lực. Áp lực nén tốt nhất nằm trong khoảng 800 – 1000 kg/cm² còn thường ở 500 – 600 kg/cm². Khối lượng thể tích của viên mộc khoảng 2,55 – 2,60g/cm³.

Sấy gạch forsterit không đòi hỏi chế độ đặc biệt nào, nó có thể sấy rất tốt trong lò sấy tuynen đến độ ẩm còn lại ~ 0,5% trong thời gian 20 – 24 giờ. Viên mộc sau khi sấy có cường độ nén cao hơn 100 kg/cm².

Nung sản phẩm forsterit cũng gần giống như nung sản phẩm manhêdi. Mặc dù phản ứng tạo thành forsterite kết thúc ở 1450 – 1500°C nhưng nhiệt độ nung cực đại để sản phẩm kết khối tốt cần phải nung cao hơn 1600 – 1650°C đối với olivine, serpentine, talc và hơn 1700°C đối với dunite. Bình thường không được nhỏ hơn 1600 – 1650°C. Đối với forsterit để làm gạch đệm trong buồng hồi nhiệt thì chỉ nung ở nhiệt độ 1500°C. Gạch forsterit, đặc biệt loại sản xuất từ olivine và dunite rất bền vững đối với ngọn lửa mãnh liệt đập vào so với gạch manhêdi và crôm – manhêdi.

Thành phần pha chủ yếu trong gạch là forsterite 70%, magnesioferrite 10%, monticellite 5% và các loại spinel, periclase mỗi thứ đều trên 2%.

Tính chất các sản phẩm forsterit điển hình cho trong bảng 3 và tính chất các sản phẩm forsterit sản xuất từ nguyên liệu khác nhau bằng những phương pháp khác nhau cho trong bảng 4. Tính chất đặc biệt của sản phẩm

forsterit là nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao. Độ bền xỉ của sản phẩm thay đổi nhiều tùy theo thành phần của xỉ. Có thể nói rằng nó bền đối với xỉ sắt cao hơn so với xỉ lò martin, clinke xi măng, vôi. Nhưng đối với vật liệu chịu lửa alumosilicat nó chịu đựng kém.

Bảng 3. Tính chất các loại gạch forsterit điển hình

Tính chất		Nước sản xuất				
		Nhật	Nhật	Nhật	Đức	Mỹ
Thành phần hoá học, % khối lượng	SiO ₂	28,80	33,14	21,03	17,23	31,17
	Al ₂ O ₃	1,68	2,45	14,05	2,01	1,1
	Fe ₂ O ₃	7,97	7,12	8,92	13,12	6,4
	Cr ₂ O ₃	0,20	–	12,41	–	0,1
	CaO	2,12	1,14	0,08	–	2,8
	MgO	58,45	55,7	43,66	66,25	57,2
	Tổng	99,22	99,84	100,15	98,61	99,3
Độ chịu lửa, còn SK số:		38	37	35	38	38
Mật độ, g/cm ³		–	3,30	3,59	–	–
Khối lượng thể tích, g/cm ³		2,32	2,29	2,88	2,10	2,50
Độ xốp biểu kiến, %		26,7	30,2	–	37,7	24 – 28
Hệ số giãn nở nhiệt, °C ⁻¹		–	–	8,3 · 10 ⁻⁶	–	10,7 · 10 ⁻⁶
Cường độ nén nguội, MPa		21,2	32,5	87,0	32,7	14,0
Nhiệt độ bất biến dạng dưới tải trọng						
Bắt đầu, °C		1316	1495	1650	1560	–
Phá huỷ, °C		1630	1640	1680	–	–
Cường độ chống nứt vỡ, %		–	–	1,2 *	–	0–5 **

* Độ giảm cường độ nén sau hai lần làm nguội từ 950°C xuống nhiệt độ không khí.

** Thử cường độ chống nứt vỡ mẫu dạng tấm theo tiêu chuẩn ASTM.

Bảng 4. Tính chất các sản phẩm fosterit từ nguyên liệu khác nhau

Tính chất	Loại vật liệu — từ nguyên liệu							
	Sản phẩm (95% olivine + 15% manhêđi kết khối)	Sản phẩm (85% olivine + 15% manhêđi kết khối) không nung	Sản phẩm (88% dunite + 12% manhêđi badic)	Sản phẩm (88% dunite + 12% manhêđi badic) đồng rắn bằng MgCl ₂ không nung	Sản phẩm (70% serpentine + 25% kết khối + 5% manhêđi badic)	Sản phẩm dunite nóng chảy	Sản phẩm (talc — manhêđi + 20% manhêđi kết khối) nung	Sản phẩm — Talc — manhêđi cắt từ quặng
Độ co dài, %	1,4	1,8	0,9	—	0,4	—	1,4	—
Cường độ nén, kg/cm ²	—	250–650	270	360–450	500–600	470	600	238
Khối lượng thể tích, g/cm ³	2,6	2,85	2,4–2,5	2,5	2,46	3,03	2,58	2,87
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2KG/cm ²	1590	1670	1610–1620	1580–1620	1590	1800	1650	1350
Phá huỷ	1590	1680	1640–1720	1630–1700	1620	1800	—	1500
Độ bền sốc nhiệt, lần (làm nguội bằng KK)	—	36	7 **	—	3 **	—	5	5
Thành phần hoá học, %	38,4	33,2	37,2	21,2	31,9	41,3	31,9	29,8–33,4
SiO ₂	0,7	1,4	1,6	1,9	1,8	1,5	2,1	0,6–2,7
Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃	14*	13,6	7,8	7,5	6,7	5,5	11,1	4,4–3,7
Fe ₂ O ₃	1,0	1,4	0,2	0,4	1,1	0,2	1,4	đến 0,3
CaO	47,0	50,2	52,6	52,0	59,3	51,5	53,2	34,8–36,9
MgO	0	0,5	0,2	7,6	0,1	—	0,3	22–26

Chú thích:

– * ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$)

– Độ chịu lửa 1790 – 1850°C

– Hệ số giãn nở nhiệt của gạch forsterite gần 11 – 10 $^6/^\circ\text{C}$

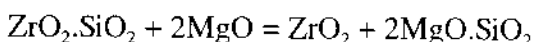
– Độ bền sốc nhiệt xác định với tấm 115 x 65 x 32

(trừ hai trường hợp đã ghi ** dùng gạch tiêu chuẩn)

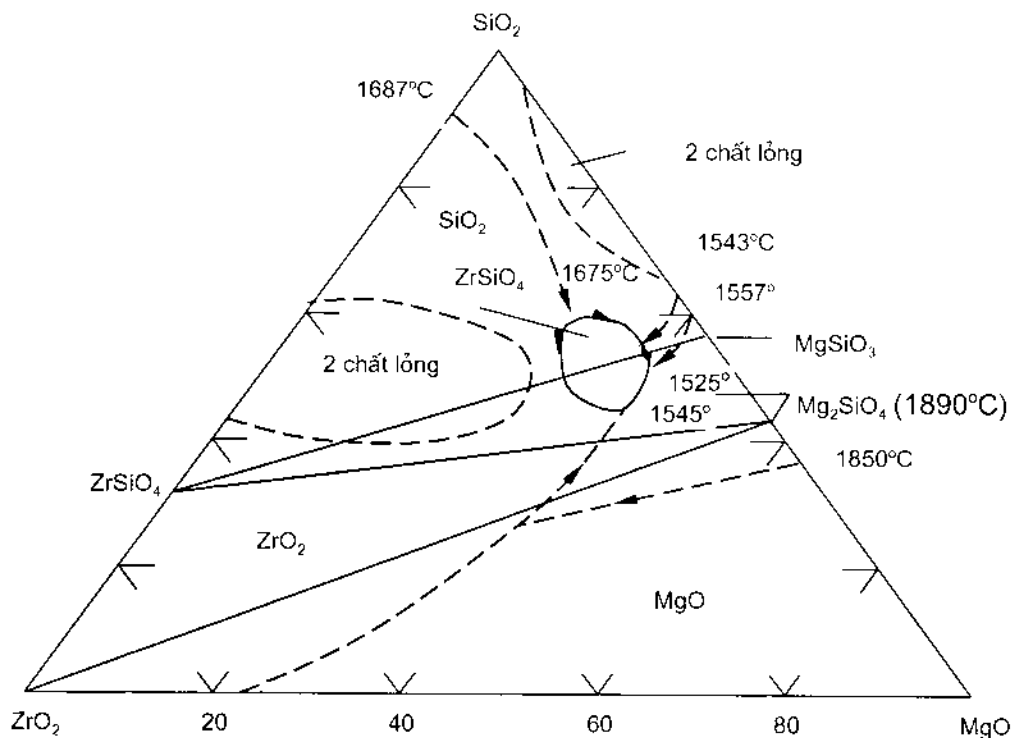
2. Loại sản phẩm đặc biệt

Đối với dunite và olivine có thể sản xuất bằng phương pháp điện nóng chảy rồi đem đúc thành viên. Forsterit nóng chảy này có độ nhớt nhỏ, đúc khuôn tốt. Nhưng khuyết điểm của chất nóng chảy này là độ lớn của tinh thể forsterite tăng lên rất nhanh dẫn tới làm cấu tạo của vật đúc kém đi. Điều này có thể khắc phục bằng cách cho thêm một ít manhêdi vào. Gạch chịu lửa forsterit điện nóng chảy có nhiều tính chất rất giá trị như cho trong bảng 4.

Gần đây đã xuất hiện loại vật liệu chịu lửa forsterit chứa ZrO_2 và Cr_2O_3 . Sản phẩm này được sản xuất theo phương pháp tái kết tinh forsterite trong hỗn hợp $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ và manhêdi trên cơ sở giản đồ ba pha $\text{MgO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ cho trong hình 5, với hàm lượng $\text{MgO} > 60\%$ thì hệ này có ba pha $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, MgO và ZrO_2 . Vì vậy, hỗn hợp phối liệu trên ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra gạch chịu lửa liên kết bởi forsterite tái kết tinh theo phản ứng tổng thể như sau:



Nếu có một ít Cr_2O_3 thâm nhập vào ZrO_2 và pha liên kết $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ thì không những độ kết khối tăng lên mà cũng tăng độ bền chống xỉ và vật liệu khác thấm sâu vào cấu trúc gạch. Tính chất các loại sản phẩm dạng này được trình bày trong bảng 5. Qua bảng này chúng ta thấy rõ vai trò của ZrO_2 đã cải thiện rất nhiều tính chất sản phẩm forsterit. So với gạch forsterit giàu MgO và gạch manhêdi thì độ bền cơ, độ bền chống ăn mòn đã hơn hẳn. Nếu có mặt thêm Cr_2O_3 thì một lần nữa tính chất của sản phẩm forsterit lại được nâng lên. Như vậy, ZrO_2 đã cải thiện thêm tính chất sản phẩm manhêdi đã nêu ở chương trước và lại cải thiện tính chất của sản phẩm forsterite ở chương này.



Hình 5. Giản đồ pha hệ $MgO - ZrO_2 - SiO_2$

Bảng 5. Chất lượng vật liệu chịu lửa liên kết bởi forsterit tái kết tinh

Thành phần, % khối lượng	Forsterite	—	—	—	—	80
	Vật liệu MgO	85	75	72	100	20
	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	15	25	25	—	—
	Cr_2O_3	—	—	3	—	—
Tính chất	Độ xốp biểu kiến, %	13,3	11,2	10,3	15,4	20,3
	Độ hút nước, %	4,3	3,4	3,1	3,4	8,0
	Mật độ biểu kiến, g/cm^3	3,58	3,66	3,67	3,49	3,18
	Khối lượng thể tích, g/cm^3	3,10	3,25	3,29	2,85	2,53
Cường độ nén nguội, MPa		125	130	140	95	55
Cường độ uốn ở nhiệt độ thường, MPa		12,5	13,0	14,0	12,0	8,0
Cường độ uốn tại 1450°C, MPa		6,5	7,0	7,5	3,5	2,5
Kết quả thử độ ăn mòn *	Độ bền ăn mòn xỉ, mm	1,1	1,9	0,8	+ 0,5	3,2
	Độ thấm sâu, mm	1,5	1,0	0,7	15,6	16,5

* Điều kiện thử độ ăn mòn:

– Thép crôm 18; – Lót phía trong lò cảm ứng chân không;

– Nung tại 1600°C trong 120 phút.

3. Sản phẩm không nung

Thực tế khi nung chất lượng sản phẩm thay đổi rất ít ngoài độ xốp cho nên người ta có thể sản xuất được loại gạch chịu lửa forsterit không nung. Để sản xuất sản phẩm không nung này tốt nhất là dùng olivine và dunite. Đối với dunite, để khắc phục hiện tượng tả do khử nước hoá học cũng nên nung sơ bộ.

Vật liệu kết dính có thể dùng: xi măng manhêdi, thủy tinh lỏng, các loại xi măng đặc biệt hoặc chất liên kết hữu cơ, chất liên kết phosphat.

Khuyết điểm cơ bản của sản phẩm này là khó kết khối, cường độ kém ở đoạn nhiệt độ 500 – 1200°C, vì đó là giai đoạn phân huỷ xi măng manhêdi. Trong quá trình dùng ở zôn nhiệt độ này, người ta thấy gạch bị rạn ra.

Có thể sản xuất gạch forsterit không nung từ clinke forsterit ở lò quay ra. Clinker này có độ hút nước 3,4%, khối lượng thể tích 2,79g/cm³, độ chịu lửa 1850°C, thành phần hoá học tính theo phần trăm khối lượng: MgO – 50,2; SiO₂ – 33,2; Fe₂O₃ – 10,8; Al₂O₃ – 2,0; CaO – 2,2; Cr₂O₃ – 0,7; P₂O₅ – 1,1. Trong clinke này chứa 72% forsterite, 13,5% magnesioferrite, 6% monticellite, 2,8% spinel, 2,5% periclase, 2%MgO.P₂O₅. Với clinke này khi sản xuất gạch forsterit không nung cần phải:

– Thành phần hạt tốt nhất 55% hạt 1 – 5 mm và 45% hạt 0,088 mm.

– Chất liên kết tốt nhất là dung dịch CLS với một lượng 4%.

– Áp lực nén gần 1000 kg/cm², tăng quá áp lực này sẽ dẫn tới làm vỡ các hạt, đưa đến hạ độ chịu lửa của chúng.

Gạch forsterit không nung chất lượng cũng khá cao như cho trong bảng 3. Người ta đã thí nghiệm dùng chúng ở đệm buồng hồi nhiệt của lò martin và kết quả tương đối tốt.

III. ỨNG DỤNG CỦA GẠCH FORSTERIT

1. Đệm buồng hồi nhiệt (regenerator)

Hiện nay, gạch chịu lửa forsterit chủ yếu dùng làm đệm buồng hồi nhiệt trong lò martin (khoảng 5 –15 dãy trên cùng) thay thế cho gạch dinat và samôt. Do khả năng chống lại tác dụng của bụi xỉ nóng chảy rất cao nên nó có thể tăng nhiệt độ nung nóng đệm đến 1350 – 1400°C (dinat chỉ tăng đến 1150 – 1200°C) do đó có thể tăng được nhiệt độ trong lò. Từ chỗ tăng được nhiệt độ trong lò (do lợi dụng làm đệm buồng hồi nhiệt của lò martin) cần thấy rõ:

- 1) Đệm trong buồng không khí bền hơn so với đệm nhiên liệu khí.
- 2) Tuổi thọ đạt gần bằng 2 lần tuổi thọ của vòm lò (900 - 1000 mẻ).
- 3) Gạch forsterit dùng trong buồng không khí có cấu tạo zôn.

Có thể giảm độ ăn mòn gạch bằng cách tăng mật độ và giảm độ xốp. Độ bền xỉ của gạch forsterit, đặc biệt loại có ZrO_2 và Cr_2O_3 rất cao nên có thể dùng nó thay thế gạch manhêdi, đặc biệt trong điều kiện tác dụng với xỉ sắt.

2. Sử dụng xây các lò khác

Gạch chịu lửa forsterite cũng có thể dùng xây lò luyện kim màu, lò phản xạ nấu đồng. Nhiều trường hợp gạch dunite không nung dùng rất tốt ở đáy lò đốt, lò nung ở nhiệt độ cao, nhưng không thể xây vòm và tường lò điện nấu thép được.

Một số sản phẩm cắt từ nguyên liệu sống như dunite, olivine có thể dùng trong các lò nung. Đặc biệt việc sử dụng gạch talc – manhêdi (cưa từ quặng) dùng ở zôn nung của lò quay nung clinke xi măng có kết quả tốt.

Để sản xuất gạch forsterit có độ bền sốc nhiệt cao hơn người ta sản xuất gạch manhêdi forsterit có pha thêm phụ gia như ZrO_2 và Cr_2O_3 . Mặc dù gạch forsterit dùng được trong lò quay nung clinke xi măng, song các lò quay hiện đại đòi hỏi chất lượng gạch chịu lửa phải cao nên thực tế trong lò quay này không dùng gạch forsterit mà dùng gạch manhêdi crôm hoặc manhêdi spinel chất lượng cao với tuổi thọ dài hơn.

CHƯƠNG XI

VẬT LIỆU CHỊU LỬA ĐÔLÔMI

Vật liệu chịu lửa đolômi là vật liệu trong đó có khoáng chủ yếu là periclase (MgO), oxit canxi và các hợp chất của chúng với tạp chất có ở trong nguyên liệu ban đầu như $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ và $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ hay $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Sản phẩm đolômi có 2 loại: loại chứa vôi tự do và loại không chứa vôi tự do. Loại đầu tiên là loại không bền nước, loại sau là loại bền nước.

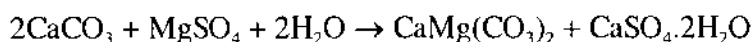
Theo đặc tính của sản phẩm đolômi, người ta chia ra hai loại không định hình (gồm loại không nung và loại nung) và định hình (gạch không nung và nung). Các loại không định hình người ta gọi là đolômi luyện kim.

I. SẢN XUẤT ĐÔLÔMI LUYỆN KIM

Đolômi luyện kim bao gồm hai loại, loại không nung đi từ nguyên liệu, loại nung là loại dùng nguyên liệu nung đến kết khối. Loại nung này cũng là nguyên liệu để sản xuất gạch đolômi.

1. Nguyên liệu

Để sản xuất sản phẩm đolômi nói chung đều dùng nguyên liệu ban đầu là đolômit (dolomite). Đolômit là quặng kép cacbonat manhê và cacbonat canxi, công thức chung của nó là $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Trong thành phần lý thuyết có 30,4% CaO; 27,9% MgO và 47,7% CO_2 . Đolômit được tạo ra thường do sự tác dụng của dung dịch muối manhê trong nước biển với đá vôi theo phản ứng:



Nó cũng có thể nhận được bằng cách thay thế CaCO_3 của đá vôi bằng MgCO_3 , hoặc ăn mòn đá vôi có chứa ít MgCO_3 dẫn tới làm giàu MgCO_3 .

Tạp chất chủ yếu trong đolômit là SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_4 và kiềm (hiếm). Đolômit thường chứa CaCO_3 nhiều hơn so với lý thuyết. Màu sắc của đolômit khác nhau, đa số có màu trắng. Độ rắn của đolômit trong khoảng 3,5 – 4,0, khối lượng riêng khoảng 2,8 – 2,9 g/cm^3 .

Người ta chia đolômit theo cấu trúc của nó như sau: tinh thể nhỏ (M) – có kích thước < 0,1mm, trung bình (C) – kích thước hạt 0,1 – 0,25mm, tinh thể lớn – (L) kích thước hạt lớn hơn 0,25mm.

Theo hàm lượng CaO và MgO tự do sau khi nung, có ba loại:

I – CaO 50 – 60%, MgO \geq 36%

II – CaO 40 – 50%, MgO 32,5 – 36%

III – CaO 25 – 40%, MgO 29 – 32,5%

Theo tổng số các hợp chất dễ nóng chảy tạo ra khi nung ($2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3 +$ dung dịch rắn, $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$), đolômit chia làm ba nhóm dưới đây:

1) 5% đối với nhóm I, II, III

2) 5 – 10% đối với nhóm I, II, III

3) 10 – 15% đối với nhóm I và II, 10 – 20% đối với nhóm III

Độ kết khối của đolômit cho trong bảng 1.

Bảng 1. Nhiệt độ kết khối của đolômit khi nung (độ)

Nhóm	Các nhóm								
	1 (5% chất dễ chảy)			2 (5 – 10% chất dễ chảy)			3 (10 – 15% chất dễ chảy)		
	Lớn	Trung bình	Mịn	Lớn	Trung bình	Mịn	Lớn	Trung bình	Mịn
I	(-) 1700	(-) 1700	(-) 1700	(-) 1700	(+) 1500	-	-	-	-
II	(-) 1700	(±) 1700	(±) 1700	(±) 1700	-	(+) 1500	(±) 1700	-	-
III	-	(±) 1700	-	-	-	(+) 1500	* -	-	(+) 1500

Dấu: (+) kết khối, (-) không kết khối, (±) đạt được ranh giới kết khối

* nhóm 3 – III với 10 – 20% chất dễ chảy

Đolômit dễ kết khối nằm thành tảng, vữa không lớn lắm và thường khai thác trong hầm lò. Đolômit khó kết khối nằm thành vữa lớn cho phép ta khai thác theo phương pháp lộ thiên rẻ tiền được. Đolômit ở nước ta cũng khá nhiều, chất lượng rất tốt, nằm rải rác ở nhiều nơi, trữ lượng nhiều. Tuy nhiên, cần lựa chọn loại đolômit có cấu trúc là tinh thể nhỏ thì tốt hơn. Thành phần hoá học một vài loại đolômit ở nước ta có thể tham khảo trong bảng 2.

Bảng 2. Thành phần hoá học đolômit Việt Nam

Tên địa phương	Thành phần, %								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MKN
Lào Cai	0,0	0,26	0,26	29,29	22,80	–	–	–	46,99
Phú Thọ	0,3	0,31	0,04	30,24	22,40	–	–	–	46,71
Thanh Hoá	1,57	0,59	0,81	29,04	22,20	2,09	0,99	0,0	–

2. Đolômit luyện kim không nung

Đó là loại quặng đolômit được đập nhỏ đến kích thước hạt từ 5 – 20 mm, trong đó hạt nhỏ hơn 5mm không quá 5%. Chủ yếu nó được dùng để rải ở các cửa cho nguyên liệu của lò martin cũng như có thể dùng để sửa chữa tường sau của lò. Yêu cầu kỹ thuật của đolômit luyện kim không nung cho trong bảng 3.

Bảng 3. Yêu cầu kỹ thuật của đolômit luyện kim không nung

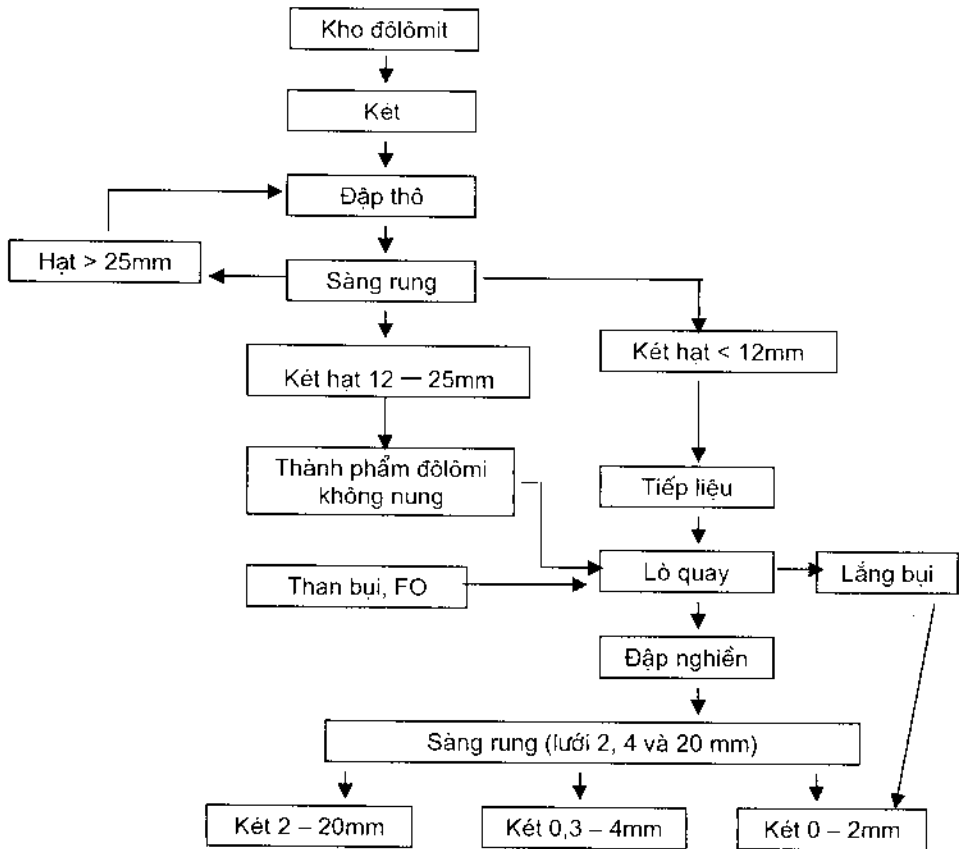
Thành phần, %	Loại	
	I	II
MgO không nhỏ hơn	19	17
SiO ₂ không lớn hơn	3,5	6
Oxit (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄) không lớn hơn	4	3

3. Đolômit luyện kim nung

Đolômit luyện kim được sản xuất bằng cách nung đolômit đến kết khối hoàn toàn, sau đó nghiền nhỏ theo thành phần hạt nhất định.

Đolômit kết khối được sản xuất bằng các phương pháp nung trong lò đứng và tốt nhất là nung trong lò quay vì lò quay đảm bảo chất lượng cao,

đồng đều, tiêu tốn ít nhiên liệu. Cả hai loại lò đều có thể dùng nhiên liệu rắn lỏng và khí, tuy nhiên nhiên liệu rắn làm giảm chất lượng của sản phẩm do xỉ than lẫn vào. Nhiệt độ nung phụ thuộc vào loại đolômit cũng như lượng tạp chất mà dao động trong khoảng 1550 - 1700°C. Sơ đồ sản xuất đolômit luyện kim nung cho trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ sản xuất đolômit không nung và nung của một cơ sở

Từ bảng 1 chúng ta có nhận thấy chỉ có loại đolômit tinh thể mịn là dễ kết khối, càng tinh khiết và tinh thể càng lớn càng khó kết khối. Giá trị nhất trong đolômit luyện kim nung là CaO và MgO vì chúng có độ chịu lửa và bền kiềm rất cao.

Ở nước ta mới có một vài cơ sở sản xuất nhỏ tại Thanh Hoá theo phương pháp lò đứng thủ công. Đolômit nung này đang được dùng cho một

số lò nấu thép, gang của ta. Tại khu gang thép Thái Nguyên đolômi nung kết khối dùng cho lò nấu thép được sản xuất bằng lò đứng cơ khí. Nguyên liệu là đolômit lấy từ Thanh Hoá, Thái Nguyên.

Đolômi nung cần phải đảm bảo kết khối tốt, độ bền xỉ cao, độ hydrat nhỏ, v.v. Đolômi luyện kim để trong không khí sẽ bị hydrat hoá và làm tả sản phẩm. Nếu nung đến kết khối hoàn toàn nó có thể để được trong 2 – 3 tháng trong điều kiện không khí tương đối khô còn ở nước ta không để quá 15 ngày. Nghiên cứu quá trình hydrat hoá đolômi nung người ta thấy rằng cường độ hydrat hoá bằng hơi nước tăng lên đến 2 – 3 lần, tăng nhiệt độ hơi từ 67°C đến 100°C mức độ hydrat hoá tăng ba lần.

Ảnh hưởng đến độ kết khối của các R_2O_3 có thể sắp xếp như sau:



4. Tính chất và ứng dụng đolômi luyện kim

Đolômi sau khi nung đến kết khối, người ta đem nghiền nhỏ theo tiêu chuẩn quy định. Kích thước của hạt đolômi như sau:

- Loại hạt 2 – 20mm: hạt 2mm < 3% hạt 20mm < 5%
- Loại hạt 2 – 12mm: hạt 2mm < 5% hạt 12mm < 12%
- Loại hạt 12 – 20mm: hạt 2mm < 2,5% hạt 20mm < 10%.

Theo yêu cầu, đolômi nung cần phải có thành phần sau: (bảng 4)

Bảng 4. Thành phần hoá học của đolômi luyện kim nung (%)

Các chỉ tiêu	Loại I	Loại II
Hàm lượng MgO không nhỏ hơn	32,5	29
Hàm lượng SiO ₂ không lớn hơn	8,5	11
Hàm lượng Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄ không lớn hơn	8	10
Mất khi nung không lớn hơn	2	2

Đolômi này cần phải nung tốt, lượng nung sống của loại I không quá 3%, loại II không quá 6%. Khối lượng thể tích của đolômi nung loại tốt dao động trong khoảng 2,6–2,7g/cm³ nếu nung trong lò đứng và 2,8–2,9g/cm³ khi nung trong lò quay.

Đôlômi luyện kim dùng để hàn, vá tường, bờ dốc của lò martin và trong lò điện nấu thép. Hệ số tiêu tốn đôlômi khoảng 10 – 20 kg/ tấn thép và nhỏ hơn. Để hàn lớp trên của nền lò martin, đôlômi luyện kim dùng hỗn hợp với manhêdi luyện kim theo tỷ lệ 1:1. Trong đôlômi luyện kim, khi hàm lượng MgO bình thường, giá trị quyết định hơn cả để đảm bảo tính chất cao lửa và cường độ chống tác dụng của xỉ là hàm lượng CaO tự do.

Khi tác dụng đôlômi với xỉ lò martin, đầu tiên vôi tự do tạo với silic thành $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, với R_2O_3 thành $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ và $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ hoặc $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Khi đó tất cả CaO tự do biến mất. Nếu tiếp tục tác dụng nữa thì periclase trong đôlômi bắt đầu phản ứng với xỉ và tạo ra hợp chất dễ nóng chảy như monticellite $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ có điểm nóng chảy 1495°C , merwinite $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($1575 \pm 5^\circ\text{C}$), akermanite $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (1458°C), diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (1391°C) và gạch đôlômi bắt đầu bị phá huỷ nhanh. Như vậy, đôlômi càng nhiều CaO tự do thì sự hoà tan đôlômi trong xỉ càng ít. Vì thế việc sản xuất đôlômi có chứa nhiều CaO có một giá trị thực tế lớn.

II. GẠCH CHỊU LỬA ĐÔLÔMI ỔN ĐỊNH (hay đôlômi bền nước)

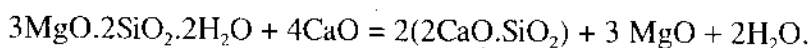
Gạch đôlômi ổn định là loại gạch không chứa vôi tự do. Sản phẩm này chứa chủ yếu là periclase MgO, còn CaO liên kết thành các khoáng $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Do không có CaO tự do, nó trở nên bền trong nước nên đôi khi người ta gọi đôlômi ổn định là đôlômi bền nước.

1. Sản xuất clinke đôlômi ổn định

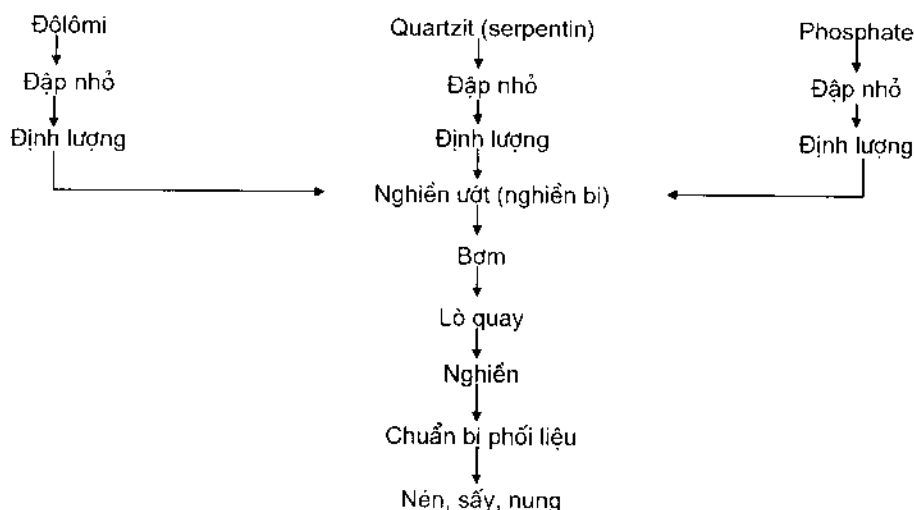
Để sản xuất gạch đôlômi ổn định đầu tiên người ta phải sản xuất clinke đôlômi ổn định bằng cách nung hỗn hợp nghiền mịn của đôlômit với phụ gia chứa SiO_2 để liên kết CaO thành các khoáng silicat canxi. Nguyên liệu chứa SiO_2 có thể là quartzit nhưng tốt hơn cả là dùng serpentine do có thêm MgO và CaO để phản ứng với serpentine hơn.

Bản thân serpentine khi nung nóng ở 600 – 650°C sẽ bị phân huỷ và mất nước hoá học. Do đó chúng rất dễ dàng phản ứng với CaO để tạo silicat theo phản ứng sau:



Ngoài serpentine cũng có thể dùng các khoáng trong họ silicat manhê như talc, steatite. Trong các silicat canxi tạo thành có thể có mặt $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Khoáng này khi làm nguội sẽ chuyển từ dạng $\beta \rightarrow \gamma - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ kèm theo tăng thể tích và làm tả sản phẩm. Để ổn định $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, trong phối liệu phải cung cấp P_2O_5 dưới dạng phosphate (ví dụ apatit) để tạo $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ở nhiệt độ cao. Quặng phosphate này phải chứa P_2O_5 không nhỏ hơn 16% và R_2O_3 không quá 10%.

Nhằm tăng chất lượng gạch đolômi ổn định người ta đã sản xuất gạch đolômi ổn định giàu MgO. Do đó trong phối liệu có thể đưa thêm một ít manhêdit hoặc dùng đolômit giàu MgO. Dây chuyền công nghệ sản xuất clínke đolômi ổn định theo phương pháp ướt cho trong hình 2.



Hình 2. Sơ đồ sản xuất gạch đolômi ổn định (bến nước)

Các hợp chất dễ nóng chảy giữa CaO và Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 cho trong bảng 5.

Bảng 5. Nhiệt độ nóng chảy và thành phần tạp chất tạo ra trong đolômi nung

Tên hợp chất	Thành phần	Nhiệt độ nóng chảy, °C
Oxit canxi CaO	100% CaO	2570
Oxit manhê MgO	100% MgO	2800
Silicate tricanxi 3CaO.SiO ₂	73,7% CaO, 26,3% SiO ₂	Ở 1900°C và ở giữa 1100 – 1200 °C nó phân huỷ thành CaO và 2CaO.SiO ₂ ở trạng thái rắn
Silicate dicanxi 2CaO.SiO ₂	65,2% CaO, 34,8% SiO ₂	2130
Alumoforit tetracaxi 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	46% CaO, 21% Al ₂ O ₃ , 33% Fe ₂ O ₃	1415
Aluminate tricanxi 3CaO.Al ₂ O ₃	62,3% CaO, 37,7% Al ₂ O ₃	1535
Ferrite dicanxi 2CaO.Fe ₂ O ₃	41,3% CaO, 58,7% Fe ₂ O ₃	1436

SiO₂ tạo với CaO thành 2CaO.SiO₂ và 3CaO.SiO₂. Oxit canxi và R₂O₃ tạo hợp chất 2CaO.Fe₂O₃ (hoặc 2CaO.Mn₂O₃) và 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ nếu tỷ lệ mol Al₂O₃/Fe₂O₃ < 1 và tạo ra 3CaO.Al₂O₃ với 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ nếu tỷ lệ mol Al₂O₃/Fe₂O₃ > 1.

Vì vậy sự phụ thuộc giữa lượng oxit (%khối lượng) trong đolômi nung có thể biểu thị bằng công thức bảo hoà sau:

Nếu tỷ lệ mol $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} < 1$ thì

$$KH = \frac{CaO_{\text{tổng}} - CaO_{\text{tự do}} - 0,7Fe_2O_3 - 1,1Al_2O_3 - 1,18P_2O_5}{2,8SiO_2}$$

Nếu tỷ lệ mol $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} > 1$ thì

$$KH = \frac{\text{CaO}_{\text{lớn}} - \text{CaO}_{\text{tự do}} - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,18\text{P}_2\text{O}_5}{2,8\text{SiO}_2}$$

Hệ số KH biểu thị tỷ lệ lượng CaO còn lại sau khi đã liên kết với R_2O_3 , P_2O_5 với lượng CaO lớn nhất để liên kết SiO_2 thành $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

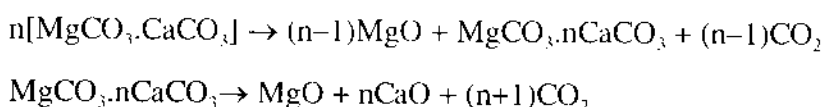
P_2O_5 chỉ tính khi sản xuất clinke đolômi bền nước. P_2O_5 này cho vào ở dạng phosphate.

Trong các công thức trên, lượng oxit đều dùng hàm lượng phần trăm khối lượng của đolômi nung. Nếu $KH \geq 0,67$ thực tế tất cả MgO còn lại ở dạng periclase tự do.

Nếu trong đolômi không có vôi tự do và $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nghĩa là chỉ có mật $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ngoài alumoferrite canxi và periclase thì $KH = 1$. Nếu chỉ có $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CaO tự do và $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ không có) thì $KH = 0,67$.

Hệ số bão hoà là một đặc trưng rất quan trọng của thành phần đolômi. Người ta sử dụng nó để tính thành phần clinke đolômi bền nước.

Khi nung, đầu tiên phối liệu được sấy khô ở nhiệt độ $100 - 150^\circ\text{C}$, sau đó nó tiến hành dehidrat hoá những tạp chất như serpentine và đất sét ... và decacbonat hoá ở nhiệt độ $450 - 1100^\circ\text{C}$ theo phản ứng sau:



Phản ứng đầu tiên hành ở 735°C , phản ứng sau thuận nghịch ở 905°C . Đolômi kết khối thường nung ở nhiệt độ $1500 - 1700^\circ\text{C}$, khi nung các phản ứng chủ yếu tiến hành trong pha rắn. Giữa CaO và Al_2O_3 bắt đầu phản ứng ở $900 - 1100^\circ\text{C}$ và tạo ra $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ rất nhanh. Ở nhiệt độ cao hơn 1200°C từ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ và CaO có thể tạo ra $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ở $900 - 1000^\circ\text{C}$ cũng bắt đầu tạo ra $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ và ở 1300°C hoàn thành việc tạo ra $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Quá trình tạo ra $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ từ silic vô định hình và CaO có chỗ bắt đầu ở $800 - 1000^\circ\text{C}$. Sự liên kết giữa $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ và CaO thành $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bắt đầu ở 1400°C và nhanh ở 1600°C . Sự có mặt chất nóng chảy sẽ làm quá trình tổng hợp $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ tiến hành rất nhanh.

Do cần thiết phải đạt nhiệt độ cao để $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ chuyển thành $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, nên trong sản phẩm nung thể nào cũng có $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Silicat dicanxi này có nhiều dạng thù hình như α , α' , β và γ . Thông thường dạng β tồn tại trong đolômi ở nhiệt độ 850°C . Nếu làm nguội chậm thì nó chuyển từ dạng $\beta \rightarrow \gamma$ ở nhiệt độ 675°C kèm theo tăng thể tích, làm sản phẩm bị tả ra. Vì vậy cần ổn định để giữ được dạng β . Để ổn định $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ này, trong phối liệu người ta cho thêm một ít phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ với một lượng đảm bảo $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,2\%$. Phosphate này sẽ tạo với $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ thành dung dịch rắn, làm $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ổn định và bền vững ở nhiệt độ cao.

Lượng $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ và $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ tạo ra trong sản phẩm tùy theo tỷ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ nóng chảy ở nhiệt độ 1415°C , $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ nóng chảy tách ra CaO ở nhiệt độ 1535°C , $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ cũng tạo ra CaO khi nóng chảy ở nhiệt độ 1436°C .

Các chất dễ chảy này tạo thành pha lỏng ở nhiệt độ 1300°C . Nếu tăng nhiệt độ lượng pha lỏng tăng lên và tăng quá trình tổng hợp $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Tuy nhiên, nếu quá nhiều R_2O_3 thì độ chịu lửa của clinke bị hạ thấp.

Hỗn hợp phối liệu gồm các cấu tử trên được tính toán đảm bảo sao cho thành phần hoá học của clinke đolômi ổn định có hệ số bão hoà $\text{KH} = 0,9 \dots 0,95$, $\text{R}_2\text{O}_3 = 4 - 5\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,9 - 1,2\%$. Khi tính toán phải kể đến 70% tro xỉ nhiên liệu than bụi rơi vào phối liệu nếu dùng than đá để đốt lò. Trong trường hợp dùng dầu FO hay mazut thì xỉ nhiên liệu coi như không có.

Clinke đolômi ổn định phải có hệ số KH cao nghĩa là đảm bảo khả năng tạo $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ là lớn nhất. Mặc dù vậy trong clinke vẫn có $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ và cần phải ổn định nó bằng P_2O_5 .

Trong trường hợp bụi xỉ than rơi vào clinke, hợp chất dễ chảy của xỉ là $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ sẽ tương tác với $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ để thành hợp chất $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ có độ chịu lửa cao theo phản ứng:



Silicat dicanxi được tạo ra theo phản ứng trên ở trạng thái rắn. Do phản ứng tiến hành nhanh nên tinh thể $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ tạo ra nhiều, kích thước rất nhỏ, cấu tạo không hoàn chỉnh. Vì vậy, sản phẩm dễ dàng kết khối mặc dù lượng pha lỏng tạo ra tương đối ít. Chính vì lẽ đó mà nhiệt độ kết khối của clinke đolômi ổn định khi dùng serpentine chỉ nằm trong khoảng $1450 - 1500^\circ\text{C}$ trong khi nếu dùng quartzit thì nhiệt độ kết khối phải ở $1550 - 1650^\circ\text{C}$.

Quá trình tạo ra $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ từ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ rất khó khăn. Nếu không có pha lỏng thì nhiệt độ nung phải rất cao, ngược lại có mặt pha lỏng, tại nhiệt độ kết khối $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ và CaO sẽ hoà tan vào pha lỏng và kết tinh tinh thể $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Khi nhiệt độ tăng, lượng pha lỏng sẽ tăng, độ nhớt pha lỏng hạ thấp, độ hòa tan $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ và CaO trong pha lỏng tăng, tốc độ khuếch tán tăng. Chính nhờ những nhân tố đó mà phản ứng tạo ra $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ sẽ tăng lên.

MgO chủ yếu tồn tại ở dạng tinh thể periclase, song nó cũng hoà tan một lượng nhỏ vào pha lỏng ở nhiệt độ cao. Vì là sản phẩm chịu lửa nên lượng pha lỏng không thể cao được mà chỉ giới hạn ở một lượng rất nhỏ. Chính vì vậy mà nhiệt độ nung clinke này phải cao nhằm tăng lượng pha lỏng để tổng hợp $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ từ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ và CaO .

Để các phản ứng trên tiến hành tốt, phối liệu phải nghiền thật mịn như quy trình sản xuất clinke xi măng pooclang. Quá trình nghiền này được thực hiện trong máy nghiền bi khô. Sau khi nung, khối lượng thể tích của clinke phải đạt $3,0 - 3,1\text{g/cm}^3$. Nhiệt độ nung clinke trong lò quay $1450 - 1500^\circ\text{C}$ đến $1550 - 1650^\circ\text{C}$ tùy theo nguyên liệu sử dụng.

Trong clinke đolômi ổn định có chứa $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ nên khi nghiền mịn chúng có thể đóng rắn thủy lực được. Yêu cầu mẫu nén từ clinke nghiền mịn, làm ẩm và hấp hơi trên bề mặt nước sôi rồi sấy ở 110°C không được có vết nứt. Đây là tính chất thể hiện khả năng đóng khuôn bằng nước của chúng.

2. Chuẩn bị viên mộc

Để chuẩn bị phối liệu ép, clinke đolômi ổn định được đập, nghiền, sàng, phân thành các loại hạt cần thiết. Thành phần hạt của phối liệu gồm:

12 - 20% hạt 4 - 6mm; 25 - 34% hạt 1 - 4mm; 28 - 34% hạt < 0,12mm.

Phối liệu được trộn trong các máy trộn khác nhau, song hay dùng là máy trộn quả lăn có cánh xới. Độ ẩm phối liệu chuẩn bị khoảng 3,5 - 4% có trộn lẫn keo kết dính CLS. Phối liệu được ép tạo hình với áp lực $600 - 1000\text{ kg/cm}^2$ tại các máy ép khác nhau. Sau đó nó được sấy trong lò sấy gián đoạn hoặc lò sấy tuynen ở nhiệt độ $90 - 180^\circ\text{C}$ trong thời gian 12 - 15 giờ hoặc ngắn hơn. Sau khi sấy, cường độ viên mộc có thể đạt trên 100 kg/cm^2 khi độ ẩm còn lại không quá 0,8%.

Sở dĩ cường độ cơ học của chúng cao là do clinke đolômi ổn định có chứa $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ và một ít $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Các

khoảng này đều có khả năng đông rắn thủy lực khi trộn với nước. Đây cũng là nguyên nhân chủ yếu để có thể sản xuất sản phẩm không nung.

3. Nung sản phẩm

Đôlômi ổn định có thể nung rất tốt trong lò nung tuynen với nhiệt độ nung 1550 – 1600°C và duy trì ở nhiệt độ này 6 – 10 giờ. Nếu nung trong lò tuynen thì gạch được xếp nghiêng với chiều cao 8 – 10 lớp gạch ứng với 1,0 – 1,25 m trên mặt xe goòng. Thời gian nung dao động trong khoảng 50 – 60 giờ.

Cũng có thể nung trong lò gián đoạn như lò con thoi song tiêu tốn năng lượng sẽ cao hơn. Nếu chỉ nung ở nhiệt độ thấp 1450 – 1500°C thì thời gian lưu ở nhiệt độ này phải kéo dài đến 20 giờ.

4. Tính chất và ứng dụng

Tính chất của các loại gạch đôlômi ổn định cho trong bảng 6.

Bảng 6. Tính chất gạch đôlômi và Manhêdi – đôlômi ổn định

Tính chất	Gạch đôlômi ổn định	Manhêdi–đôlômi ổn định	
		A	B
Thành phần hoá học, %			
SiO ₂	16,52	4,60	8,30
Al ₂ O ₃	1,19	1,27	1,55
Fe ₂ O ₃	2,67	4,18	2,96
Mn ₃ O ₄	0,76	–	–
CaO	46,05	17,58	24,21
MgO	30,05	71,25	60,80
P ₂ O ₅	1,18	0,43	0,73
Hệ số bão hoà KH	0,89	0,95	0,83–0,9
Khối lượng thể tích, g/cm ³	2,8–2,9	2,9–2,95	2,75–3,1
Cường độ chịu nén, kg/cm ²	1080–1335	1090	710–1600
Độ chịu lửa, °C	1780	> 200	1900
Độ co phụ ở 1700°C, %	1,37	1,6	1,3–1,6
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm ² , °C			
Bắt đầu	1550–1610	> 1700	1680
Biến dạng 4%	1630–1680	> 1700	1700–1740

Qua bảng này chúng ta thấy rằng độ chịu lửa của sản phẩm cũng tương đối cao và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm^2 đều trên 1500°C . Mặt khác nếu là sản phẩm đolômi ổn định giàu MgO thì các tính chất trên đều được cải thiện lên rất nhiều và càng tốt khi hàm lượng MgO tăng lên.

Gạch đolômi ổn định có thể sử dụng để xây tường lò martin (lò bằng) nấu thép với tuổi thọ không thua kém gạch manhêđi. Nó cũng có thể ứng dụng cho lò điện nấu thép, lò nung clinke ximăng và một số lò công nghiệp khác.

Bản thân clinke đolômi ổn định cũng có thể chế tạo hỗn hợp để đấm lò nấu kim loại. Do chúng có khả năng đóng rắn thủy lực nên cường độ cơ học của khối đấm này tương đối cao. Hỗn hợp đấm lò này có thành phần hạt như sau: 44 – 50% hạt 7 – 25mm, 15 – 20% hạt $< 0,5\text{mm}$, còn lại là các hạt trung gian.

Pha chịu lửa chủ yếu của đolômi ổn định là periclase MgO, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, một ít $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Pha dễ chảy là $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ với $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ hoặc $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

III. GẠCH ĐÔLÔMI CHỨA VÔI TỰ DO

Gạch đolômi chứa vôi tự do là gạch không bền nước, dễ bị phá huỷ do hidrat hoá bởi không khí trong một thời gian tương đối ngắn. Tuy nhiên, nó có nhiều lợi thế do độ bền kiềm rất cao, độ chịu lửa cũng như nhiệt độ biến dạng rất cao. Chính vì vậy gạch đolômi chứa vôi tự do nung kết khối đã được dùng trong lò quay nung clinke ximăng ngay từ thập niên 50 của thế kỷ trước. Khoảng ba thập niên cuối thế kỷ 20, gạch này đã được phát triển mạnh nhằm phục vụ cho ngành luyện thép và ximăng. Riêng công nghiệp ximăng có xu thế không dùng gạch chứa crôm thì gạch đolômi thuộc loại không chứa crôm (free chrome) đã được dùng rộng rãi.

1. Nguyên liệu

Giống như gạch chịu lửa đolômi ổn định, nguyên liệu dùng cho gạch đolômi nung kết khối phải là loại đolômit tốt có hàm lượng MgO trên 19%, SiO_2 không quá 1,6%, R_2O_3 không quá 2,7%. Trong một số trường hợp có bổ sung thêm manhêđi hoặc dùng loại đolômit giàu MgO. Do đolômit rất khó kết khối, vì vậy cần lựa chọn loại đolômit có tinh thể mịn. Sản phẩm đolômi giàu MgO đôi khi gọi là manhêđi đolômi thể hiện những tính chất tốt hơn loại thường. Mặt khác để cải thiện tính chất của gạch đolômi người ta còn cho thêm phụ gia ZrO_2 với hàm lượng trong gạch nung 1,5 – 2,5%.

2. Quy trình sản xuất

Để sản xuất gạch đolômi, đầu tiên phải lựa chọn đolômit có chất lượng cao. Nguyên liệu được nung "chết" trong lò quay ở nhiệt độ 1700 – 1800°C. Nhiên liệu dùng cho lò quay là nhiên liệu khí thiên nhiên hoặc nhiên liệu lỏng FO hay mazut. Yêu cầu đolômi kết khối phải có độ xốp nhỏ hơn 4%. Đolômi đã nung "chết" như vậy có thể để ngoài không khí được hai tháng khi độ ẩm của không khí dưới 50 – 60%. Ở nước ta độ ẩm của không khí vào mùa khô cũng trên 70%, mùa hè đôi khi đến trên 90%, do đó thời gian để đolômi nung chết sẽ rất ngắn.

Sau khi có đolômi kết khối, chúng sẽ được đập nghiền sàng phân loại theo cỡ hạt tương tự như gạch manhêdi. Hàm lượng hạt 1 – 4 mm trong khoảng 35 – 40%, hạt nhỏ hơn 0,12 mm – 25 – 30%, còn lại là các hạt trung gian.

Điểm khác cơ bản với sản phẩm manhêdi là chuẩn bị phối liệu trong điều kiện không có nước. Chất kết dính ở đây là loại keo hữu cơ không lẫn nước. Có thể dùng dung môi hữu cơ để điều chỉnh độ nhớt của keo kết dính này.

Phối liệu được tạo hình bởi máy ép thủy lực hoặc các máy ép khác với áp lực tạo hình trên 800 – 1000 kg/cm².

3. Nung sản phẩm

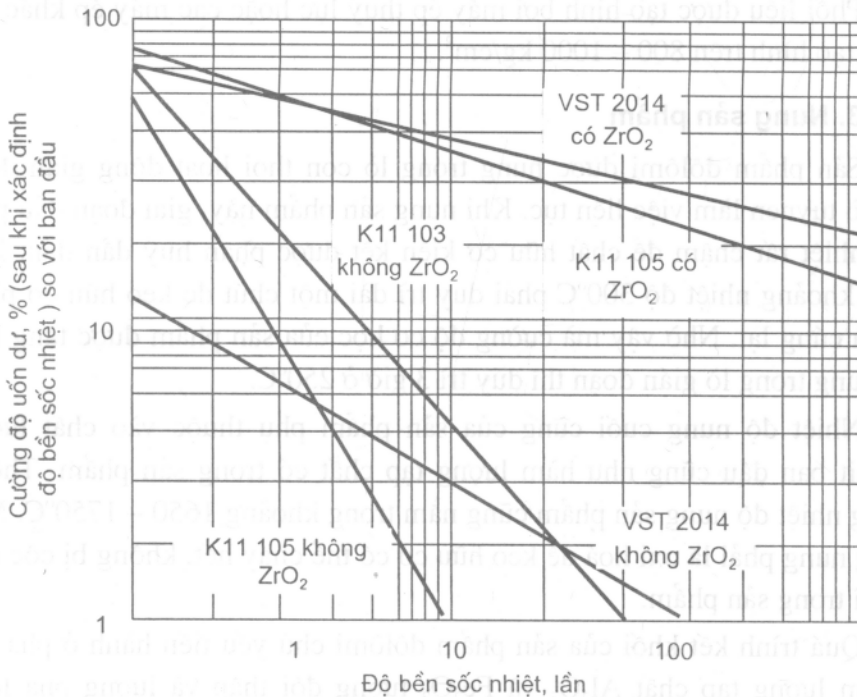
Sản phẩm đolômi được nung trong lò con thoi hoạt động gián đoạn hoặc lò tuyenen làm việc liên tục. Khi nung sản phẩm này, giai đoạn đầu phải nâng nhiệt rất chậm để chất hữu cơ kiên kết được phân huỷ dần dần. Đặc biệt ở khoảng nhiệt độ 300°C phải duy trì dài một chút để keo hữu cơ phân huỷ và cứng lại. Nhờ vậy mà cường độ cơ học của sản phẩm được tăng lên. Nếu nung trong lò gián đoạn thì duy trì 3 giờ ở 250°C.

Nhiệt độ nung cuối cùng của sản phẩm phụ thuộc vào chất lượng đolômit ban đầu cũng như hàm lượng tạp chất có trong sản phẩm. Thông thường nhiệt độ nung sản phẩm cũng nằm trong khoảng 1650 – 1750°C. Môi trường nung phải là oxi hoá để keo hữu cơ có thể cháy hết, không bị cốc hoá còn lại trong sản phẩm.

Quá trình kết khối của sản phẩm đolômi chủ yếu tiến hành ở pha rắn do hàm lượng tạp chất Al₂O₃ và Fe₂O₃ tương đối thấp và lượng pha lỏng tương đối nhỏ. Để cải thiện tính năng của gạch người ta dùng thêm phụ gia

chứa ZrO_2 . Ở nhiệt độ nung CaO sẽ tương tác với ZrO_2 và tạo ra canxi zirconat. Chính nhờ có ZrO_2 mà một số tính chất, đặc biệt là độ bền sốc nhiệt của sản phẩm tăng lên rất nhiều. Các oxit chủ yếu của gạch đolômi là CaO và MgO, cả hai oxit này có độ giãn nở nhiệt rất cao. Trong khi đó canxi zirconat có độ giãn nở nhiệt thấp hơn. Sự có mặt canxi zirconat trong gạch đolômi sẽ tạo ra dư ứng lực tại cấu trúc và nhờ vậy độ bền sốc nhiệt tăng lên như hình 3.

Thông thường xác định độ bền sốc nhiệt bằng cách nung nóng đến $1000^{\circ}C$ sau đó làm nguội đến nhiệt độ thường và chịu lực uốn $0,3\text{ MPa}$ và lặp lại các thao tác này đến khi vỡ thì thổi song đến 30 lần là tối đa theo TCVN 5441: 2004. Tuy nhiên, gạch đolômi có ZrO_2 thì sau khi làm nguội đến 100 lần nó vẫn không bị vỡ. Vì vậy, người ta xác định cường độ uốn dư sau mỗi lần thử nghiệm độ bền sốc nhiệt so với cường độ uốn ban đầu. Giá trị này là đường cong $y = a^x$ và biểu thị bằng đường thẳng như trong hình 3 với sự thay đổi tỷ lệ xích.



Hình 3. Độ bền uốn dư của mẫu gạch sau khi xác định độ bền sốc nhiệt.

Qua hình trên chúng ta thấy rằng tác dụng của ZrO_2 có ảnh hưởng rất lớn đến độ bền sốc nhiệt và cường độ uốn của chúng dư lại. Đặc biệt loại đolômi giàu manhêdi hay đolômi manhêdi có độ bền sốc nhiệt và cường độ uốn dư cao hơn nhiều so với loại không có phụ gia ZrO_2 .

Sản phẩm sau khi nung và làm nguội đến nhiệt độ thường thì phân loại và cách ẩm ngay bằng biện pháp sau:

- Nhúng tấm chất hữu cơ không chứa nước.
- Bọc các kiện gạch trong túi chất dẻo hàn kín hoặc giấy nhôm dán kín nếu sản phẩm đó được dùng xây trong thời gian ngắn.
- Đóng kiện trong thùng đặc biệt có hút chân không, loại này có thể vận chuyển lưu kho tương đối dài hơn.

4. Tính chất của gạch và ứng dụng

Tính chất của gạch đolômi nung cho trong bảng 7

Bảng 7. Tính chất của gạch đolômi chứa vôi tự do

Tính chất	Gạch Nga	Didier	Wulfrather		
			K11 103	K11 105	VST 2014
Thành phần hoá học SiO_2	2,03	0,9	-	1,0	1,2
Al_2O_3	2,00	0,7	-	0,6	0,8
Fe_2O_3	2,77	0,8	0,8	0,8	1,0
CaO	53,5	58,5	59,0	58,0	48,0
MgO	39,7	39,0	38,5	37,5	47,0
ZrO_2	-	-	-	2,0	2,0
Khối lượng thể tích, g/cm^3	3,04-3,12	2,84	2,76	2,86	2,90
Cường độ chịu nén, kg/cm^2	1570-1770	500	500	-	-
Độ co phụ ở $1700^\circ C$, %	0,5-0,8	-	-	-	-
Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng $2kg/cm^2$, $^\circ C$	1670	-	-	-	-

Gạch đolômi kết khối chứa vôi tự do dùng rất tốt để xây các tường lò nấu thép. Đặc biệt các lò chuyển nấu thép theo phương pháp thổi oxi dùng gạch này có tuổi thọ tương đối cao.

Cũng do tính kiềm cao của MgO và CaO nên nó đã được dùng phổ biến một thời cho zôn nung lò quay nung clinkeximăng. Các gạch manhêdi crôm hay manhêdi spinel dùng trong zôn nung lò quay nung clinkeximăng có thể có phản ứng hoá học của CaO với MgO.Al₂O₃ để tạo khoáng mayemite 12CaO.7Al₂O₃ (nóng chảy 1355°C) hoặc CaO với khoáng của gạch manhêdi-crôm thành merwinite 3CaO.MgO.2SiO₂ (nóng chảy 1575°C), monticellite CaO.MgO.SiO₂ (1500°C), brownmillerite 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ (1395°C). Trong khi đó gạch đôlômi không có phản ứng trên do chúng đã giàu CaO.

Mặt khác, ở nhiệt độ cao, lượng hơi kiềm tương đối cao từ zôn nung lò quay nung clinkeximăng sẽ phá huỷ gạch manhêdi crôm tạo ra (K, Na)₂CrO₄. Gạch manhêdi spinel ở zôn chuyển tiếp trên cũng có thể bị phá huỷ bởi hơi kiềm. Ngược lại gạch đôlômi không bị tác động này nên tương đối bền vững trong lò nung clinkeximăng. Nhược điểm duy nhất của gạch đôlômi chứa vôi tự do là vấn đề bảo quản chống hiện tượng hidrat hoá bởi hơi ẩm của không khí mặc dù đó là loại gạch không chứa crôm (free chome).

CHƯƠNG XII

VẬT LIỆU CHỊU LỬA CHỨA ZIRCON

Zirconium (Zr) không phải là nguyên tố hiếm vì nó phân bố trên vỏ trái đất nhiều hơn so với nickel (Ni – niken), plumb (Pb – chì), copper (Cu – đồng),... Nguyên tố này đứng ở vị trí thứ 21 chỉ sau chromium (Cr – crôm) về khối lượng cấu tạo nên trái đất chúng ta.

Cách đây hơn 50 năm, sản phẩm đi từ nguyên liệu chứa ZrO_2 còn coi là hiếm thì ngày nay những sản phẩm loại này tương đối phổ biến. Nguyên nhân chủ yếu cho sự phát triển loại sản phẩm này là:

1) Công nghiệp ngày càng phát triển và đòi hỏi chất lượng vật liệu ngày càng cao, vật liệu chứa ZrO_2 có những đặc tính kỹ thuật cao có thể thoả mãn những yêu cầu kỹ thuật đó.

2) Công nghệ thăm dò, khai thác, chế biến nguyên liệu chứa ZrO_2 ngày càng hoàn thiện, vì vậy sản lượng ngày càng tăng và giá thành ngày càng giảm.

3) Phạm vi sử dụng ZrO_2 ngày càng mở rộng từ men trắng cho gốm sứ đến vật liệu chứa vài chục đến trên 95% ZrO_2 trong đúc cán thép liên tục.

Chính những lý do trên mà vật liệu chịu lửa chứa ZrO_2 được sử dụng rộng rãi trong một số ngành công nghiệp. Ngoài ra ZrO_2 còn được dùng như một loại phụ gia nhằm cải thiện một số tính chất của vật liệu chịu lửa khác. Còn trong công nghiệp gốm, ngoài tác dụng làm đục men dẫn đến làm tăng độ trắng của men, ZrO_2 còn được dùng để chế tạo một số vật liệu khác nữa.

I. CƠ SỞ HOÁ LÝ VÀ CHẾ BIẾN NGUYÊN LIỆU

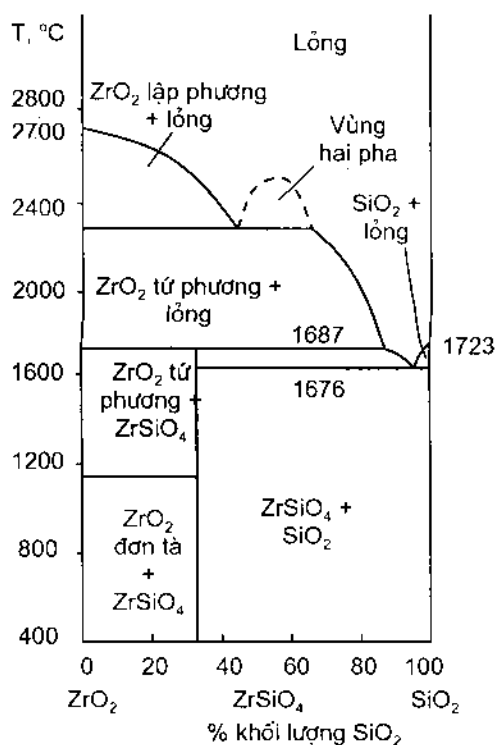
1. Cơ sở hoá lý

Oxit zirconium (ZrO_2) thường gọi là zirconia hay baddeleyite còn silicat zirconium ($ZrO_2.SiO_2$) thường gọi là zircon. Bản thân zirconia tinh khiết có nhiều dạng thù hình và biến đổi thù hình rất phức tạp (xem chương

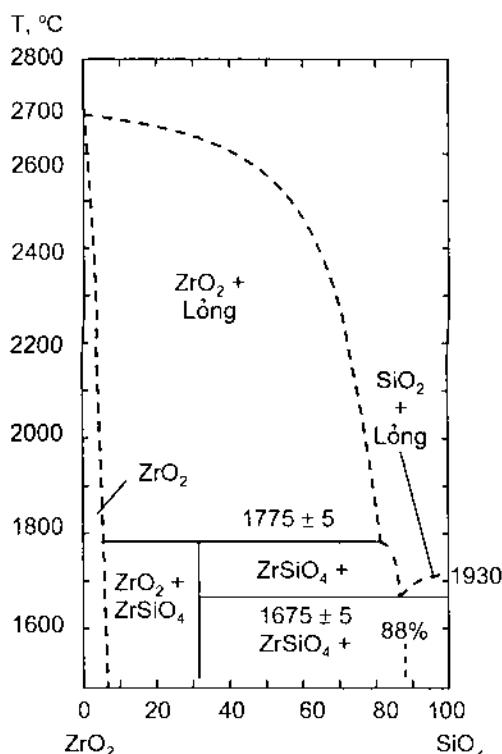
vật liệu chịu lửa đi từ oxit tinh khiết). Tuy nhiên, thông thường ZrO_2 loại tốt cũng đều chứa HfO_2 (oxit hafnium) đến vài phần trăm. Điều đó nói lên rằng các khoáng thiên nhiên của ZrO_2 bao giờ cũng chứa HfO_2 mặc dù lượng của nó không nhiều, từ vài phần ngàn đến vài phần trăm. Sự có mặt của HfO_2 không ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm chứa ZrO_2 vì độ chịu lửa của HfO_2 rất cao.

Bản thân ZrO_2 có nhiệt độ nóng chảy tới $2720^\circ C$ vì vậy loại sản phẩm zirconia có hàm lượng trên 90 – 95% ZrO_2 là loại vật liệu chịu lửa có độ chịu lửa rất cao. Tuy nhiên, trong thiên nhiên nguyên liệu chứa ZrO_2 với hàm lượng cao tương đối hiếm.

Phổ biến hơn cả là loại zircon – $ZrO_2 \cdot SiO_2$, đây là hợp chất duy nhất của hệ $ZrO_2 - SiO_2$ như trong hình 1. Giản đồ này cho đến nay vẫn chưa hoàn chỉnh và có sự khác nhau một chút.



Hình 1a. Giản đồ pha hệ ZrO_2-SiO_2 theo TOROPOV, GALAKHOV, BATEMEM và FOSTER

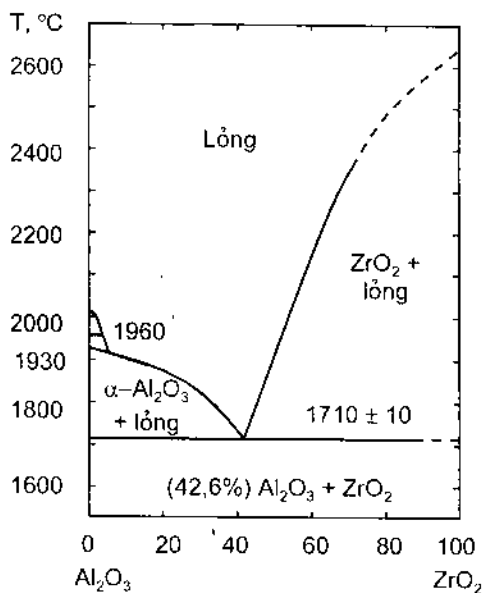


Hình 1b. Giản đồ pha hệ $ZrO_2 - SiO_2$ theo R. F. Geller và S. M. Lang

Điểm otecti của hệ này ở 1675°C với 97% SiO₂ hoặc 88% SiO₂ theo giản đồ khác. Hợp chất ZrO₂.SiO₂ phân huỷ ở nhiệt độ 1740°C hoặc 1775°C theo giản đồ thứ nhất. Tuy nhiên, hiện nay trong các giản đồ đều không nêu rõ nhiệt độ nóng chảy của ZrO₂.SiO₂ mà chỉ cho biết rằng ở nhiệt độ cao chúng trở thành dung dịch rắn của ZrO₂ nhưng một số lại cho là không có dung dịch rắn. Ở một số tài liệu thì cho rằng điểm nóng chảy của ZrO₂.SiO₂ là 1675°C, nghĩa là ứng với điểm otecti của hệ. Song dù sao thì ZrO₂.SiO₂ cũng là loại vật liệu chịu lửa cao. Theo lý thuyết, thành phần của ZrO₂.SiO₂ tương ứng 67,03% ZrO₂ và 32,07% SiO₂, hỗn hợp tương ứng ZrO₂.SiO₂ kết thúc nóng chảy ở 2400°C. Mật độ của ZrO₂.SiO₂ tinh khiết hoá học là 4,7 g/cm³, cũng có tài liệu cho là 4,75 g/cm³.

Thực tế mật độ có thể đến 4,9 g/cm³ do lẫn HfO₂ vì mật độ của HfO₂ là 9,68 g/cm³ trong khi của ZrO₂ chỉ bằng 5,71 g/cm³. Mật khác ZrO₂ còn có thể lẫn UO₂ và ThO₂ có khối lượng riêng rất cao. Độ rắn của ZrO₂.SiO₂ theo thang Mohs là 7,5, chỉ số chiết suất N_p = 1,94, N_g = 2,02, hệ số giãn nở nhiệt dài 4,4.10⁻⁶/°C.

Nghiên cứu cấu trúc tinh thể ZrO₂.SiO₂ nhận thấy rằng chúng được cấu tạo bởi các tứ diện [SiO₄] tách biệt, còn xung quanh nguyên tử Zr có bốn nguyên tử oxi với khoảng cách 2,15 Å và bốn nguyên tử oxi với khoảng cách 2,29 Å. Như vậy số phối trí của Zr nằm giữa 6 và 8. Chúng rất bền vững đối với tương tác hoá học, đây cũng là cơ sở để sản xuất vật liệu chịu lửa dùng trong điều kiện chịu tác động hoá học mạnh. Bản thân ZrO₂.SiO₂ chỉ hoà tan trong HF và khó tan trong H₂SO₄ đậm đặc.



Hình 2. Giản đồ pha hệ AlO₃-ZrO₂

Giản đồ cũng cho ta biết ZrO₂ tinh khiết có ba dạng thù hình. Ở nhiệt độ cao tồn tại dạng ZrO₂ hệ lập phương, còn ở nhiệt độ thấp hơn có

dạng tứ phương và đơn tà. Khi nung nóng đến 1000 – 1200°C, dạng đơn tà bắt đầu chuyển thành dạng tứ phương và kết thúc ở khoảng 1450°C, khi đạt 2200 – 2300°C (một số tài liệu cho là ở 2372°C) dạng tứ phương chuyển thành lập phương.

Xét hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ như trong giản đồ hình 2 được thiết lập năm 1968 bởi G.Cevalas. Giữa hai cấu tử này không tạo hợp chất nào và điểm otecti ở 1710°C ứng với 42,6% ZrO_2 . Như vậy vật liệu chịu lửa trong hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ đều thuộc loại có độ chịu lửa cao. Điều đó giải thích việc sản xuất sản phẩm của hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ có thể chứa 20%, 30% và đến 45% ZrO_2 .

2. Nguyên liệu

Trong thiên nhiên hiếm gặp các địa phương có khoáng chứa ZrO_2 có giá trị công nghiệp và hiếm hơn so với quặng crômít. Ngoài ra đa số quặng của các địa phương này đều thuộc loại nghèo và trữ lượng thấp.

Nguyên liệu chứa ZrO_2 có thể chia thành ba nhóm như sau:

- 1) Nhóm chứa ZrO_2 tương đối cao điển hình là baddeleyite.
- 2) Nhóm chứa chủ yếu $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ thường gọi là zircon.
- 3) Nhóm silicat phức tạp chứa ZrO_2 .
- 4) Oxit ZrO_2 nhân tạo.

Giá trị nhất trong công nghiệp đương nhiên là baddeleyite vì hàm lượng ZrO_2 của chúng chứa đến 80 – 90%, có nơi đạt tới 96 – 99%. Baddeleyite kết tinh trong hệ đơn tà, khối lượng riêng 5,79 g/cm^3 , độ rắn 6,5 (theo thang Mohs). Màu sắc của chúng từ trắng sang vàng tới nâu đen. Chỉ số chiết suất trung bình 2,17, nhiệt độ nóng chảy khoảng 2700°C. Dạng vi tinh thể của baddeleyite là zirconfavas, chúng thường lẫn trong vài loại cát và chứa nhiều tạp chất.

Mỏ baddeleyite nổi tiếng trên thế giới tìm thấy ở Brazil. Tại đây có hai loại nguyên liệu:

1) Baddeleyite và zirconfavas chứa 90 – 98% ZrO_2 , mật độ 4,8 – 5,2 g/cm^3 kích thước 12,5 – 75mm.

2) Zircite là hỗn hợp của baddeleyite và zircon chúng thường chứa trên 73% ZrO_2 , loại xám chứa 80 – 85% ZrO_2 . Đây là nơi duy nhất trên thế giới có khoáng hỗn hợp này.

Ngoài Brazil, tại một số nước như Nam Phi và Nga cũng có quặng baddeleyite. Thành phần của chúng cho trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hoá học của nguyên liệu chứa ZrO_2

Dạng nguyên liệu và nơi khai thác	Thành phần hoá học, % khối lượng								
	SiO_2	TiO_2	$ZrO_2 + HfO_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	MKN
Baddeleyite Brazil	0,69	–	96,84	0,13	0,37	0,21	–	–	0,98
	0,19	–	98,90	–	0,82	0,06	–	–	0,28
Zirconfavas Brazil	2,05	0,56	92,87	0,70	3,50	–	–	–	0,52
	0,48	0,48	97,19	0,40	0,92	Vết	–	–	0,38
Nga	0,70	–	96,10	0,20	0,40	0,20	–	–	1,00
Nam Phi	0,30	0,4	98,00	<0,10	0,50	<0,10	<0,10	–	
Cát Zircon Nga	34,79	0,91	57,95	2,88	1,94	1,85	0,07		0,15
	32,63	1,22	63,53	0,37	0,88	0,61	–	0,48	0,35
	34,09	–	59,93	1,40	1,44	0,12	–	1,08	–
Cát Zircon Australia	32,89	0,18	66,49	0,26	0,02	0,62	0,16	–	0,14
Cát Zircon Nam Phi	32,38	0,26	66,27	0,30	0,19	0,22	0,05	–	0,31
Cát Zircon Srilanca	33,86	–	64,25	–	1,08	–	–	–	–

Phổ biến hơn cả là loại khoáng zircon $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Về mặt lý thuyết chúng chứa 67,03% ZrO_2 và 32,07% SiO_2 . Khối lượng riêng 4,2 – 4,7 g/cm³, độ rắn theo thang Mohs đạt 7,5. Chúng thường gặp trong quặng kiềm và các sản phẩm phân huỷ của đá macma, permatite, đặc biệt là đá macma kiềm. Khoáng này kết tinh trong hệ tứ phương (tetragonal). Trong thiên nhiên, màu sắc của zircon rất khác nhau, từ không màu, vàng nhạt, xám đến vàng xanh, vàng hung, hung đỏ. Tinh thể trong suốt màu hung đỏ rất đẹp, có thể làm đồ trang sức như đá, ngọc quý.

Nước ta có nhiều zircon lẫn trong cát ở vùng bờ biển miền Trung. Ngoài zircon còn có ilmenite và rutile là khoáng chứa TiO_2 . Đã có đơn vị khai thác làm giàu quặng, song sản lượng khai thác zircon hàng năm còn

dưới 20.000 tấn. Thành phần của zircon Hà Tĩnh được cho trong bảng 2. Có hai loại được sản xuất ra ứng với 63 – 65% ZrO_2 và 50 – 52% ZrO_2 .

Bảng 2. Thành phần hoá học của zircon Hà Tĩnh (% khối lượng)

Loại	$ZrO_2 + HfO_2$	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	$UO_2 + ThO_2$
Loại I	63 – 65	31,5 – 33	0,4 – 0,5	0,5 – 0,7	200 – 300 phần triệu
Loại II	50 – 52	–	–	–	–

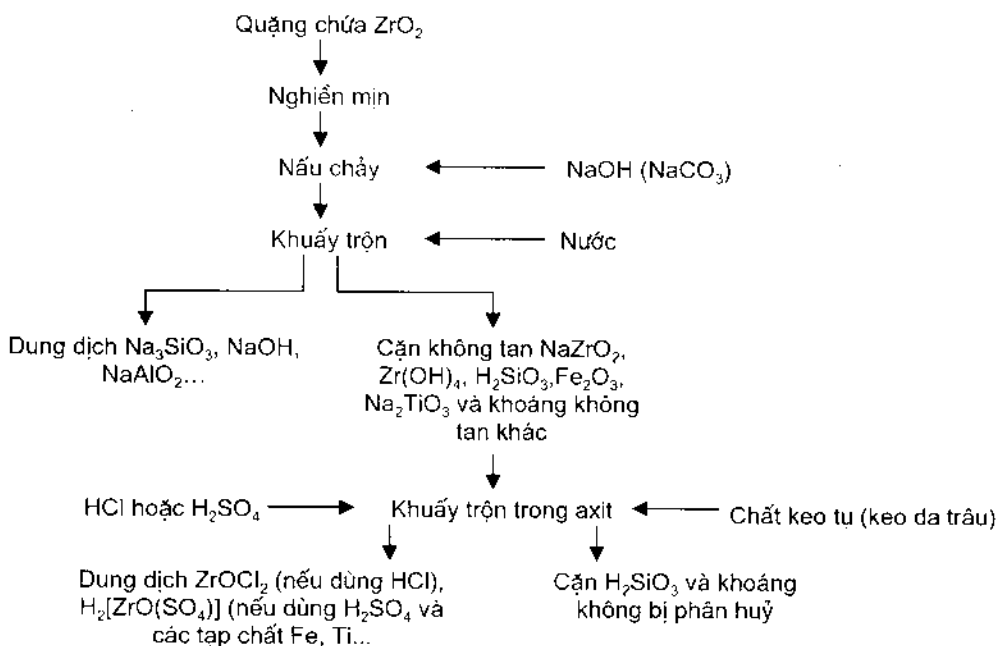
Cát Zircon cũng tìm thấy tại một số nước như Australia, Nam Phi, Nga, Ấn Độ, Srilanca, Mỹ... Các khoáng nhóm này thường lẫn tạp chất điển hình là ilmenite, nên hàm lượng TiO_2 thường cao. Thành phần cát zircon một số nước cho trong bảng 1.

Trong các khoáng thuộc hai nhóm trên thường đều chứa HfO_2 với lượng tới 4%. HfO_2 nằm dưới dạng dung dịch rắn với ZrO_2 , nó không phải là dạng tạp chất có hại mà ngược lại nó lại cải thiện tính chất của sản phẩm. Sản phẩm chứa HfO_2 có hệ số giãn nở nhiệt thấp, biến đổi thể tích nhỏ hơn khi biến đổi đa hình so với ZrO_2 . Mặt khác nhiệt độ nóng chảy của HfO_2 rất cao và đạt 2777 – 2900 °C nghĩa là cao hơn ZrO_2 – 2720 °C.

Ngoài HfO_2 , trong nguyên liệu còn chứa ThO_2 , UO_2 và $UO_2.SiO_2$, lượng tạp chất này không nhiều nên không có vai trò quan trọng trong nguyên liệu.

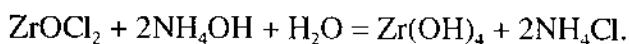
Nhóm nguyên liệu thứ ba thuộc loại nghèo ZrO_2 . Đây là loại silicat phức tạp, trong đó có evdialite với công thức $(Na_2, Ca)_6ZrSi_6O_{18}(Cl, OH)$ hàm lượng ZrO_2 trong khoảng 11 – 16%, $H_6Na_2Zr(SiO_3)_6$ chứa gần 20% ZrO_2 , $H_4(Na_2, Ca)ZrSi_3O_{11}$ chứa 29 – 32% ZrO_2 . Có lẽ đây là những khoáng mà ZrO_2 chủ yếu nằm ở dạng này tại vỏ trái đất. Tuy nhiên, khai thác chế biến nó có nhiều khó khăn hơn trước khi thu hồi được ZrO_2 hoặc $ZrO_2.SiO_2$.

Oxit ZrO_2 nhân tạo được sản xuất từ khoáng có hàm lượng% ZrO_2 thấp theo hai phương pháp: phương pháp hoá học và phương pháp nhiệt. Nội dung của phương pháp hoá học có thể xem sơ đồ hình 3.



Hình 3. Sơ đồ phương pháp hoá học chế tạo ZrO₂

Đầu tiên nguyên liệu được nghiền mịn, sau đó nấu chảy với NaOH hoặc Na₂CO₃ để chúng tương tác với SiO₂ và Al₂O₃ thành các silicat và aluminat kiềm dễ tan trong nước. Cặn còn lại được gia công bằng HCl hoặc H₂SO₄ để chuyển hoá Zr thành các muối tan trong nước. Trong dung dịch này thường chứa các tạp chất sắt, titan... Nếu lượng tạp chất sắt có nhiều thì phải dùng phương pháp hoá học để loại trừ. Từ ZrOCl₂ ta cho kết tủa bằng dung dịch NaOH hoặc NH₄OH theo phản ứng sau:



Sau khi khử nước của kết tủa Zr(OH)₄ bằng cách nung ta sẽ thu được ZrO₂. Trong trường hợp nguyên liệu thiên nhiên có % ZrO₂ cao, cần loại trừ tạp chất sắt và oxit nhôm thì xử lý bằng HCl đun sôi hoặc nấu chảy với NaHSO₄ hoặc Na₂SO₄ với than. Sau đó xử lý chất nóng chảy bằng nước sôi để loại trừ silicat và aluminat tan trong dung dịch. Cặn còn lại xử lý bằng axit vô cơ để loại trừ sulphua sắt, titanate và các chất khác. Than dư lại được đốt cháy khi nung để cặn còn lại để cuối cùng có được ZrO₂ tương đối sạch.

Phương pháp nhiệt để loại trừ tạp chất là nấu chảy trong lò hồ quang hỗn hợp quặng chứa ZrO₂ với 3 – 6% CaO (tính theo lượng ZrO₂), than và một ít phôi sắt. Dưới tác dụng của nhiệt, SiO₂ bị khử và tạo thành ferrosilic

Fe_nSi_m lắng xuống đáy lò. ZrO_2 nóng chảy có lẫn CaO được tách ra. CaO là hợp chất ổn định của ZrO_2 vì nó tạo ra dung dịch rắn với CaO trong dạng lập phương. Hàm lượng SiO_2 chỉ còn lẫn khoảng 0,2% trong oxit ZrO_2 . Thành phần hoá học của sản phẩm thu được là ZrO_2 ổn định như cho trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hoá học của ZrO_2 ổn định bằng hồ quang điện

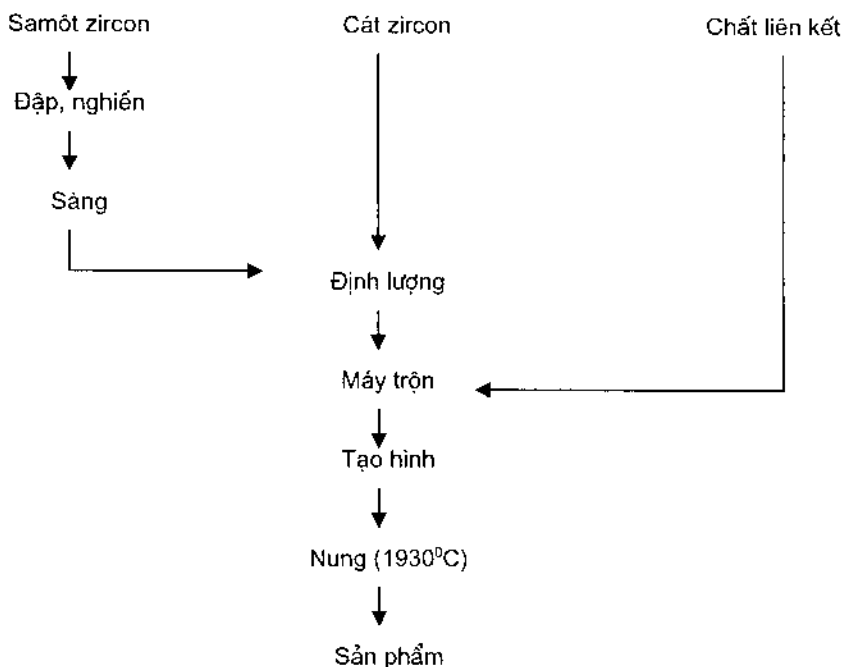
Thành phần	Hàm lượng% khối lượng	
	Từ nguyên liệu zircit*	Từ nguyên liệu zircon
$ZrO_2 + (2 - 6\%) CaO$	> 98	> 98
SiO_2	0,32	0,58
Fe_2O_3	0,45	0,35
TiO_2	0,82	0,44

* Nguyên liệu khác chứa ZrO_2

II. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ VÀ TÍNH CHẤT SẢN PHẨM

1. Quy trình công nghệ

Quy trình công nghệ có thể tóm tắt trong sơ đồ hình 4



Hình 4. Quy trình công nghệ sản xuất sản phẩm zircon

Để sản xuất sản phẩm zircon, nguyên liệu ban đầu thường là cát zircon có kích thước 0,1 – 0,3 mm. Nếu có bột mịn zircon cũng có thể dùng cho phối liệu. Trong một số trường hợp phải nghiền cát zircon đến kích thước vài micron để dùng làm phối liệu. Tuy nhiên, tùy loại sản phẩm mà phối liệu trên có thể dùng được. Song với sản phẩm có kích thước tương đối dày, phối liệu trên có thể bị vỡ, gãy khi nén.

Để khắc phục hiện tượng đó người ta có thể ép phối liệu trên, sấy và nung đến kết khối tốt. Sau đó đem đập và nghiền chúng ra rồi sàng theo thành phần hạt nhỏ hơn 5 mm. Điều này cũng tương tự như nung đất sét thành samôt sau đó đập, nghiền, sàng theo cỡ hạt mong muốn. Tuy nhiên mục đích đối với zircon là để tạo hạt thô hơn. Thành phần hạt của phối liệu tùy thuộc vào sản phẩm sản xuất ra. Thông thường có thể dùng hạt lớn nhất là 2mm. Với sản phẩm lớn, kích thước hạt lớn nhất có thể lên đến 5mm. Lượng hạt nhỏ tính toán sao cho mức độ sắp xếp cao nhất để có mật độ cao nhất.

Nguyên liệu zircon thuộc loại gầy không có tính dẻo. Vì vậy chất liên kết ở đây phải là chất liên kết hữu cơ như PVA (polyvinilic alcohol), phenolic resin, v.v. Áp suất tạo hình những sản phẩm này trong khoảng 800 – 1200 kg/cm² hoặc hơn. Sau khi sấy và nung sản phẩm đến 1550°C, cường độ sản phẩm có thể đạt trên 1000 kg/cm². Tùy theo lượng và loại chất liên kết hữu cơ mà nhiệt độ nung có thể ở 1400 – 1500°C vì có loại chất hữu cơ khi phân huỷ tạo ra những chất có hoạt tính hoá học cao.

Trường hợp sản xuất sản phẩm zirconia nghĩa là hàm lượng ZrO₂ trên 90 – 95% thì nguyên liệu ban đầu có thể là oxit hoặc quặng baddeleyite. Bản thân ZrO₂ có một số dạng thù hình.

Ở nhiệt độ 1000 – 1200°C dạng đơn tà chuyển sang dạng tứ phương kèm theo tăng thể tích 3 – 4%. Để ổn định thể tích nó phải cho thêm phụ gia CaO để chúng tạo ra dung dịch rắn. Nhờ vậy mà giảm hoặc loại trừ được gãy vỡ do dao động nhiệt v.v.

Quy trình sản xuất sản phẩm zirconia cũng tương tự như sản phẩm zircon và có thể tham khảo chương vật liệu chịu lửa từ oxit.

2. Tính chất và ứng dụng

Thành phần hoá học và tính chất của sản phẩm chứa zircon và zirconia cho trong bảng 4.

Nhìn chung, sản phẩm chứa zircon có độ bền chống bào mòn cao, thấm ướt thuỷ tinh và thép nóng chảy ít, độ bền chống ăn mòn rất tốt. Đây cũng là lý do tại sao trong công nghiệp thuỷ tinh và công nghiệp luyện kim dùng nhiều sản phẩm này. Ở những lò nấu thuỷ tinh, nhiệt độ dòng thuỷ tinh có thể đạt 1450 – 1500°C với hàm lượng kiềm tương đối cao. Song nhờ tính chất của zircon mà tuổi thọ của chúng tăng lên. Tại những lò sản xuất bóng sợi thuỷ tinh, tốc độ phun bắn thuỷ tinh nóng chảy rất cao để tạo sợi. Bộ phận đó phải dùng đến zircon đặc mới đảm bảo năng suất cao và tuổi thọ kéo dài.

Bảng 4. Thành phần và tính chất của sản phẩm chứa zircon và zirconia

Loại sản phẩm	Thành phần chính			Độ xốp biểu kiến, %	Mật độ g/cm ³	Độ chịu lửa, SK	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, °C	Giãn nở nhiệt ở 1000°C, %
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃					
Zircon, đầu đúc rót thép liên tục	65	34,0	0,5	18,0	3,75	> 40	> 1650	0,40
Zircon dùng cho lò nấu thuỷ tinh	65,5	33,5	0,5	17,0	3,75	> 40	> 1700	0,40
Zircon-Alumin dùng cho lò nấu thuỷ tinh	19,5	10,0	69,0	19,0	3,20	> 35	1680	0,55
Zircon đặc	65,5	33,5	-	1,0	4,30	> 37	-	-
Zirconia đầu đúc rót thép liên tục	94,5	0,4	0,1	13,0	4,90	> 40	> 1700	0,80

Trong ngành luyện kim, đúc rót cán thép liên tục trở nên phổ biến. Các đầu có lỗ để thép lỏng 1500°C chảy ra và dẫn đến cán liên tục thường gọi là cốc rót thép. Cốc này đòi hỏi độ thấm ướt thép nhỏ, chịu mài mòn tốt bởi dòng thép nhiệt độ cao. Đầu đúc rót thép liên tục đó làm từ zircon có độ bền vững và tuổi thọ rất cao. Nếu đầu đúc này sản xuất từ zirconia thì tuổi thọ càng cao và dùng cho những mẻ lò lớn. Hiện nay các lò nấu thép của nước ta với công suất đều dưới 50 tấn/mẻ nên hầu như chỉ dùng loại zircon và đang tiến tới dùng zirconia. Sản phẩm zircon này cũng được sản xuất tại Công ty cổ phần vật liệu chịu lửa Thái Nguyên thuộc Công ty gang thép Thái Nguyên với nguyên liệu ban đầu là cát zircon Hà Tĩnh với 5 – 10% đất sét chịu lửa.

Bản thân zircon cũng là nguyên liệu tốt để sản xuất gạch khối điện nóng chảy ZAS (zircon – alumin – silic) dùng phổ biến xây bể lò nấu thủy tinh. Cát zircon cũng dùng cho bê tông chịu lửa, nơi đòi hỏi có độ chống mài mòn cao.

Gạch zircon còn dùng cho nhiều ngành công nghiệp khác nữa. Với độ rắn cao, độ chống bào mòn tốt, khối lượng riêng lớn, cường độ cơ học cao nên bị nghiền, tấm lót máy nghiền bi là zirconia ZrO_2 sẽ cho năng suất nghiền cao hơn và tuổi thọ dài hơn so với corindon hay corun Al_2O_3 . Sản phẩm zirconia còn được dùng trong lò cracking xúc tác của ngành hoá dầu.

CHƯƠNG XIII

VẬT LIỆU CHỊU LỬA CARBORUN

Carborun (SiC) hay silicon carbide hay cacbua silic là loại vật liệu chịu lửa không phải là oxit được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp. SiC có những đặc tính quý mà các oxit khác không có được, những đặc tính đó là: độ dẫn nhiệt rất cao, độ bền sốc nhiệt rất cao, độ bền chống bào mòn tuyệt vời, độ bền chống ăn mòn cao đối với xỉ không oxi hoá.

I. PHÂN LOẠI VÀ CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1. Phân loại sản phẩm

Vật liệu chịu lửa chứa SiC có rất nhiều loại và tùy theo tính chất của chúng mà phạm vi sử dụng sẽ khác nhau. Theo hàm lượng SiC có trong sản phẩm mà chia thành 3 loại: thấp SiC < 80%, cao SiC 80 – 90%, đặc biệt SiC > 90%.

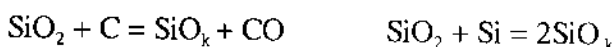
Nói chung SiC rất khó kết khối vì vậy khi sản xuất sản phẩm chứa SiC người ta phải dùng nhiều kiểu liên kết khác nhau. Tính chất của nguyên liệu SiC sử dụng và kiểu liên kết có ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm. Ví dụ loại liên kết silicat tức dùng đất sét làm chất kết dính thì nó thể hiện tính chất chung là thấp. Trong khi đó sản phẩm SiC tự liên kết có mật độ cao nhất và có những tính chất tuyệt vời ở nhiệt độ cao. Việc phân loại còn dựa vào dạng liên kết như trong bảng 1.

2. Cơ sở hoá lý sản xuất SiC

Nguyên liệu ban đầu để sản xuất SiC là vật liệu chứa SiO₂ và chứa C. Ngoài ra còn có một số phụ gia khác như mùn cưa và muối ăn (NaCl). Nguyên liệu SiO₂ thường là cát quartz, quartzite có hàm lượng SiO₂ trên

98,5%. Vật liệu chứa carbon phải là antraxit có tro xỉ < 3,5%, S < 1,5%, chất bốc < 3,5%. Mùn cưa làm tăng độ thông khí của phối liệu. Muối ăn chứa NaCl 97,5 – 98% có tác dụng loại trừ tạp chất sắt nhôm dưới dạng clorua bay ra ngoài.

Thông thường phối liệu được chuẩn bị như sau: nguyên liệu SiO₂ 44,5 – 59%, nguyên liệu carbon 34 – 44%, mùn cưa 3 – 11%, muối ăn 0 – 8%. Ngoài ra còn có phối liệu hồi lưu từ những mẻ nung trước. Phối liệu này được đưa vào lò điện với dòng điện đi qua và nhiệt độ sẽ nâng lên 2200 – 2500°C và SiC được tạo ra từ phản ứng tổng quát sau:



Tùy thuộc vào công suất và kích thước lò mà mỗi mẻ lò kéo dài từ 22 đến 40 giờ nhưng đa số trường hợp là 26 đến 36 giờ. Sau khi kết thúc mẻ lò, để lò nguội khoảng 24 giờ rồi dùng nước tưới. Block sản phẩm SiC thu được có màu xanh hoặc đen tùy theo loại phối liệu, loại xanh tương đối tinh khiết hơn dùng cho đá mài còn loại đen có lẫn carbon dùng cho vật liệu chịu lửa.

Carborun tinh khiết có hai dạng thù hình β-SiC kết tinh hệ lập phương và α-SiC kết tinh hệ lục phương. Khi nhiệt độ đến 1500°C, β-SiC được tạo ra và sự chuyển hoá từ β-SiC sang α-SiC có thể bắt đầu ở 2100°C và nhanh ở gần 2400°C. Ở áp suất thường, SiC không nóng chảy mà nó thăng hoa không bị phân huỷ hoàn toàn và nó bắt đầu phân huỷ thành Si và graphit ở khoảng 2050°C. Nếu trong điều kiện khử dưới 2500°C mức độ phân huỷ rất nhỏ và phân huỷ hoàn toàn chỉ khi nhiệt độ trên 2500°C.

Theo một số tài liệu thì hơi Si trên SiC ở 2300 – 2700°C không vượt quá 5 – 10%, trên 2750°C α-SiC bay hơi đến 90 – 95%, phần còn lại là 10 – 5% graphit, do phân huỷ SiC mà hơi này chứa 15 – 30% Si.

Bảng 1. Phân loại và đặc tính chung của vật liệu carborun với liên kết khác nhau

Dạng liên kết	Thành phần hóa, % khối lượng			Mật độ, g/cm ³	Tính chất
	SiC		Si		
Liên kết silicat	85	Đất sét 15	–	Dao động	Độ chịu lửa thấp, có thể sử dụng đến 1300°C.
Tái kết tinh	96 – 98	–	–	2,4 – 2,6	Độ xốp 20 – 25%. Cường độ cơ học nhỏ. Bền oxi hoá kém. Độ thấm khí cao.
Liên kết Si carbua hoá	50 – 85	–	15 – 20	2,7 – 3,0	Có thể dùng đến 1400°C. Bền oxi hoá cao. Không thấm khí.
Tự liên kết	96 – 98	–	2 – 4	3,05 – 3,15	Cường độ cơ học cao nhất. Độ bền chống bào mòn cao. Không thấm khí. Độ bền chống ăn mòn cao.
Xốp, nhẹ	97 – 98	C 0,5	0,5	0,25 – 0,6	Nhẹ. Cường độ cơ học thấp. Độ dẫn nhiệt thấp. Bền oxi hóa thấp.
Silic nitrua (silicon nitride) composit SiC – Si ₃ N ₄	50 – 80	Si ₃ N ₄ 20 – 50		2,4 – 2,7	Cường độ cơ học cao. Độ bền sốc nhiệt cao. Bền oxi hoá cao. Thấm khí ít.

Áp suất hơi của SiC phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ, °C 2240 2380 2680

Áp suất hơi, mmHg 1 10 760

Thành phần khí trên SiC thực ra rất phức tạp. Ở 1876°C trong khí có Si, SiC₂, Si₂C và Si₂. Nếu tăng nhiệt độ lên nữa lại xuất hiện thành phần mới.

Qua đó, chúng ta càng thấy rằng cơ chế tạo ra SiC ở nhiệt độ cao còn chưa rõ ràng và rất phức tạp. Chính vì vậy mà có nhiều giả định khác nhau về phản ứng hình thành SiC trong lò công nghiệp chế tạo ra nó.

3. Tính chất của carborun SiC

Carborun có hai dạng thù hình: lập phương β -SiC và lục phương α -SiC. Thực ra α -SiC còn có dạng từ α -SiC I, α -SiC II, α -SiC III. Tuy nhiên, trong carborun công nghiệp đều chứa 4 dạng thù hình SiC, ngoài β -SiC còn chứa nhiều nhất là α -SiC II sau đó là α -SiC III và cuối cùng là α -SiC I. Thành phần của block carborun xanh và đen cho trong bảng 2. Qua bảng này ta cũng biết sự biến đổi thành phần của carborun theo tiết diện của khối lò.

Bảng 2. Thành phần của block carborun xanh và đen

Block carborun từ lò	Dạng carborun			
	β - SiC	α - SiC I	α - SiC II	α - SiC III
Xanh *	29 - 80	0 - 6	52 - 67	0 - 5
Xanh	26 - 42	0 - 8	42 - 72	0 - 8
Xanh	21 - 47	0 - 14	40 - 75	0 - 7
Xanh	20 - 30	0 - 20	53 - 72	0 - 9
Đen	8 - 28	0 - 11	18 - 72	0 - 69

* *Chú thích:* 4 mẫu xanh lấy ở vị trí khác nhau từ trong ra ngoài của block.

Nói chung β - SiC ổn định ở 1600 - 2000°C, khi nhiệt độ đến gần 2000°C thì dạng ổn định là α - SiC, gần 2500°C thì α - SiC II ổn định nhất. Chính vì vậy ở trung tâm, nơi nhiệt độ cao nhất thì α - SiC I và α - SiC III không tồn tại. Khi nhiệt độ càng hạ theo chiều ra ngoài mặt, lượng α - SiC II càng giảm và α - SiC I và α - SiC III lại xuất hiện.

SiC tinh khiết không có màu và trong suốt. Song do có tạp chất nên màu sắc của SiC sẽ có màu xanh nhạt đến xanh đậm, xanh hung rồi đến đen.

SiC có độ dẫn điện cao, nhiệt độ tăng độ dẫn điện lại tăng lên. Độ dẫn nhiệt của SiC cũng cao song nó lại giảm theo nhiệt độ. SiC không bị phân huỷ bởi đa số axit vô cơ trong đó có H_2SO_4 và HF nhưng lại bị H_3PO_4 mật độ $1,75 \text{ g/cm}^3$ phá huỷ ở 215°C . Carborun bền vững với H_2 ở nhiệt độ rất cao nhưng dễ bị phân huỷ bởi F_2 mặc dù nó tương đối bền vững trong ngọn lửa chứa HF ở nhiệt độ $1455 - 2200^\circ\text{C}$, độ bền này chỉ thua kém một ít so với graphit. Trong dòng khí N_2 , carborun bị phân huỷ dễ dàng ở 1400°C để thành C và Si_3N_4 . Đây là phản ứng có giá trị khi chế tạo composit SiC – Si_3N_4 .

Khi tiếp xúc với kim loại hay oxit của Fe, Mn, Al, ... carborun đều bị phân huỷ ở nhiệt độ trên 1200°C để tạo ra ferro silic, mangan silic và Al_4C_3 .

Một vấn đề có ý nghĩa thực tế là tác dụng của oxi đối với SiC. Nếu đem hạt $63 \mu\text{m}$ nung nóng ở nhiệt độ khác nhau duy trì 8 giờ trong oxi thì mức độ oxi hoá như trong bảng 3.

Bảng 3. Mức độ oxi hoá của carborun

Mức độ oxi hoá	Mức độ oxi hoá, % tại nhiệt độ			
	900 °C	1100 °C	1300 °C	1500 °C
Loại xanh	0,3	1,5	3,6	5,8
Loại xám	0,2	0,8	2,8	6,7
Loại đen	0,4	1,8	3,6	3,6

Phản ứng oxi hoá có thể viết đơn giản:



Sản phẩm phản ứng là màng SiO_2 bao quanh hạt SiC nhờ vậy nó bảo vệ SiC không bị oxi hoá mạnh thêm. Tuy nhiên, tạp chất Al_2O_3 , MgO sẽ phá huỷ nhanh chóng màng SiO_2 vô định hình trên SiC và SiC lại bị oxi hoá mạnh. Nếu có mặt hơi nước thì càng tăng quá trình oxi hoá của SiC. Mức độ có hại đối với SiC khi oxi hoá có thể xếp như sau: $\text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Để bảo vệ SiC có khá nhiều biện pháp khác nhau. Song biện pháp tốt nhất là nguyên liệu SiC phải sạch, ít tạp chất. Tiếp theo là mật độ sản phẩm cao, độ xốp nhỏ, độ thấm khí nhỏ, có ít kim loại Si trên mặt, v.v.

4. Gia công và phân loại

Carborun dạng cục tinh thể lớn đầu tiên phải phân loại xanh và đen. Sau đó chúng được đập, nghiền, sàng làm giàu và phân loại theo độ lớn. Sản phẩm sau nghiền sẽ được làm giàu và loại trừ tạp chất. Đầu tiên dùng nước để rửa, lúc này graphit sẽ nổi và loại trừ. Cuối cùng dùng axit H_2SO_4 hay HCl để loại trừ tạp chất sắt trong sản phẩm. Carborun thường chứa 0,1–5% tạp chất. Trong công nghiệp thường có hai loại xanh và đen, thành phần điển hình của chúng cho trong bảng 4. Thành phần thực tế còn phụ thuộc vào nơi sản xuất chúng.

Bảng 4. Thành phần hoá của carborun, % khối lượng

Carborun	SiC	Si _{tự do}	C _{tự do}	Fe	Al	CaO	SiO ₂
Xanh	98,80	0,59	0,03	0,11	0,06	0,01	–
Đen	96,21	–	0,13	1,05		–	0,94

Loại carborun xanh thường dùng cho sản xuất đá mài, giấy nhám, v.v... và sản phẩm carborun chịu lửa đặc biệt. Loại carborun đen là nguyên liệu chủ yếu để chế tạo vật liệu chịu lửa thông thường.

Đối với hạt carborun thì độ xốp của nó là đặc trưng quan trọng. Trên 50% tinh thể carborun có chứa các lỗ mà hình dạng của các lỗ này rất khác nhau. Một số trường hợp thể tích lỗ lại lớn hơn thể tích vật chất của hạt mà bề mặt trong của lỗ là lớp graphit. Kim loại Si có mặt nhiều ở bên trong tinh thể SiC đôi khi có ngay ở bề mặt. Còn graphit thường ở lớp bề mặt trong của lỗ. Một số carborun chứa cả graphit và Si, nhưng một số chỉ chứa một trong hai.

Trong carborun người ta còn tìm thấy quartz, cristobalite, CaC_2 , FeC_2 , thủy tinh silicat và mullite tách ra từ thủy tinh này. Thành phần pha% thể tích của carborun kỹ thuật như sau: SiC 97,3 – 99,9%; Si 0,1 – 2,5%; Silicat vết – 0,1%; FeC_2 vết – 0,5%

II. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CARBORUN LIÊN KẾT SiO_2

1. Phương pháp oxi hoá

Dùng phối liệu SiC không cho thêm phụ gia nào, khi nung bề mặt của các hạt tiếp xúc với nhau sẽ bị oxi hoá để tạo ra SiO_2 . Chính SiO_2 sẽ hàn gắn các hạt, tạo màng SiO_2 trên các hạt và làm sản phẩm bền vững. Như vậy tác dụng của quá trình oxi hoá lại dẫn tới tăng cường độ và giảm độ xốp của sản phẩm. Thành phần hạt và áp lực tạo hình có ảnh hưởng rất lớn đến mật độ sắp xếp của sản phẩm. Thành phần hạt đảm bảo mật độ cao như sau:

30 – 50% hạt 1 – 0,7 mm; 10 – 30% hạt 0,3 – 0,25 mm; 40 – 50% hạt < 0,025 mm

Chất kết dính cho phối liệu có thể dùng các loại khác nhau như CLS, mật rỉ, tinh bột, PVA (Polyvinyl Alcohol), v.v... Phối liệu được chuẩn bị như các sản phẩm khác với chất kết dính tương ứng. Sản phẩm có thể tạo hình bằng phương pháp bán khô hoặc dẻo.

Để chế tạo sản phẩm tốt, chất lượng cao, người ta dùng ethyl silicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ở dạng dung dịch với rượu methylic và nước. Ở nhiệt độ cao ethyl silicat bao quanh hạt SiC sẽ phân huỷ và màng thuỷ tinh SiO_2 tạo thành đều trên mặt hạt, liên kết chặt chẽ các hạt. Nhờ vậy sản phẩm rất bền vững và có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm^2 trên 1750°C .

2. Phương pháp dùng phụ gia SiO_2

Trong phương pháp này người ta dùng phối liệu 90 – 95% SiC có thành phần hạt khác nhau với 10 – 5% phụ gia nhỏ hơn 0,088mm. Về nguyên tắc, phụ gia SiO_2 nghiền mịn có nhiều dạng khác nhau như quartzit, dung dịch keo $\text{Si}(\text{OH})_4$, silicafume (SiO_2 ngưng đọng từ hơi), v.v. Tuy nhiên có thể dùng một chút ethyl silicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ thêm vào hỗn hợp trên sẽ cho kết quả tốt hơn nhiều. Tính chất của sản phẩm carborun liên kết silic cho trong bảng 5.

Bảng 5. Tính chất của sản phẩm carborun liên kết silic

Các chỉ tiêu		Sản phẩm Ucraina	Sản phẩm Nga
Độ xốp biểu kiến, %		17,5	20,5 – 22,3
Khối lượng thể tích, g/cm ³		2,65	2,33 – 2,41
Cường độ kháng nén, kg/cm ²		1210	456 – 493
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C		–	1630 – 1760
Hệ số thấm khí l.m/m ² .h.mmH ₂ O		0,020	2,55
Tăng thể tích khi nung		–	0,7 – 0,83
Thành phần hoá học, % khối lượng	SiO ₂	6,1	–
	SiC	86,6	89,8
	Al ₂ O ₃	2,1	–
	Fe ₂ O ₃	4,6	–
	CaO	0,5	–
	MgO	0,2	–
	R ₂ O	0,12	–

Hiện nay các tấm kê trụ đỡ dùng trong công nghiệp gốm sứ đều dùng loại sản phẩm này. Tuy nhiên, hàm lượng SiO₂ khoảng 7 – 8%, đặc biệt hàm lượng Al₂O₃ < 0,5%, rất thấp. Do đó chất lượng sản phẩm tương đối cao và tuổi thọ dùng trong lò gốm sứ với nhiệt độ nung dưới 1300°C tương đối dài.

III. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CARBORUN LIÊN KẾT SILICAT

Trong phạm vi phần này chỉ nêu lên vật liệu chịu lửa mà thành phần chủ yếu là carborun còn thành phần liên kết là silicat. Với chất liên kết silicat chiếm tối đa 20% có thể là đất sét, mullite, corun (Al₂O₃).

1. Carborun liên kết đất sét

Sản phẩm loại này chủ yếu là carborun và thành phần hạt của chúng đóng vai trò quan trọng nhất. Đất sét đưa vào phối liệu từ 3 đến 20% và vai trò lấp đầy khoảng không giữa các hạt carborun. Nhờ vậy mà mật độ của

mộc sau ép tạo hình đạt giá trị cao. Mật khác đất sét cũng làm giảm ma sát giữa các hạt cũng như giữa phối liệu và thành khuôn khi ép bán khô. Điều đó cũng giúp ích cho việc giảm độ xốp của mộc sau tạo hình.

Do lượng đất sét đưa vào phối liệu tương đối ít nên cần phải dùng đến keo kết dính. Keo kết dính này có thể là tinh bột (5%), mật rỉ, CLS (1 – 2% khối lượng khô), keo hữu cơ khác.

Các loại bao nung dùng cho gốm sứ thường dùng loại carborun liên kết với 3 đến 20% đất sét chịu lửa. Những sản phẩm này đều nung ở nhiệt độ 1400 – 1450°C. Đôi khi dùng carborun liên kết với cordierite tổng hợp nung ở 1300 – 1400°C. Sản phẩm loại này có độ bền sốc nhiệt cao.

Bảng 6. Tính chất sản phẩm carborun liên kết đất sét

Các chỉ tiêu	Hàm lượng đất sét, %				
	3	3	10	10	20
	Đơn vị sản xuất A	Đơn vị sản xuất B	Đơn vị sản xuất A	Đơn vị sản xuất B	Đơn vị sản xuất C
Hàm lượng SiC, %	88,4 – 90,6	80 – 84	–	78 – 79	73 – 75
Độ xốp, %	24 – 26	20 – 25	15 – 21	14 – 23	27 – 31
Cường độ kháng nén, kg/cm ²	485 – 620	300 – 500	400 – 1000	–	120
Độ thấm khí, l.m/m ² .h.mmH ₂ O	–	6,5 – 25,9	0,8 – 1,0	–	0,5
Độ dẫn nhiệt, kcal/m.h.độ	6,3 – 8,5	–	7,2 – 8,5	–	4,0
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm ² , °C	1380–1530	1530–1560	1680–1700	–	1450

Trong quá trình sử dụng, sản phẩm carborun liên kết đất sét sẽ bị biến thành màu nâu đỏ do tạo ra SiS₂. Nguyên nhân chính là lưu huỳnh của môi trường sẽ phá huỷ SiC để tạo SiS₂, chất này bay hơi ở nhiệt độ 940°C và khi nguội đi lại trở thành SiS₂ và Si. đương nhiên Si không tồn tại và bị oxi hoá ngay. Tính chất một số sản phẩm carborun liên kết đất sét cho trong bảng 6.

2. Carborun liên kết cao alumin

Như đã biết, sản phẩm cao alumin nằm trong một dải khá rộng, ở đây chỉ trình bày sản phẩm mà thành phần liên kết ứng với mullite (3Al₂O₃.2SiO₂), mullite corun và corun (Al₂O₃).

Nguyên liệu dùng làm chất liên kết là đất sét chịu lửa, oxit nhôm kỹ thuật nghiền mịn. Tổng lượng chất liên kết là 10%, thành phần hạt của carborun như sau: 50% hạt 0,6 – 0,5mm, 10% hạt 0,3 – 0,25mm, 30% hạt 0,15 – 0,12mm. Phôi liệu ép dưới áp suất 400 kg/cm², độ xốp của viên mộc sau ép dao động trong khoảng 23 – 30%.

Tính chất của sản phẩm carborun – mullite với lượng mullite tương ứng khác nhau cho vào phôi liệu dưới dạng đất sét chịu lửa và α -Al₂O₃ nghiền mịn cho trong bảng 7. Qua bảng này ta thấy cường độ sản phẩm tăng mạnh khi nhiệt độ tăng từ 1350°C lên 1450°C. Tuy nhiên đến 1500°C cường độ bị giảm đi.

Bảng 7. Tính chất sản phẩm carborun liên kết mullite

Thành phần phôi liệu, %		Phụ gia đặc biệt, %	Độ xốp của mộc, %	Độ xốp sau nung ở nhiệt độ, %			Cường độ kháng nén sau nung ở nhiệt độ, kg/cm ²		
Carborun	Phụ gia			1350°C	1450°C	1500°C	1350°C	1450°C	1500°C
95	5	–	18,5	19,3	20,5	21,1	230	1060	720
90	10	–	15,1	15,9	16,6	17,2	490	1190	1030
85	15	–	13,8	14,4	–	15,7	770	–	1140
95	5	2% talc	17,9	18,9	19,4	20,2	280	1160	800
90	10	2% talc	14,8	16,6	17,6	17,4	380	–	1090
85	15	2% talc	12,3	12,6	14,0	14,6	730	1500	1130

Việc sử dụng talc như là phụ gia tổng hợp α -Al₂O₃ với đất sét chịu lửa đã làm giảm độ xốp đến 14% với cường độ kháng nén cao nhất 1500kg/cm². Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm² đạt tới trên 1700°C với lượng mullite 5 – 15%, trong đó có cả loại thêm 2% talc.

Tương tự như vậy phôi liệu từ carborun với mullite – corun (85% Al₂O₃) và corun được chuẩn bị với thành phần hạt của carborun như sau: 40% hạt 0,6 – 0,5 mm, 20% hạt 0,3 – 0,25 mm, 40% hạt 0,15 – 0,12 mm. Trong cả hai loại liên kết mullite – corun và liên kết corun đều có loại dùng phụ gia 2% talc. Độ xốp của sản phẩm liên kết corun nói chung là cao hơn so với loại liên kết mullite – corun và mullite. Đồng thời cả ba loại đều thấy

rõ tác dụng của phụ gia talc đối với độ xốp và cường độ của sản phẩm. Các loại sản phẩm trên đều có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng trên 1700°C.

Để cường độ liên kết cao đối với bán thành phẩm khi ép tạo hình, người ta cũng dùng khoảng 2% keo CLS hoặc các phụ gia hữu cơ khác. Trong quá trình nung đều có sự biến đổi thành phần hoá học do có thể một phần SiC bị oxi hoá, mặc dù khi đưa vào phối liệu đúng như thành phần đã dự tính. Nhìn chung, sản phẩm carborun liên kết cao alumin đều có cường độ cơ học cao, nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm² đều trên 1700°C, độ bền sốc nhiệt cao, độ dẫn nhiệt và thẩm khí đều lớn.

IV. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CARBORUN ĐẶC BIỆT

Đây là loại vật liệu chịu lửa mà các hạt carborun liên kết trực tiếp với nhau hoặc qua một pha liên kết đặc biệt khác.

1. Carborun tái kết tinh

Nhìn chung Carborun rất khó kết khối. Để sản xuất sản phẩm carborun tái kết tinh người ta dùng phối liệu 100% carborun với thành phần hạt xác định. Dùng chất kết dính CLS hay PVA hay chất hữu cơ khác để phối liệu có độ liên kết và ép tạo hình. Sau đó được sấy và nung sản phẩm đến nhiệt độ rất cao 2150 – 2200°C. Quá trình kết khối ở đây nhờ pha khí trên bề mặt của carborun với áp suất hơi đạt được khá cao ở nhiệt độ cao. Áp suất hơi bão hoà ở trên bề mặt hạt nhỏ sẽ lớn hơn trên bề mặt hạt lớn. Hơi sẽ khuếch tán và khi áp suất hơi vượt quá giá trị bão hoà thì có sự ngưng đọng hay kết tinh và các tinh thể nhỏ này thường nằm ở chỗ tiếp xúc giữa hai hạt. Nhờ vậy các hạt được gắn với nhau bởi chính tinh thể SiC tạo thành khi ngưng tụ. Do đó quá trình kết khối cũng như hoàn thiện tinh thể SiC phải được tiến hành ở nhiệt độ rất cao và tốt nhất ở 2150 – 2200°C với cường độ cơ học cao nhất kèm theo giảm khối lượng sản phẩm cũng có nghĩa là độ xốp sản phẩm tăng lên. Tổn thất khối lượng 2 – 4% giữa nhiệt độ 1600 – 2250°C và tăng mạnh lên 7% khi nhiệt độ 2275 – 2300°C.

Khi nghiên cứu mức độ oxi hoá, người ta thấy rằng sản phẩm chế tạo có phụ gia bor không bị oxi hoá khi duy trì ở 1600°C tới 15 giờ.

2. Vật liệu chịu lửa cacborun tự liên kết

Vật liệu chịu lửa cacborun tự liên kết là sản phẩm có mật độ cực kỳ cao và đạt xấp xỉ mật độ lý thuyết của SiC. Sản phẩm này được sản xuất theo một quy trình đặc biệt và được phát triển mạnh do ứng dụng của chúng rất rộng.

Công nghệ sản xuất sản phẩm loại này là tổng hợp được SiC mới ngay trong lòng phối liệu chứa C bởi hơi Si ở nhiệt độ cao. Các tinh thể SiC mới tạo thành sẽ hàn gắn các hạt cacborun và lấp đầy các lỗ xốp. Điều đó dẫn tới cường độ liên kết của cacborun rất cao, độ xốp sản phẩm giảm dần tới 0%.

Để chuẩn bị phối liệu, cacborun phải nghiền mịn với thành phần hạt như sau: 60% hạt < 0,175 mm, 15% hạt 0,07 mm, 25% hạt < 0,02 mm hoặc có thể dùng 100% hạt < 0,02 mm.

Nguyên liệu carbon đưa vào phối liệu thường là graphit sạch có kích thước khoảng 0,005mm. Lượng graphit cho vào phối liệu 30 và 60%.

Hỗn hợp SiC và graphit được trộn đều theo phương pháp ướt, sau đó sấy và cho thêm phụ gia kết dính hữu cơ như PVA, nhựa. Sản phẩm được tạo hình dưới áp lực 500 – 700 kg/cm² sau đó sấy ở nhiệt độ 40°C rồi đến 110°C.

Nung sản phẩm là quá trình quan trọng và phức tạp nhất. Nếu sản phẩm được tiến hành nung ở áp suất thường thì phải tiến hành ở 2050°C trong hơi Si. Tuy nhiên, nếu thực hiện quá trình nung trong chân không thì chỉ cần nung ở 1600°C. Thời gian nung phụ thuộc vào độ dày của sản phẩm cũng như độ thấm khí của chúng. Vật liệu càng mỏng thời gian nung càng ngắn và ngược lại. Để có được hơi Si, phải có nồi nấu Si bằng graphit, tốt hơn cả là dùng nồi bằng B₄C (carbua bor hay boron carbide). Trong quá trình nung, thể tích sản phẩm hầu như không thay đổi, do đó có thể sản xuất sản phẩm có kích thước chính xác được.

Đặc điểm loại sản phẩm này là hàm lượng SiC rất cao và mật độ của chúng thuộc loại siêu cao và đạt trên 95% mật độ lý thuyết có thể có.

Thành phần% của chúng dao động trong một khoảng lớn:

SiC 98,3 – 94,7; Fe 0,05 – 0,5; Si 1,5 – 4; Al 0,08 – 0,3; C 1,0 – 0,5

Hàm lượng Fe, Al nhiều hay ít phụ thuộc vào tạp chất có trong cacborun. Nếu dùng cacborun sạch thì trong sản phẩm chỉ có chứa 3% Si và 0,2% C tự do.

Cường độ cơ học của sản phẩm rất cao ở nhiệt độ thường và ngay cả ở nhiệt độ 1500°C như trong bảng 8.

Cường độ kháng nén ở nhiệt độ thường đối với mẫu nhỏ có thể đạt 10550 kg/cm². Độ bền hoá của chúng rất cao khi tác dụng với các axit vô cơ như HCl, HNO₃, H₂SO₄ hoặc hỗn hợp của chúng. Ngay cả đối với axit HF cũng chỉ tương tác yếu. Độ bền hoá còn thể hiện ở tính chống oxi hoá của không khí chứa hơi nước ở nhiệt độ cao như trong bảng 9.

Độ dẫn nhiệt của vật liệu carborun tự liên kết rất cao và giảm khi tăng nhiệt độ. Hệ số giãn nở nhiệt của chúng tương đối thấp, trong khoảng 35 – 1200°C hệ số giãn nở nhiệt $5,29 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ đối với loại hạt thô và $4,09 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ đối với loại hạt mịn, độ bền sốc nhiệt thuộc loại tuyệt vời.

Bảng 8. Cường độ uốn của sản phẩm carborun tự liên kết ở nhiệt độ khác nhau

Sản phẩm	Cường độ uốn, kg/cm ² ở nhiệt độ		
	35°C	1200°C	1500°C
Hạt thô	1050	1125	910
Hạt mịn	1690	1760	1270

Bảng 9. Mức độ oxi hoá của carborun tự liên kết

Sản phẩm	Giảm khối lượng mg/cm ² khi thời gian lưu		
	5 giờ	20 giờ	60 giờ
Hạt thô ở nhiệt độ 1200°C	0,20	0,23	0,24
Hạt thô ở nhiệt độ 1400°C	1,00	1,57	1,65
Hạt mịn ở nhiệt độ 1200°C	0,51	0,55	0,62

Do những tính chất dẫn điện, dẫn nhiệt cao lại bền sốc nhiệt cao nên nó được dùng rộng rãi trong công nghiệp. Nếu dùng trong khí trơ thì vật liệu này có thể dùng lâu dài ở 2350°C còn trong môi trường oxi hoá có thể dùng lâu dài ở 1700°C.

Ngày nay, ở nước ta đã sử dụng những vật liệu này làm thanh dầm để đặt các tấm kê nung sản phẩm gốm sứ các loại. Cường độ của chúng rất cao, chịu được tải trọng lớn khi nung và một số ưu việt khác nên tuổi thọ của chúng trong các lò nung gốm sứ rất dài.

Loại vật liệu này cũng được ứng dụng nhiều trong công nghiệp lò như các vòi đốt nhiên liệu, các ống thu hồi nhiệt liên tục (recuperator) để nung nóng không khí trước khi vào cháy nhiên liệu, các ống đo nhiệt độ cao, v.v. Nó cũng được sử dụng trong động cơ tuốc bin phản lực, tuốc bin khí trong công nghiệp vũ trụ, công nghiệp quốc phòng.

3. Carborun liên kết nitrua silic Si_3N_4 (Composite SiC – Si_3N_4)

Nguyên tắc cơ bản để tạo ra Si_3N_4 bên cạnh SiC hay composite SiC – Si_3N_4 là dùng phối liệu carborun có chứa bột kim loại Si mịn. Khi nhiệt độ tăng cao, trong môi trường nitơ, Si_3N_4 được hình thành và liên kết các hạt SiC.

Si_3N_4 có hai dạng thù hình α và β . Loại $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ tạo ra ở nhiệt độ thấp còn $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ là dạng ở nhiệt độ cao, cả hai dạng đều kết tinh trong hệ lục phương. Sự chuyển đổi $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ không biến đổi thể tích vì mật độ của dạng α là $3,184 \text{ g/cm}^3$ và của β là $3,187 \text{ g/cm}^3$, nghĩa là gần bằng nhau. Trong điều kiện kỹ thuật, khi tổng hợp Si_3N_4 ta sẽ nhận được hỗn hợp của hai dạng α và β . Khi nung nóng trong môi trường khí N_2 sạch thì tất cả chuyển sang dạng α ở 1550°C trong thời gian 16 giờ.

Điểm nóng chảy của Si_3N_4 tương đối cao và đạt 1900°C . Độ giãn nở nhiệt tương đối thấp và chỉ đạt $2,8 - 3,2 \cdot 10^{-6}/\text{độ}$ trong khoảng $0 - 100^\circ\text{C}$. Nó bền vững đối với oxi hoá đến 1500°C và bền vững với tác dụng của nhiều kim loại ở nhiệt độ cao, kiềm, axit và muối. Si_3N_4 có đặc điểm nổi trội là cường độ kháng nén rất cao và đạt tới $5070 - 6330 \text{ kg/cm}^2$. Quan trọng hơn nữa là cường độ uốn trong khoảng nhiệt độ đó cũng rất cao và đạt $1400 - 1600 \text{ kg/cm}^2$.

Nhờ cường độ cao, độ dẫn nhiệt cao, độ giãn nở nhiệt nhỏ nên chúng có độ bền sốc nhiệt cao và rất ổn định ở nhiệt độ cao. Trên cơ sở đó người ta đã chế tạo sản phẩm composite SiC – Si_3N_4 . Sản phẩm composite này đã thể hiện những ưu việt của cả SiC và Si_3N_4 .

Khi sản xuất sản phẩm carborun liên kết Si_3N_4 thì thành phần hạt của carborun đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng tới độ xốp của chúng. Vì vậy người ta tiến hành một loạt thành phần hạt khác nhau của carborun để tìm ảnh hưởng của chúng đến tính chất sản phẩm như trong bảng 10.

Trong thực tế để sản xuất sản phẩm carborun liên kết silicon nitride có thể dùng SiC xanh hoặc đen. Phối liệu sản xuất bao gồm 30 – 40% hạt thô, 30 – 40% hạt mịn đối với carborun và 30% bột kim loại Si.

Khi trộn phối liệu, đầu tiên là trộn đều các hạt mịn của carborun với bột kim loại Si trong thời gian 4 – 8 phút. Tiếp theo là cho hạt thô và trộn đều 2 phút. Phối liệu được làm ẩm và tăng khả năng kết dính bằng dung dịch chất hữu cơ như CLS, đường, PVA hoặc chất hữu cơ khác đến độ ẩm $4 \pm 0,2\%$. Hỗn hợp được trộn đều trong khoảng 15 – 20 phút.

Sản phẩm được ép tạo hình ở áp suất $\sim 500 \text{ kg/cm}^2$ hoặc bằng các phương pháp tạo hình khác nhau. Nếu sản phẩm dày thì bán thành phẩm cần độ xốp nhất định để N_2 có thể thẩm thấu khuếch tán vào bên trong. Với những sản phẩm mỏng như tấm kê chẳng hạn thì cần mật độ bán thành phẩm cao hơn.

Sau khi sấy đến độ ẩm còn lại khoảng 0,5%, sản phẩm có thể xếp trong lò và nung đến nhiệt độ $1300 - 1350^\circ\text{C}$ trong môi trường N_2 không chứa tạp oxi. Nếu tăng nhiệt độ lên nữa $\sim 1400^\circ\text{C}$ thì một phần SiC bị phân huỷ thành Si_3N_4 và chất khác.

Bảng 10. Ảnh hưởng thành phần hạt và lượng Si đến tính chất sản phẩm composit SiC-Si₃N₄

Hàm lượng trong phối liệu, %				Hạt Si < 0,06 mm	Độ xốp, %	Cường độ kháng nén, kg/cm ²
Hạt carborun						
0,9 – 0,7 mm	0,3 – 0,2 mm	0,15 – 0,125 mm	< 0,06 mm			
50	20	–	–	30	22,2	1780
–	50	20	–	30	24,9	1220
–	–	0	70	30	23,1	2020
–	–	10	60	30	22,9	2020
–	–	30	40	30	24,0	1780
–	10	–	60	30	23,6	2050
–	30	–	40	30	20,2	2300
–	20	20	30	30	21,3	2330
20	20	–	10	50	24,0	2550
13	13	–	24	50	24,3	2550

Nếu nung trong lò đốt bằng nhiên liệu (lò có ngọn lửa) thì sản phẩm đặt trong bao và được phủ một lớp than có lẫn 25% cát nhằm bảo vệ Si khỏi bị oxi hoá. Nhiệt độ nung đạt 1480 – 1520°C và duy trì vài giờ. Lò nung có thể là lò gián đoạn hoặc lò tuynen liên tục. Trong điều kiện đó Si₃N₄ vẫn tạo thành nhưng một số bị oxi hoá, một số Si vẫn còn. Ví dụ phối liệu chứa 20% Si, sau khi nung sẽ chứa 3,8 – 9,6% Si₃N₄, 9,0 – 2,7% Si và 1,9 – 2,5% SiO₂. Nếu phối liệu chứa 30% Si ta sẽ có 3,8% Si₃N₄, 8,4% Si và 6,3% SiO₂. Cường độ nén sản phẩm loại đầu 1000 – 2030 kg/cm² và loại sau 1686 kg/cm².

Như vậy nếu nung trong lò lửa có than cốc và cát bảo vệ, lượng Si₃N₄ tạo ra chỉ khoảng 1/3 so với trong môi trường nitơ. Mặt khác, một số Si tạo ra SiC, SiO₂ còn một số không tác dụng. Tuy nhiên, quá trình nung lại đơn giản mặc dù chất lượng thua kém loại nung trong môi trường nitơ.

4. Tính chất và ứng dụng

Đặc điểm chung của sản phẩm carborun liên kết Si₃N₄ là:

- Độ xốp của chúng tương đối thấp 15 – 19%,
- Cường độ nén cao, ở 20°C 2060 kg/cm²,
- Cường độ kéo ở 1000°C 190 – 196 kg/cm²,
- Độ giãn nở nhiệt 20 – 1200°C 3,8.10⁻⁶/độ,
- Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm² >1800°C,
- Độ bền sốc nhiệt cao
- Độ bền oxi hoá tốt hơn SiC.

Ở nhiệt độ 1600°C trong môi trường không khí, độ oxi hoá của sản phẩm này thấp hơn carborun do độ thấm khí của chúng nhỏ hơn. Đương nhiên ở nhiệt độ thấp hơn nó càng bền đối với không khí. Để so sánh có thể đánh giá bằng độ oxi hoá mg/cm² bề mặt mẫu như cho trong bảng 11.

Bảng 11. Độ oxi hoá của mẫu carborun, mg/cm²

Vật liệu chịu lửa	Độ oxi hoá ở 1600°C khi duy trì		
	5 giờ	10 giờ	15 giờ
Carborun tinh khiết	12,8	13,5	14,0
Carborun liên kết silicon nitride	9,9	11,5	11,7

Ứng dụng của carborun liên kết Si_3N_4 rất đa dạng. Những môi đòi hỏi cường độ cơ học cao ở nhiệt độ cao, môi trường axit, kim loại màu nóng chảy thì loại vật liệu này đáp ứng được yêu cầu.

Do có cường độ cơ học cao ở nhiệt độ cao, lại có độ bền sốc nhiệt lớn, bền vững với môi trường không khí nên các tấm kê cho lò nung gốm sứ từ composite $\text{SiC} - \text{Si}_3\text{N}_4$ đã được sử dụng rộng rãi từ lâu và có tuổi thọ cực kỳ cao.

CHƯƠNG XIV

VẬT LIỆU CHỊU LỬA CHỨA CACBON

Với sự phát triển của công nghệ luyện kim nói chung và luyện thép nói riêng, vật liệu chịu lửa chứa cacbon với chất lượng cao phải phát triển để thoả mãn những yêu cầu kỹ thuật mới đó.

Cacbon nói chung là vật liệu dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, không nóng chảy ở áp suất thường mà nó thăng hoa ở $3640 \pm 25^\circ\text{C}$. Nếu nó có liên kết đồng hoá trị thì điểm nóng chảy của nó ở $4020 \pm 50^\circ\text{C}$ tại áp suất $12,5 \pm 1,5 \text{ MPa}$. Vì vậy, cacbon có điểm nóng chảy cao nhất so với tất cả các loại vật liệu khác. Trong thực tế người ta có thể sản xuất loại $\sim 100\%$ cacbon hoặc pha một phần cacbon vào vật liệu chịu lửa khác nhằm cải thiện tính chất của vật liệu chịu lửa đó.

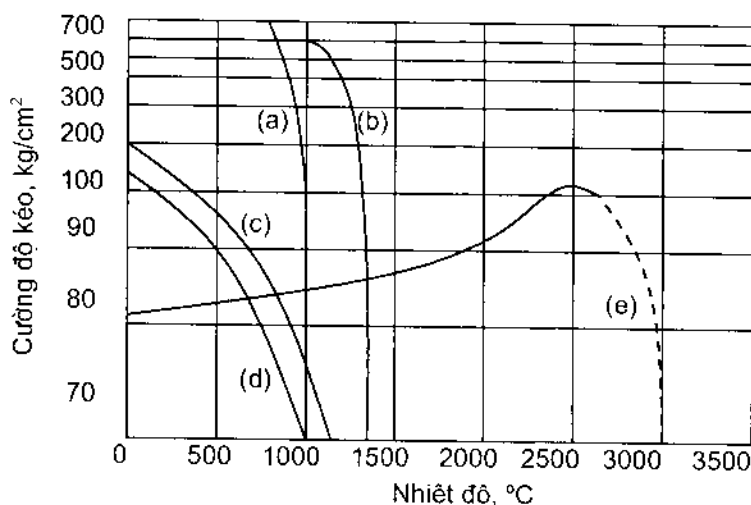
I. NGUYÊN LIỆU CACBON

1. Graphit

Cacbon có ba dạng thù hình: kim cương, graphit (than chì) và cacbon vô định hình. Kim cương là cacbon kết tinh trong hệ lập phương, không màu và trong suốt, không dẫn điện và rắn nhất trong tất cả các khoáng.

Cấu trúc của graphit lại khác hẳn kim cương, nguyên tử cacbon sắp xếp trong hệ lục phương và tạo thành lớp nên mềm, trơn. Chiều dài liên kết giữa hai nguyên tử cacbon là $1,42\text{Å}$, khoảng cách giữa hai lớp là $3,354\text{Å}$ và liên kết này là Van der Waals. Vì vậy, tính chất của graphit là bất đẳng hướng và độ dẫn điện theo trục song song với các mặt gấp 100 lần lớn hơn theo chiều thẳng đứng.

Tính chất đặc biệt của graphit là độ dẫn điện, dẫn nhiệt cao, độ bền sức nhiệt lớn, độ thấm ướt kim loại kém, bền xỉ cao. Tính chất rất đặc biệt so với các loại vật liệu chịu lửa khác là cường độ kéo của nó không giảm mà tăng dần theo nhiệt độ đến khoảng 2000°C sau đó tăng mạnh tới 2500°C như trong hình 1.



Hình 1. Cường độ ở nhiệt độ cao của một số vật liệu

- (a) Hợp kim chịu nhiệt độ cao; (b) Alumina bán nóng chảy;
 (c) Spinel bán nóng chảy; (d) Berilia bán nóng chảy; e) Graphit.

Tính chất quý giá này của graphit cho phép ta ứng dụng nó xây lò, làm các nồi nấu kim loại đen và màu. Hơn thế nữa có thể làm chày và khuôn ép vật liệu chịu lửa hay kim loại bột ở nhiệt độ cao vì ở nhiệt độ càng cao cường độ của graphit càng lớn. Trong thiên nhiên có hai loại graphit: loại vẩy có tinh thể kết tinh rất tốt với kích thước hạt 0,1 – 2,0 mm, loại vô định hình (amorphous graphite) tồn tại ở dạng khối. Graphit vô định hình phải nung để loại trừ độ ẩm và chất bốc trước khi sử dụng. Ngoài hai loại thiên nhiên còn có graphit nhân tạo.

2. Than đá

Than đá là dạng cacbon vô định hình. Một số than rất khó graphit hoá thậm chí nung tới 3000°C, một số khác lại rất dễ graphit hoá. Mặc dù vậy

graphit nhân tạo được chuẩn bị bằng cách graphit hoá loại cacbon mềm và nói chung chỉ là loại graphit đa tinh thể vì nó chứa rất nhiều vi tinh thể graphit. Vì vậy, độ lớn tinh thể cũng như tính bất đẳng hướng thấp hơn nhiều so với graphit vảy thiên nhiên.

3. Cốc dầu mỏ và cốc nhựa than

Cốc dầu mỏ được sản xuất từ nhựa đường sau khi đã nung nóng đến 1200°C . Cốc nhựa than sản xuất từ nhựa than đá đôi khi gọi là hắc ín nung ở 1200°C . Cả hai loại cốc trên đều nung trong điều kiện không có không khí và dùng để làm nguyên liệu sản xuất graphit nhân tạo vì nó chứa ít tro xỉ, dễ graphit hoá, hệ số giãn nở nhiệt thấp. Cốc dầu mỏ và cốc nhựa than cần có độ ẩm không quá 3%, độ tro 0,3 – 0,8%, hàm lượng lưu huỳnh không quá 1%, hàm lượng chất bốc không quá 7%, khối lượng thể tích khoảng $0,85\text{g}/\text{cm}^3$, khối lượng riêng gần $1,8\text{g}/\text{cm}^3$.

4. Cốc luyện kim

Than cốc luyện kim dùng cho lò cao nấu gang được sản xuất từ loại than để luyện cốc được loại trừ chất bốc khỏi than ở khoảng 1000°C trong điều kiện không có không khí. Than cốc luyện kim có cường độ cơ học cao, độ bền chống bào mòn tốt nên được coi là nguyên liệu sản xuất block cacbon để lót cho lò cao nấu gang và lò đúc. Loại dùng cho lò đúc chất lượng cao hơn do nhiệt độ cốc hoá cao hơn và hàm lượng tro xỉ thấp hơn.

5. Than antraxit nhiệt luyện

Antraxit nhiệt luyện là than đã được nhiệt phân ở $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ và được coi là nguyên liệu cơ bản để sản xuất gạch chịu lửa cacbon trong một thời gian dài. Để có được antraxit nhiệt luyện với chất lượng cao thì phải chọn loại than antraxit có độ tro $<5\%$, S $<1,5\%$, khối lượng riêng không lớn hơn $1,5\text{g}/\text{cm}^3$.

II. CHẤT LIÊN KẾT

Chất liên kết dùng cho vật liệu chịu lửa chứa cacbon rất khác nhau. Tùy theo yêu cầu về chất lượng của gạch mà có thể dùng đơn lẻ hoặc hỗn hợp các chất liên kết với nhau.

1. Dầu cốc

Dầu cốc hay hắc ín là sản phẩm thu được từ khối lò luyện cốc. Đây là chất lỏng nhớt có màu từ nâu hung đến đen, khối lượng riêng dao động 1,05 – 1,25 g/cm³. Thành phần và tính chất của chúng rất khác nhau chủ yếu phụ thuộc vào loại than, nhiệt độ cốc hoá. Dầu cốc chất lượng tốt có độ ẩm không quá 8%, cacbon tự do không quá 9% khối lượng riêng 1,16 – 1,20 g/cm³, có hiệu quả làm sét đặc, trị số cốc hoá cao, cho cường độ sản phẩm sau nung rất tốt.

2. Nhựa than

Nhựa than đá (coal tar pitch hay pek) là vật thể rắn có màu đen hung. Đây là cặn còn lại sau khi chưng cất dầu cốc hay hắc ín ở nhiệt độ 360°C, ở nhiệt độ này, nước và một số chất hữu cơ bay đi. Nhựa than đá có khoảng mềm của chúng từ 40 – 100°C và chia ra loại mềm, trung bình và loại dùng cho điện cực.

3. Nhựa đường

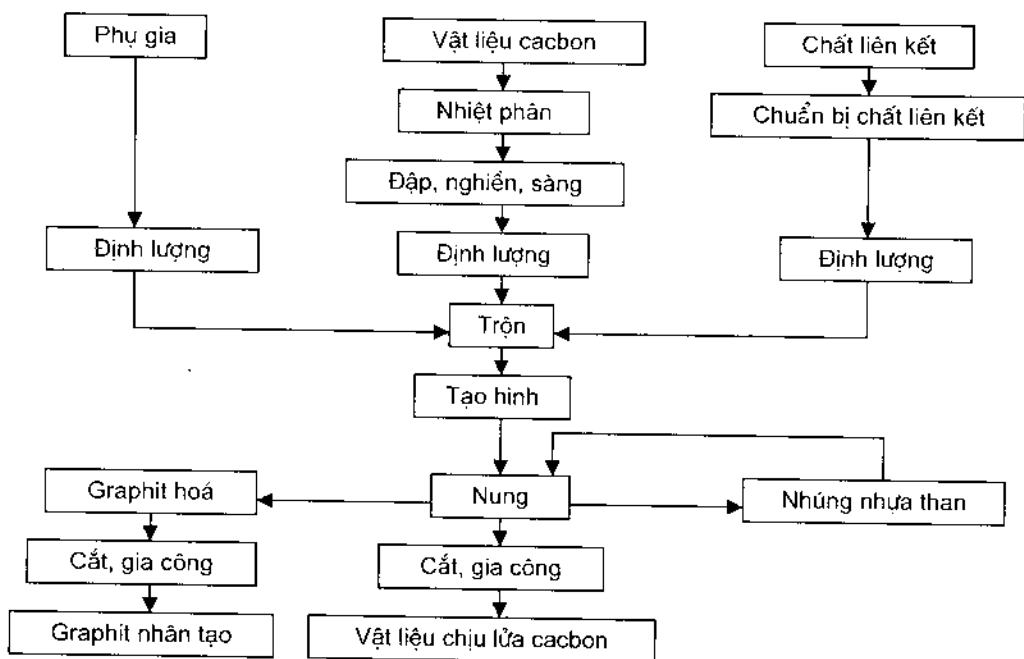
Nhựa đường hay bitum dầu mỏ là sản phẩm cuối cùng sau khi cracking dầu mỏ ở khoảng 500°C trong chân không. Ở nhiệt độ thường nhựa đường ở trạng thái rắn, đen óng, nhiệt độ mềm của chúng có thể 40 – 80°C.

4. Nhựa phenolic (phenolic resin)

Nhựa phenolic dưới dạng novolac và resol. Đây là sản phẩm hữu cơ được dùng trong điều kiện riêng. Ngoài nhựa phenolic còn có nhiều loại nhựa khác được sử dụng trong công nghệ này.

III. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CACBON

Công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa cacbon hầu như đều có công nghệ gần giống nhau. Dãy chuyển sản xuất của chúng được minh họa trong hình 2.



Hình 2. Sơ đồ dây chuyền sản xuất gạch chứa cacbon

1. Nguyên liệu và phối liệu

Nguyên liệu chủ yếu ở đây là than cốc và than antraxit đã nhiệt luyện ở nhiệt độ 1300 – 1400°C. Độ tro và hàm lượng lưu huỳnh càng nhỏ càng tốt. Sau khi đập, nghiền, sàng, than đó được đưa vào két chứa riêng.

Tất cả sản phẩm than đều có thành phần hạt tương tự nhau. Kích thước sản phẩm càng lớn thì kích thước hạt lớn nhất sẽ tăng nhưng không quá 10 mm vì kích thước quá lớn sẽ làm sản phẩm kém đồng nhất. Hạt quá nhỏ làm sản phẩm khó sít đặc khi đóng khuôn, mặt khác lại cần nhiều chất liên kết hơn so với hạt lớn, vì vậy lượng hạt nhỏ cũng cần hạn chế. Tốt hơn cả là thành phần hạt cần đảm bảo 40% hạt lớn và 60% hạt nhỏ. Hạt lớn có kích thước gấp 10 lần hạt nhỏ.

Than cốc hay antraxit nhiệt luyện là vật liệu gầy, vì vậy để có thể tạo hình được phải dùng chất liên kết với lượng khoảng 20% đối với hạt thô và 25% đối với hạt nhỏ. Chất liên kết này có thể dùng một trong các loại trên, nhưng tốt nhất là dùng hỗn hợp, ví dụ 73,5% nhựa than đá, 18% dầu

anthracen, 3,5% bitum dầu mỏ. Dầu anthracen đóng vai trò dung môi hoà tan pitch, còn bitum dầu mỏ đóng vai trò điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp. Ở nhiệt độ cao, chất liên kết sẽ bị cốc hoá và liên kết các hạt than đồng thời co sản phẩm. Vì vậy, lượng chất liên kết sử dụng quá nhiều cũng không tốt.

Để phối liệu tăng độ dẻo, người ta có thể dùng thêm phụ gia đó là graphit thiên nhiên. Sự có mặt của graphit làm các hạt phối liệu trơn và dễ dàng sắp xếp chặt chẽ hơn khi có tác dụng của áp lực.

Phối liệu được trộn trong máy trộn quả lăn hoặc máy trộn hai trục ở 120 – 160°C. Chất liên kết nóng chảy sẽ thấm ướt các hạt và tạo thành một màng mỏng quanh các hạt. Điều đó sẽ tạo điều kiện tốt cho quá trình tạo hình sau này.

2. Tạo hình sản phẩm

Tạo hình sản phẩm được tiến hành bằng các phương pháp khác nhau, có thể nén ép, ép đùn, đùn bằng không khí nén. Đối với sản phẩm kích thước nhỏ dùng máy ép 100 – 300 tấn, sản phẩm kích thước lớn phải dùng máy ép 1000 – 2500 tấn và lực ép có thể từ 600 kg/cm² đến 1000 – 2000 kg/cm² tùy thuộc loại và nhiệt độ tạo hình. Sau khi tạo hình, sản phẩm nguội đi và đóng cứng lại, từ đó có thể xếp vào lò để nung.

3. Nung sản phẩm

Nung sản phẩm được thực hiện trong lò con thoi, lò tuynen không tiếp xúc với không khí. Lò tuynen có nhiều ưu việt hơn so với lò khác. Trên xe goòng phải tạo thành những hộp kín hoặc bao nung để đặt sản phẩm vào trong và cũng rải bột cốc vụn làm đệm nhằm chống oxi hoá. Thời gian nung kéo dài đến 120 giờ tùy theo kích thước sản phẩm, nhưng phải chậm ở đoạn 30 – 40°C là đoạn phối liệu mềm và toả khí. Nhiệt độ nung cực đại 1400 – 1450°C. Sau khi ra lò, các khối gạch cần được cất mài nhằm hoàn thiện kích thước và hình dạng.

4. Tính chất và ứng dụng

Tính chất điển hình của các loại gạch than của Nhật cho trong bảng 1. Các loại gạch cacbon hay gạch than được sử dụng rộng rãi để lót đáy và tường bên của lò cao nấu gang. Ví dụ với lò cao có thể tích bên trong 5000 m³ cần tới 160 loại gạch, số lượng block than là 1500 và tổng khối lượng 1800 tấn.

Trong lò cao nơi chứa hoặc tháo gang lỏng có nhiệt độ 1500 – 1550°C, độ bền của gạch có thể đạt trên 12 năm và cần phải có bao nước (làm nguội) bảo vệ bên ngoài do độ dẫn nhiệt của gạch cacbon khá lớn.

Bình thường khi thiết kế lò cao người ta chỉ đặt tuổi thọ 5 – 7 năm do hiện nay dung tích lò đã lớn 4000 – 5000 m³, dùng không khí giàu oxi. Để tăng tuổi thọ của block cacbon cũng có thể dùng phương pháp cho khối block cacbon đã nung nhúng thấm vào chất liên kết rồi lại nung lần nữa. Nhờ vậy các lỗ xốp lại nhỏ hơn nữa do lớp cốc mới được tạo ra trên thành lỗ xốp cũ.

Bảng 1. Tính chất vật liệu chịu lửa cacbon

Ký hiệu vật liệu	A Antraxit	B Antraxit	C Antraxit graphit	D Graphit	E Graphit	F Graphit nhân tạo
Phương pháp tạo hình	đùn ép	đùn ép	ép	ép	đùn ép	đùn ép
Khối lượng thể tích, g/cm ³	1,56	1,62	1,71	1,78	1,61	1,62
Khối lượng riêng, g/cm ³	1,93	1,99	2,11	2,24	2,13	2,18
Hàm lượng cacbon, %KL	96	83	77	76	99	99,6
Độ xốp tổng, %	19	18,5	19	20,5	24	26
Đường kính lỗ xốp, μm	5	0,3	0,05	0,05	5	3
Độ thấm khí, m ³	150	4	< 0,5	< 0,5	210	250
Cường độ nén nguội, MPa	38,3	44,1	65,7	60	29,4	21,6
Cường độ uốn, MPa	11,8	12,8	14,7	16	9,8	9,8
Hệ số giãn nở nhiệt 10 ⁻⁴ /°C	3,3	3,4	3,5	3,4	3,5	3,5
Độ dẫn nhiệt, W/m.độ 20°C					37	128
200°C	14,8	12,8	20,8	37	36	116
400°C	15,7	13,5	21,1	35	34	93
600°C	16,5	14,2	21,6	33	33	78
800°C	17,4	14,9	21,9	31	33	67
Độ bền kiểm ASTM *	LC	U/LC	U	U	U/LC	U
Nơi sử dụng trong lò cao	đáy lò tường bên	đáy lò tường bên	đáy lò tường bên	đáy lò tường bên	đáy lò	đáy lò

* U – không tác dụng; LC – tác dụng nhẹ.

Gạch than còn sử dụng rộng rãi trong luyện kim màu. Ngoài điện cực dùng trong lò luyện nhôm nó còn dùng để lót trong lò điện, lò nấu chì, antimoan và các kim loại màu khác. Nó cũng được dùng để lót lò sản xuất cacbua canxi, ferrosilic và các hợp kim ferro khác.

IV. SẢN PHẨM GRAPHIT

Sản phẩm graphit có hai loại: graphit nhân tạo và graphit thiên nhiên. Thông thường graphit thiên nhiên có chứa hàm lượng tro xỉ khoảng 5 – 20%. Vì vậy, tùy theo lượng tạp chất ban đầu mà hàm lượng cacbon có trong sản phẩm cuối cùng sẽ khác nhau. Graphit nhân tạo cũng có nhiều loại, có loại gần như tinh khiết hoá học và cũng có loại có hàm lượng cacbon thấp. Điều này hoàn toàn phụ thuộc vào nguyên liệu sử dụng và công nghệ sản xuất.

1. Công nghệ sản xuất

Về cơ bản công nghệ sản xuất sản phẩm graphit tương tự như sản phẩm block cacbon và sơ đồ chung về công nghệ được trình bày ở trên. Nếu sử dụng graphit thiên nhiên thì phải được làm giàu và graphit đó có thể dùng để sản xuất những sản phẩm có yêu cầu không cao như nồi nấu, các chi tiết khác. Nếu nguyên liệu ban đầu là antraxit nhiệt luyện thì chất lượng chưa cao. Để sản xuất loại graphit chất lượng cao hoặc tinh khiết thì nguyên liệu ban đầu là cốc dầu mỏ với độ tro < 0,5% với chất liên kết là nhựa phenolic.

Sau khi tạo hình chúng được nung đến 800–1300°C, sau đó xếp trong lò điện nung đến 2500 – 3000°C. Ở nhiệt độ này một phần tạp chất sẽ bay hơi đi, điều quan trọng là ở nhiệt độ cao như vậy cacbon sẽ được graphit hoá. Điểm khác cơ bản là kích thước tinh thể không được lớn như graphit thiên nhiên.

Trong một số trường hợp, để tăng chất lượng có thể nung ở nhiệt độ thấp hơn để cốc hoá, sau đó sản phẩm lại được nhúng vào chất liên kết. Lúc này chất liên kết sẽ ngấm đầy sản phẩm và sau đó sẽ tiếp tục nung trong lò ở nhiệt độ 800 – 1200°C rồi lại xếp vào lò đem nung đến 2500 – 3000°C để graphit hoá. Tinh thể graphit sẽ hình thành có kích thước $10^{-6} - 10^{-3}$ nm ($10^{-2} - 10^{-5}$ Å). Sản phẩm sau khi nung xong cũng phải được gia công cơ học như cắt, mài để cuối cùng có sản phẩm graphit nhân tạo sạch.

2. Tính chất và ứng dụng

Tính chất của các sản phẩm graphit cho trong bảng 2. Đặc điểm chung của chúng là độ dẫn điện, dẫn nhiệt rất cao, độ bền sốc nhiệt lớn, độ ổn định thể tích cao, độ bền hoá học lớn. Nổi bật hơn cả là cường độ của nó tăng theo nhiệt độ và tăng đột biến từ 2000°C lên 2500°C. Chính vì vậy sản phẩm graphit nhân tạo hay thiên nhiên sử dụng rất tốt để lót đáy và tường bên tại khu vực gang lỏng của lò cao cỡ lớn đến 5000 m³. Để đảm bảo tuổi thọ của gạch có thể đạt 15 năm người ta cho thêm phụ gia kim loại Al, Si, v.v. vào block than như trong bảng 2.

Bảng 2. Tính chất của vật liệu chịu lửa block cacbon (than, graphit) của Nhật.

Tính chất	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6
	Antraxit thông thường	Loại thông thường	Có phụ gia Al	Phụ gia Al + Si	Phụ gia Al + Si	Phụ gia Si + SiC
	Đùn ép	Đùn ép	Đùn ép	Đùn ép	Ép thủy tinh	Ép vít
Khối lượng thể tích, g/cm ³	1,54	1,57	1,58	1,59	1,71	1,68
Độ xốp biểu kiến, %	17,0	19,0	17,2	18,0	19,0	21,3
Độ xốp của lỗ trên 1 µm, %	12,7	12,0	9,5	5,0	< 0,1	5,0
Kích thước lỗ xốp trung bình, µm	4,0	5,0	4,0	0,4	0,06	0,3
Cường độ nén nguội A, MPa	42,1	43,1	39,1	45,1	66,6	55,9
Cường độ uốn, MPa	11,8	11,8	11,8	12,7	14,7	14,2
Modul đàn hồi B, MPa	1,00	1,03	0,95	1,17	1,19	1,15
Độ biến dạng A/B *	100	115	113	106	0,54	1,52
Giãn nở nhiệt ở 1500°C, %	0,56	0,58	0,57	0,58	0,54	1,52
Độ dẫn nhiệt ở 400°C, W/m.độ	12,8	16,3	12,8	12,8	20,9	16,3
Độ bền kiểm 1300°C x 5 giờ x 5 lần, giãn nở%	0,8	0,4	0,9	0,7	0,7	0,4
Thứ nhúng kim loại nóng chảy 1500°C x 10 phút **	100	140	70	50	10	140
Độ thấm kim loại nóng chảy dưới áp suất 0,49MPa x1550°C x5 phút	rò	rò	rò	rò	không rò ở 0,78 MPa	không rò ở 0,78 MPa

* Trị số lớn – độ biến dạng lớn

** Trị số nhỏ tốt hơn

Ngoài lò cao ra, sản phẩm graphit độ sạch cao còn dùng rộng rãi trong luyện kim màu, điện cực lò hồ quang điện, điện cực trong công nghệ điện hoá, bộ góp điện, bạc ổ đỡ tự bôi trơn, v.v. Phạm vi sử dụng của vật liệu này rất rộng vì những tính chất đặc biệt của chúng là dẫn điện, dẫn nhiệt, bền sốc nhiệt, tự bôi trơn, v.v.

V. VẬT LIỆU CHỊU LỬA ĐÔLÔMI CACBON

Từ thập niên 60 và 70, công nghệ sản xuất thép đã phát triển rất mạnh nhờ phát triển công nghệ lò chuyển thổi oxi. Với công nghệ này thời gian tinh luyện gang thành thép chỉ kéo dài khoảng 30 phút bằng cách thổi oxi để khử bớt cacbon trong gang. Trong khi đó nếu dùng lò bằng (lò Martin) phải kéo dài 6 – 10 giờ và lại tiêu hao nhiều nhiên liệu. Chính vì vậy lò chuyển đã phát triển dung tích lò đến trên 300 tấn. Trong đà phát triển đó, đầu tiên ở châu Âu đã phải sử dụng đến gạch đolômi cacbon với tuổi thọ của lớp gạch lót trong lò tăng lên, giảm giá thành, tăng năng suất lò.

1. Nguyên liệu

Nguyên liệu đầu tiên là clinke đolômi hay đolômi giàu MgO kết khối tốt chứa ít tạp chất. Chất liên kết là dầu antracen 30 – 40% (phần 280 – 350°C) và nhựa than 60 – 70% (phần trên 350°C) với bitum dầu mỏ. Bitum dầu mỏ dùng một lượng 5 – 10% để điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp trên.

2. Chuẩn bị phối liệu

Đolômi được đập, nghiền, sàng để có thành phần hạt trong phối liệu như sau:

Loại I		Loại II	
1,5 – 0,5 mm	42%	1 – 10 mm	68 – 72%
0,5 – 0,25 mm	24%		
0,25 – 0,12 mm	7%	< 1mm (trong đó <0,6 mm 95%)	28 – 32%
< 0,12 mm	27%		

Phối liệu được chuẩn bị với tỷ lệ chất liên kết nhựa 5%, đolômi 95%. Chất liên kết phải nấu chảy ở 110°C. Đolômi cũng cần gia nhiệt đến 45 – 60°C. Phối liệu với chất liên kết cũng được trộn trong máy trộn ở khoảng 80 – 110°C.

3. Tạo hình

Sản phẩm đolômi – cacbon là loại sản phẩm không nung, nghĩa là sau khi trộn phải được tạo hình ngay để đảm bảo độ dẻo, độ bám dính khi phối liệu còn ở nhiệt độ cao. Nếu tạo hình các gạch xây, người ta dùng các máy nén khác nhau như thủy lực, cơ khí, ép vít với lực nén khoảng 1000 kg/cm². Trong trường hợp phải tạo hình khối lớn thì phải dùng máy nén lớn hơn hoặc dùng búa hơi để đầm trong khuôn. Sau khi tạo hình, sản phẩm phải được xây lò ngay và không được để quá 15 ngày (châu Âu) để tránh nguy cơ bị hidrat hoá. Phối liệu sau khi trộn có thể đầm trực tiếp phần đáy lò chuyển, lò martin và một số lò khác trong ngành luyện kim.

4. Tính chất và ứng dụng

Vật liệu chịu lửa đolômi – cacbon cũng như đolômi manhêdi – cacbon được sử dụng rộng rãi ở châu Âu cho các lò luyện thép. Tuy nhiên ở Nhật Bản, loại vật liệu này chỉ dùng ở phần thép lỏng. Việc sử dụng phổ biến loại vật liệu này là do giá thành rẻ, dễ tạo lớp bám xỉ và cứng khó bào mòn.

Nhược điểm của loại vật liệu chịu lửa này là dễ bị hidrat hoá nên cần có quy trình sản xuất và bảo vệ thích hợp. Mặt khác độ bền đối với xỉ nóng chảy kém hơn so với MgO – C. Vì vậy việc lót gạch này tại vùng xỉ nóng chảy bị hạn chế. Chính vì lẽ đó gạch đolômi – cacbon đang bị thu hẹp dần và thay thế nó chính là MgO – C vì gạch này có tuổi thọ cao hơn, năng suất lò nấu thép sẽ cao hơn. Tính chất của gạch đolômi – cacbon cho trong bảng 3.

Bảng 3. Tính chất hoá lý của gạch đolômi – cacbon

Tính chất		Gạch đolômi liên kết nhựa	Gạch đolômi – C liên kết nhựa
Thành phần hoá, % khối lượng	Al ₂ O ₃	0,4	0,4
	Fe ₂ O ₃	1,0	1,0
	SiO ₂	0,6	0,6
	MgO	41,0	41,0
	CaO	57,0	57,0
Khối lượng thể tích, g/cm ³		2,92	2,89
Carbon dư, %		2,1	10,00 (tổng)
Độ xốp, %		6,0	6,00
Cường độ uốn, MPa ở nhiệt độ thường		17,5 – 18,9	5,4 – 8,1
Cường độ uốn, MPa sau cốc hoá		3,4	1,0 – 1,4

VI. VẬT LIỆU CHỊU LỬA MANHÊDI – CACBON (MgO – C)

Hiện nay vật liệu chịu lửa manhêdi – cacbon được sử dụng rất rộng rãi trong công nghiệp luyện thép nhờ độ bền vững của MgO và vai trò của cacbon ngăn ngừa xỉ nóng chảy thâm nhập vào gạch và phá huỷ nó. Trong những năm 80 việc áp dụng gạch này được phát triển vững chắc và trở thành vật liệu chịu lửa chủ đạo của ngành luyện thép cho đến ngày nay.

Gạch manhêdi cacbon được chia thành ba loại:

- Gạch manhêdi kết khối (đã nung chín) được ngâm tẩm nhựa than.
- Gạch manhêdi liên kết nhựa than với công nghệ tương tự như đolômi cacbon.

Hai loại sản phẩm này khi dùng ở nhiệt độ cao chỉ chứa khoảng 5% cacbon.

– Manhêdi cacbon chứa 8 – 30% cacbon (thông thường 10 – 20% cacbon) dùng công nghệ khác. Trong phối liệu người ta cho thêm graphit vẩy và dùng chất liên kết nhựa phenolic resin. Đây là loại chủ đạo hiện nay cho lò nấu thép.

1. Nguyên liệu

1.1. Manhêdi

Để sản xuất loại gạch này, nguyên liệu manhêdi phải là loại nung kết khối tốt đôi khi gọi là nung chết, hoặc loại manhêdi điện nóng chảy hay điện chảy. Nguyên liệu manhêdi kết khối thua kém loại điện nóng chảy. Do đó manhêdi điện nóng chảy được dùng nhiều hơn. Tính chất hoá lý của nguyên liệu cho gạch manhêdi cacbon cho trong bảng 4.

Bảng 4. Tính chất hoá lý của manhêdi kết khối và điện chảy

Tính chất		Sản phẩm đi từ nước biển		Sản phẩm đi từ manhêdi thiên nhiên		Sản phẩm từ biển chết
		Điện chảy	Kết khối	Điện chảy	Kết khối	Kết khối
Thành phần hoá, % khối lượng	SiO ₂	0,2	0,22	1,29	1,96	0,02
	Al ₂ O ₃	0,06	0,06	0,12	0,9	0,05
	Fe ₂ O ₃	0,11	0,04	0,75	0,67	0,01
	CaO	0,57	0,51	1,19	0,98	0,67
	MgO	99,07	99,13	96,55	95,46	99,30
	B ₂ O ₃	0,02	0,04	vết	vết	vết
Độ xốp biểu kiến, %		2,6	1,5	1,1	8,0	2,0
Khối lượng thể tích, g/cm ³		3,46	3,40	3,54	3,20	3,43
Kích thước tinh thể periclase, μ m		> 200	20 – 40	> 50	20 – 60	20 – 40

Rất nhiều công trình đã nghiên cứu về ảnh hưởng của chất lượng manhêdi đến độ ăn mòn gạch MgO – C trong lò nấu thép. Các loại manhêdi có độ bền chống ăn mòn tốt nhất là: hàm lượng MgO cao, chứa rất ít B₂O₃, tinh thể periclase lớn, tỷ lệ CaO/SiO₂ cao, độ xốp phải là nhỏ nhất. Do đó chỉ có loại manhêdi điện nóng chảy là đảm bảo nhất. Hiện nay cũng đang phát triển loại manhêdi điện nóng chảy có CaO cao hoặc với Cr₂O₃ hoà tan trong chúng.

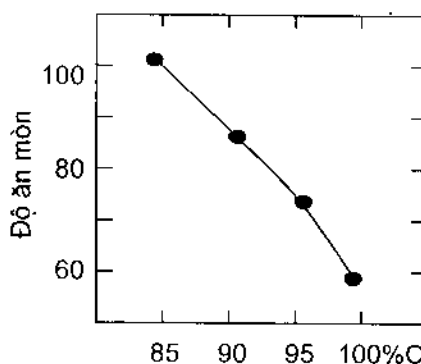
1.2. Graphit

Để sản xuất gạch manhêdi cacbon phải dùng loại graphit thiên nhiên dạng vảy với tinh thể tốt chứa <10% tro xỉ. Graphit ở đây đóng vai trò sau:

– Căn trở quá trình thấm xỉ vào bên trong cấu trúc của gạch vì độ thấm ướt của xỉ đối với graphit rất thấp.

– Nâng cao được độ bền sốc nhiệt cũng như cường độ cơ học do độ dẫn nhiệt của graphit cao và giãn nở nhiệt thấp.

Mặc dù graphit có độ ổn định hoá học cao đối với xỉ, nhưng nó lại dễ dàng bị oxi hoá bởi oxit sắt có trong xỉ. Vì thế phải sử dụng loại graphit tinh khiết cao khi cần độ chống ăn mòn cao. Điều đó được biểu thị định tính trên hình 3. Các đặc tính graphit vảy cho trong bảng 5.



Hình 3. Độ ăn mòn phụ thuộc vào độ tinh khiết của graphit.

Bảng 5. Đặc tính graphit vảy dùng cho gạch chịu lửa chứa cacbon.

Đặc tính	Trung Quốc A1	Trung Quốc A2	Ấn Độ	Malaysia	Nhật
%KL đối với kích thước hạt (mm):					
> 0,5	13,2	0,9	2,6	12,5	–
0,5 – 0,297	35,0	8,8	28,2	27,3	–
0,297 – 0,177	26,4	49,1	65,6	40,6	6,8
0,177 – 0,125	11,4	38,3	3,0	13,2	12,7
0,125 – 0,063	8,9	2,4	0,4	5,2	42,5
< 0,063	5,0	0,4	0,2	1,2	38,0
Kích thước hạt trung bình, mm	0,286	0,194	0,262	0,276	0,075
Hàm lượng tro xỉ, % khối lượng	14,5	6,9	12,6	11,8	13,7

1.3. Nhựa phenolic

Pitch hay nhựa than đã được sử dụng khá lâu làm chất liên kết cho gạch đolômi cacbon. Tuy nhiên, nếu sử dụng pitch thì khó có thể chế tạo gạch manhêdi cacbon chứa nhiều graphit vậy. Vì vậy, phenolic resin được sử dụng rộng rãi làm chất liên kết cho sản phẩm này. Phenolic resin có những tính chất tuyệt vời như dễ phân tán trong phối liệu, khả năng bám dính, có cường độ, hàm lượng cacbon cố định cao.

Có hai loại: resol – loại này đóng rắn nhiệt và novolac – loại này nhiệt hoá dẻo, khi dùng phải pha thêm chất đóng rắn, ví dụ hexamine.

Resol và novolac đều là phenolic resin. Nguyên liệu để sản xuất là phenol C_6H_5OH với formaldehyde $HCHO$. Để thu được resol thì tỷ lệ phân tử phenol/formaldehyde thường là 6/7 trong môi trường kiềm. Và ngược lại để sản xuất novolac thì tỷ lệ phenol/formaldehyde thường là 6/5 trong môi trường axit (như là chất xúc tác). Như vậy resol có dư formaldehyde, novolac có dư phenol. Khi phản ứng, CH_2O chiếm chỗ của H trong nhân benzen nối với nhau qua cầu $-CH_2-$.

Resol là chất đóng rắn nhiệt, nghĩa là khi nâng nhiệt độ lên thì chúng đóng rắn và polyme hoá. Novolac là chất nhiệt hoá dẻo, nghĩa là khi nâng nhiệt độ lên thì nó chảy mềm ra. Để đóng rắn phải dùng phụ gia đóng rắn và hay dùng hexamin hay urotropin (hexamethylentetramine $N(CH_2-N=CH_2)_3$).

Cơ chế đóng rắn của hai loại resol và novolac là khác nhau và diễn ra phức tạp. Tính chất của resol và novolac cho trong bảng 6.

Bảng 6. Tính chất của novolac và resol.

Tỷ lệ các cấu tử ban đầu phenol/formaldehyde	Khối lượng phân tử	Hàm lượng nhóm OH	Thành phần nguyên tố, %		
			C	H	O
Nhựa novolac (HCl)					
2: 1	273 – 286	15,4 – 15,8	–	6,4	15,0–15,2
7: 6	581 – 610	15,7 – 16,4	78,8 – 79,0	6,0	15,0–16,2
15: 14	463 – 1216	–	77,9 – 78,0	8 – 6,0	16,1–16,2
Nhựa resol (NaOH)					
5: 6		20	72,5	6,0	21,5

Cả hai loại resol và novolac trên thị trường được bán dưới dạng lỏng và rắn khác nhau. Có loại tan trong nước, có loại tan trong cồn. Tính chất của chúng cũng khác nhau tùy theo phương pháp sản xuất.

Xét về mặt cấu trúc của gạch chịu lửa thì loại resol có ưu thế hơn về mặt phân lớp. Còn loại novolac lại ưu thế hơn khi bảo toàn cấu trúc. Đây là điều rất quan trọng để chọn loại phenolic resin với những tính chất phù hợp với quá trình công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa theo mong muốn.

Một điều rất quan trọng khác để chọn loại phenolic resin là nó phải có hàm lượng cacbon cao dư lại sau nung vì chính cacbon dư lại đó có ảnh hưởng lớn đến lỗ xốp tạo ra cũng như cường độ của gạch. Khi phenolic resin bị phân huỷ sẽ tạo ra lỗ xốp và cacbon. Lượng cacbon nhiều sẽ lấp đầy lỗ xốp và vật liệu chặt chẽ hơn nên cường độ sản phẩm tăng lên. Việc tạo ra lỗ xốp nhiều hay ít phụ thuộc nhiều vào mức độ gia nhiệt, độ xốp tăng nếu mức độ gia nhiệt tăng.

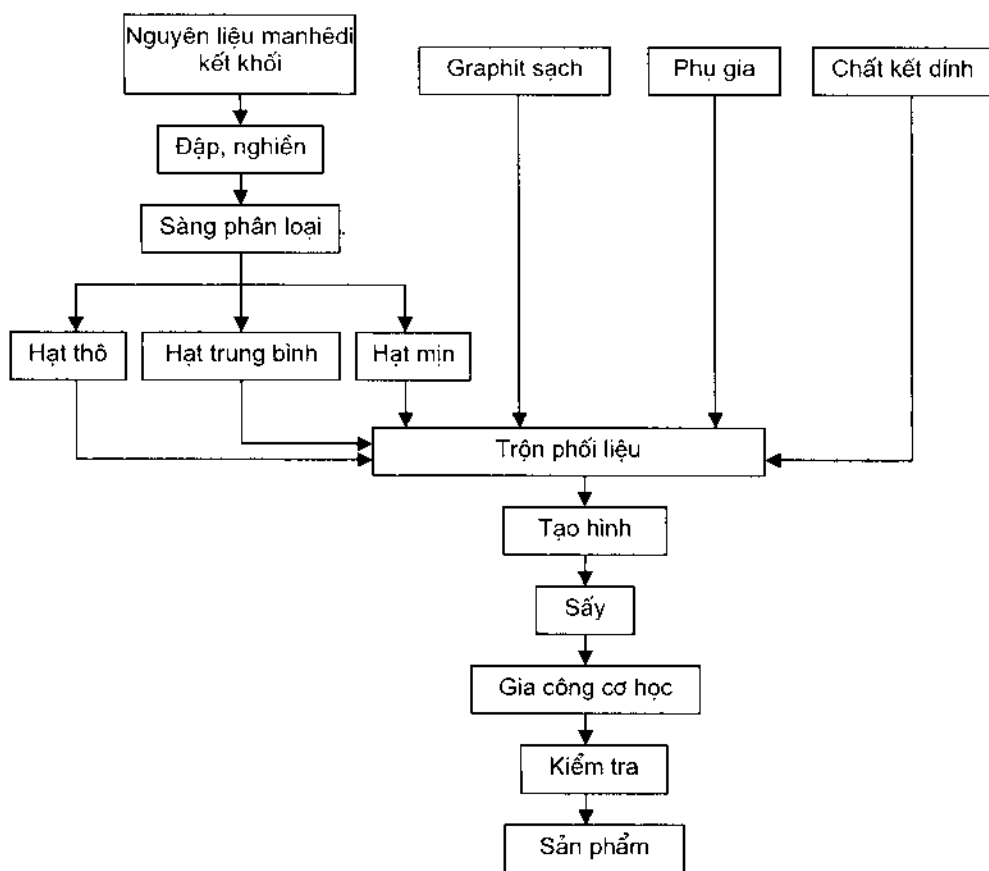
1.4. Chất giảm oxi hoá

Vật liệu chứa cacbon nói chung đều có hiện tượng oxi hoá cacbon bởi oxi trong không khí, CO_2 , và oxit sắt trong xỉ. Các nghiên cứu đã đưa đến kết luận là phải dùng phụ gia giảm hay ngăn ngừa oxi hoá như bột kim loại Si, Al, cacbua-bo (B_4C). Tuy nhiên hay dùng hiện nay là Al và Si vì rẻ và dễ kiểm. Ngoài ra người ta còn dùng các loại khác hiệu quả hơn nhưng đắt hơn.

2. Quy trình công nghệ

Quy trình công nghệ sản xuất gạch manhêdi – cacbon cho trong hình 4. Lượng graphit cho vào phối liệu tùy theo hàm lượng cacbon mong muốn. Phụ gia hạn chế oxi hoá chỉ dùng vài phần trăm và tùy theo hàm lượng cacbon trong sản phẩm. Ở Châu Âu chủ yếu dùng gạch manhêdi – cacbon liên kết nhựa than và lượng cacbon dư lại ít nên họ không dùng phụ gia giảm oxi hoá. Trong khi đó Mỹ, Nhật dùng phenolic resin liên kết với hàm lượng cacbon cao nên đã phải dùng phụ gia giảm oxi hoá.

Sản phẩm được tạo hình bằng các máy ép khác nhau như máy ép thủy lực, ép vít. Ngày nay đa số lò chỉ lót một lớp vì thể gạch sản xuất bây giờ thường có kích thước dài hơn. Do đó các máy ép cần đảm bảo cho sản phẩm sau tạo hình phải có mật độ cao, độ xốp thấp, độ hút nước thấp.



Hình 4. Sơ đồ quy trình sản xuất sản phẩm MgO – C

Một số sản phẩm kích thước lớn lót đáy lò như tuye, hay các cửa tháo thì người ta phải chân không hoá phối liệu khi tạo hình nhằm đảm bảo chất lượng cao của những sản phẩm này. Trong trường hợp này một số nhà máy đã dùng đến máy ép thuỷ tĩnh hay đẳng tĩnh. Tổng lực ép của những máy này có thể lên đến vài chục ngàn tấn.

3. Tính chất và ứng dụng của gạch manhêdi – cacbon

Tính chất của gạch điển hình sản xuất tại Nhật có thể xem trong bảng 7.

Bảng 7. Tính chất của gạch manhêdi – cacbon liên kết phenolic resin.

Tính chất	A	B	C	D	E	F	G
Độ xốp biểu kiến, %	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Khối lượng riêng, g/cm ³	3,02	3,00	2,96	2,90	2,82	2,96	2,99
Mật độ biểu kiến, g/cm ³	2,96	2,88	2,84	2,78	2,71	2,84	2,87
Cường độ nén, MPa	61,7	45,1	32,3	30,4	24,8	33,3	30,4
Cường độ uốn ở 1400°C, MPa	18,1	13,7	10,3	9,8	9,3	10,8	12,3
Hàm lượng cacbon, % khối lượng	7	13	18	22	30	18	18
Loại manhêdi kết khối hay clinke manhêdi	S	S	S	S	S	H	F

– S – manhêdi kết khối. – F – manhêdi điện nóng chảy.

– H – 50% manhêdi kết khối và 50% manhêdi điện nóng chảy.

Gạch chịu lửa manhêdi cacbon được sử dụng rãi trong ngành luyện kim. Cụ thể chúng được dùng cho các lò sau:

1. Lò hồ quang điện (E.A.F. – Electric Arc Furnace).
2. Các loại lò chuyển thổi oxi.
3. Lò tinh luyện lần hai (L.F. – Ladle Furnace). Thép được tinh luyện trong lò điện hoặc lò chuyển sẽ được tiếp tục tinh luyện lần hai.
4. Các bộ phận của một số lò như các tuye, lỗ thoát trên của công nghệ nấu rót cán thép liên tục.

Trong quá trình sử dụng, gạch manhêdi cacbon luôn phải chịu tác động của nhiệt độ cao, nhiệt độ thay đổi, tác động của thép lỏng, xỉ lỏng, khí O₂, CO₂, CO, v.v. Vì vậy có thể xảy ra bị xói mòn và bào mòn long lở do dòng thép lỏng, bị oxi hoá. Cơ chế phá huỷ hay ăn mòn gạch trong công nghiệp luyện kim tương đối phức tạp. Độ bền vững của gạch chịu lửa phụ thuộc vào kiểu lò, vị trí trong lò, điều kiện vận hành, loại gạch sử dụng, v.v. Ngày nay công nghệ ngày càng hoàn thiện nên tiêu tổn gạch manhêdi cacbon trên 1 tấn thép ngày càng giảm.

Ngoài gạch MgO – C người ta còn sản xuất một số loại gạch chứa cacbon khác như gạch Al₂O₃ – SiC – C dùng xe bồn (torpedo car) để vận chuyển gang lỏng nhiệt độ cao đến các lò tinh luyện thép như lò chuyển, lò điện.

CHƯƠNG XV

VẬT LIỆU CHỊU LỬA ĐIỆN NÓNG CHẢY

Vật liệu chịu lửa điện nóng chảy là loại vật liệu được nấu chảy trong lò điện hồ quang, sau đó đúc thành các khối lớn và gia công bề mặt cho phẳng trước khi đem sử dụng. Loại vật liệu này bắt đầu nghiên cứu từ thập niên 50 và ngày nay các vật liệu chịu lửa điện nóng chảy được sản xuất là manhêđi (MgO), spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$), manhêđi – crôm. Song đặc biệt phát triển mạnh là loại vật liệu trên cơ sở hệ $Al_2O_3 - SiO_2$ như mullite, mullite – corun và corun, vật liệu chịu lửa hệ $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ đã được phát triển mạnh cho đến ngày nay.

So với các vật liệu chịu lửa sản xuất bằng phương pháp kết khối thì vật liệu chịu lửa điện nóng chảy có nhiều ưu việt hơn nhiều như độ đồng nhất cao hơn, độ xốp gần bằng không, bền vững hơn và năng suất lò nấu tăng lên.

Do những nguyên nhân trên, vật liệu chịu lửa điện nóng chảy tuy rất đắt nhưng bù lại năng suất tăng và tuổi thọ của chúng tăng lên. Trước kia tuổi thọ của vật liệu chịu lửa điện nóng chảy chỉ đạt khoảng 4 năm, nay đã đạt tới 7 năm và hơn khi dùng trong lò nấu thủy tinh hoạt động liên tục.

I. CHUẨN BỊ PHỐI LIỆU

1. Lựa chọn loại vật liệu chịu lửa để sản xuất

Như đã biết, trong họ gạch điện nóng chảy hệ $Al_2O_3 - SiO_2$ có thể sản xuất loại ứng với mullite hoặc corun điện nóng chảy. Tuy nhiên, chất lượng

sản phẩm corun điện nóng chảy cao hơn nhiều vì vậy sản xuất corun điện nóng chảy là tốt nhất.

Ngay những năm 50 và 60 các nhà khoa học và kỹ thuật đã nhận thấy rằng nếu thêm ZrO_2 vào phối liệu corun từ 30 đến 45% cho kết quả rất cao. Cấu trúc sản phẩm có sự đan xen giữa các tinh thể corun, baddaleite rất tốt và sản phẩm trở nên bền chắc, dai, bền sốc nhiệt cao, v.v. Chính vì lẽ đó mà ngày nay các hãng sản xuất đa số là loại 33% ZrO_2 và 45% ZrO_2 .

2. Lựa chọn nguyên liệu

Bauxite: Về mặt lý thuyết bauxite có công thức $Al_2O_3 \cdot H_2O$ bền vững đến $930^\circ C$, tuy nhiên thông thường nó là hỗn hợp của $Al_2O_3 \cdot H_2O$ và $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Vì vậy có thể coi bauxite là $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ có chứa một số tạp chất như Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaO , MgO , v.v.. và có thể có kiềm R_2O . Nhiệt độ nóng chảy của chúng dao động trong khoảng lớn $1500 - 2000^\circ C$ tùy theo tạp chất. Bauxite cần phải chứa ít sắt mới đảm bảo chất lượng sản phẩm. Cùng họ với bauxite có diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$ nghĩa là có cùng công thức hoá học nhưng hệ tinh thể khác với bauxite.

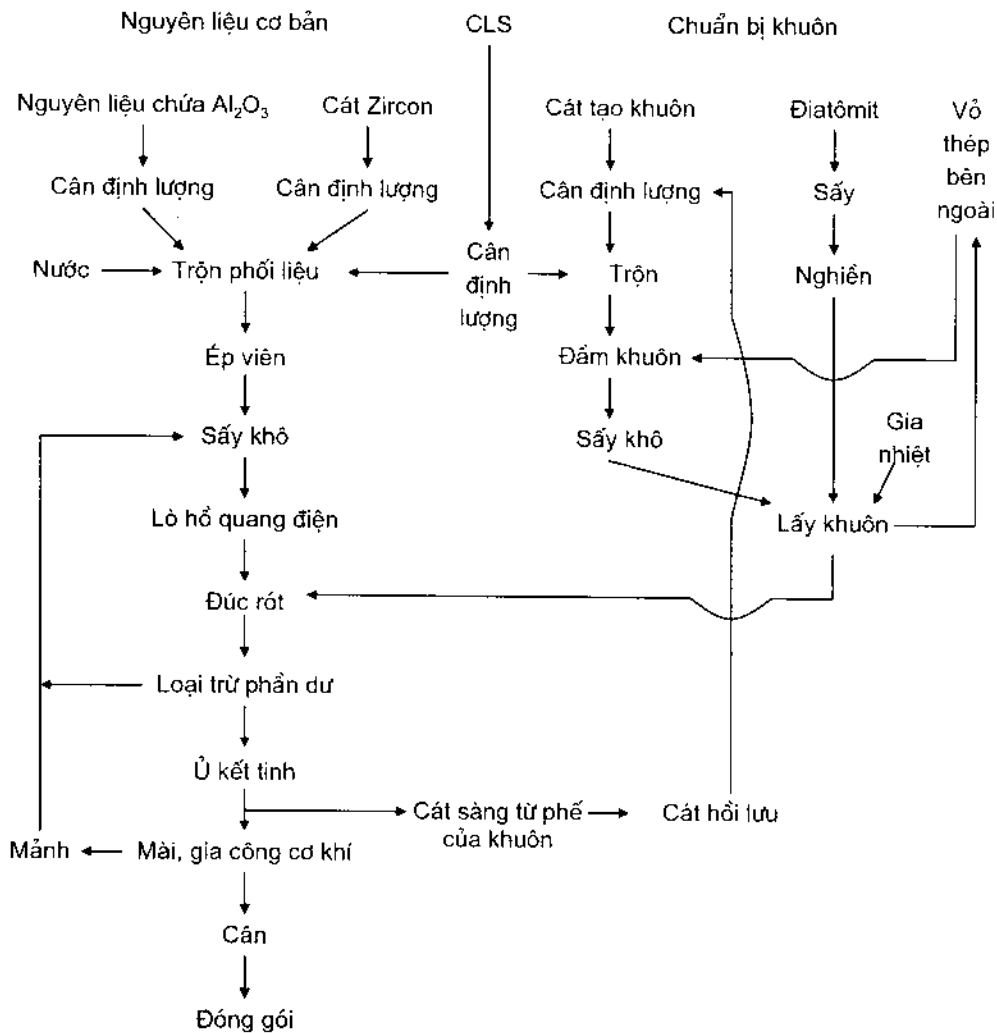
Corun: Nguyên liệu corun thường là $\alpha - Al_2O_3$, độ rắn 9, mật độ $3,6 - 4,0 g/cm^3$ tùy theo lượng tạp chất. Nhiệt độ nóng chảy của nó gần $2050^\circ C$.

Quặng nhóm silimanite: Công thức hoá học của chúng là $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Nhóm này bao gồm các quặng distene, andalusite, silimanite song cấu tạo tinh thể khác nhau nên tính chất vật lý khác nhau.

Zircon: Để cung cấp ZrO_2 thường dùng cát zircon với hàm lượng ZrO_2 đến 64%, SiO_2 32 - 33%, ngoài ra còn tạp chất khác

3. Chuẩn bị phối liệu

Để đảm bảo sản phẩm sản xuất ra có chất lượng tốt thì phối liệu chuẩn bị phải có độ đồng nhất cao. Công đoạn chuẩn bị phối liệu được minh hoạ trong đây chuyên sản xuất như trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ sản xuất vật liệu chịu lửa điện nóng chảy

Các nguyên liệu ban đầu chứa Al_2O_3 như bauxite, oxit nhôm Al_2O_3 , ... và cát zircon được cân định lượng chính xác. Trong một số trường hợp nếu nguyên liệu chứa nhiều oxit sắt thì phải cho thêm vào phối liệu một ít than cốc. Với sự có mặt của than cốc, oxit sắt sẽ chuyển thành ferrosilic và lắng đọng xuống đáy lò hồ quang điện. Tuy nhiên, phối liệu có chứa nhiều sắt thì chất lượng sản phẩm sản xuất ra không tốt bằng loại chứa ít sắt.

Sau khi định lượng, phối liệu được trộn đều với 5 – 8% keo dính CLS và ép tạo viên dưới áp lực 300 kg/cm². Việc tạo viên phối liệu sẽ làm chất nóng chảy trong lò hồ quang điện tương đối đồng nhất, sử dụng được bột liệu dạng mịn như oxit nhôm, cát zircon mà không gây nên bay bụi phối liệu.

Một điều đáng chú ý là thành phần phối liệu phải được tính toán trên cơ sở khoa học và thực tế để có được sản phẩm ứng với thành phần hóa học mong muốn. Trong khuôn khổ tài liệu này, việc tính toán sẽ không đề cập tới.

II. QUÁ TRÌNH NẤU CHẢY

Quá trình nấu chảy phối liệu được thực hiện trong lò hồ quang điện một pha hay ba pha.

1. Quá trình hoá học khi nấu

Trong lò hồ quang điện, phối liệu đi từ bauxite sẽ có sự tách hơi nước do độ ẩm của viên phối liệu. Tiếp theo là phân huỷ bauxite tạo ra Al₂O₃ và H₂O. Bauxite trắng cũng chứa đến 2,8% Fe₂O₃, khi lò hoạt động thì than từ điện cực cũng tham gia khử 2% oxit sắt thành ferrosilic. Còn sản phẩm chịu lửa vẫn chứa tới 0,8% Fe₂O₃. Trong trường hợp bauxite chứa nhiều Fe₂O₃ thì cần phải tính toán sao cho đủ carbon để chuyển Fe₂O₃ và SiO₂ thành ferrosilic.

Ngoài ra, một số oxit khác cũng bị khử vì nhiệt độ nấu tới 2200 – 2300°C. Nếu đủ carbon thì các cấu tử được khử đến mức như sau:

SiO ₂ đến 94%	TiO ₂ đến 70%	
Al ₂ O ₃ đến 8%	Fe ₂ O ₃ đến 97%	CaO đến 30%

Do đó lượng carbon lý thuyết phải có để khử các oxit trên sẽ xác định bằng công thức sau:

$$C = 0,376 \text{ SiO}_2 + 0,128 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,210 \text{ TiO}_2 + 0,028 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,192 \text{ CaO}.$$

Tuy vậy, cần phải kể đến 15% than cốc bị cháy ở lớp trên của phối liệu, 10% than từ điện cực và một số than để khử tro của than. Như vậy, ta thấy quá trình hoá lý xảy ra giữa các cấu tử rất phức tạp mà số cấu tử lại rất nhiều.

2. Lò hồ quang điện

Lò ba pha hay dùng hơn cả do các nguyên nhân kinh tế và kỹ thuật. Công suất của lò lên đến hàng ngàn kW, dòng điện có thể lên đến hàng ngàn ampe. Các lò này thường quay được để rót sản phẩm nấu chảy vào khuôn. Mặt khác cũng phải có lỗ để tháo ferrosilic ở phía dưới. Lò có vỏ thép bên ngoài, sau đó là lớp gạch mullite hoặc samôt, lớp trong cũng được đầm bằng than.

Việc đưa phối liệu vào lò được thực hiện liên tục, song ở giai đoạn đầu người ta phải cho một phần lớn phối liệu để nhiệt của dòng hồ quang có thể được tận dụng để nung nóng phối liệu. Thời gian nấu tùy thuộc vào kích thước lò và dung tích mẻ nấu cũng như công suất của lò. Tiêu hao năng lượng điện khoảng 2500 – 3500 kWh cho một tấn sản phẩm.

3. Đúc sản phẩm

Đúc sản phẩm chịu lửa điện nóng chảy phức tạp hơn nhiều so với đúc kim loại do những lý do sau: nhiệt độ đúc cao hơn nhiều, độ chảy của vật liệu này kém, độ co lớn, dễ tạo hang hốc (carter/cacte).

Từ những khó khăn nêu trên, người ta phải khắc phục bằng cách tăng nhiệt độ, cách nhiệt tốt cho khuôn, lượng pha lỏng đổ khuôn phải đủ lớn, kích thước khuôn nói chung lớn hơn sản phẩm dự định. Tuy nhiên tùy theo công nghệ của mỗi hãng mà các lỗ hỏng trong vật đúc tạo ra nhiều hay ít. Nói cách khác là lỗ xốp tổ ong là không tránh khỏi trong vật đúc.

Thời gian đúc tùy theo khối lượng và kích thước sản phẩm mà kéo dài từ vài chục giây đến vài phút. Thời gian lưu lại trong khuôn khoảng 20 – 25 phút, sau đó tháo khuôn để đưa đi gia nhiệt. Khuôn được chế tạo từ cát quartz với chất kết dính CLS khoảng 5 – 7%. Phối liệu được trộn đều và tạo khuôn sau đó đem sấy và gia nhiệt ở 170°C trong 6 – 12 giờ. Khuôn được đặt trong lớp cách nhiệt, bên ngoài là vỏ thép với bu lông vít chặt.

III. GIA NHIỆT

Mục đích quá trình gia nhiệt là kết tinh tối đa pha tinh thể, giảm đến tối thiểu dạng vô định hình. Nhờ vậy vật liệu chịu lửa điện nóng chảy có cường độ cơ học cao và ứng suất nội giảm đến tối thiểu.

Tốc độ làm nguội sản phẩm đến gần lúc bắt đầu chuyển từ pha lỏng sang pha rắn có thể tiến hành nhanh được. Tuy nhiên, cần phải có thời gian cần thiết để kết tinh, chỉ khi hoàn thành kết tinh mới bắt đầu đóng rắn thủy tinh trung gian. Như vậy quá trình gia nhiệt này có hai giai đoạn: kết tinh và ủ.

1. Giai đoạn kết tinh

Vấn đề kết tinh từ trạng thái nóng chảy đã được trình bày khá kỹ trong các sách về lý thuyết kết tinh. Cần nhấn mạnh rằng tốc độ lớn của tinh thể tăng lên rất nhiều khi nhiệt độ hạ xuống vài phần của độ. Trong khi đó tốc độ tạo mầm tinh thể tăng lên khi nhiệt độ hạ xuống vài chục thậm chí hàng trăm độ. Trong kỹ thuật, người ta hướng làm sao để có sản phẩm với tinh thể mịn. Vì vậy phải điều khiển tốc độ tạo mầm và tốc độ lớn tinh thể trùng nhau trong một khoảng hẹp về độ nhớt của chất nóng chảy. Nếu không trùng nhau thì có nghĩa là không tạo thành tinh thể mà chỉ có dạng thủy tinh vô định hình. Thực tế chứng tỏ nếu khoảng kết tinh hẹp thì dẫn đến cấu trúc mịn và ngược lại nếu khoảng kết tinh quá lớn thì tinh thể lại phát triển quá lớn. Trong sản xuất, người ta dùng hai loại phụ gia để điều chỉnh quá trình kết tinh.

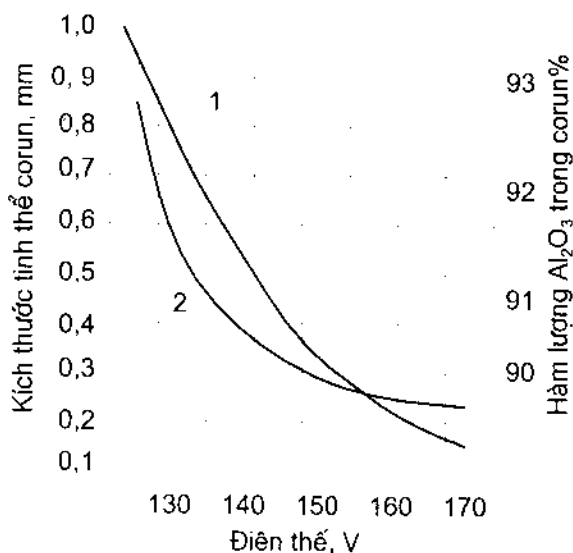
– Phụ gia hoà tan trong pha lỏng ví dụ Na_2O hay CaO làm hạ thấp sức căng bề mặt, giảm khoảng nhiệt độ xuất hiện và lớn tinh thể. Phụ gia này đôi khi gọi là chất khoáng hoá.

– Phụ gia không tan vào pha lỏng giống như chất hoạt động bề mặt sẽ hạn chế độ lớn các tinh thể. Phụ gia này đôi khi gọi là chất làm chậm kết tinh.

Tóm lại, để có vật liệu kết tinh mịn thì các nhân tố quan trọng là nhiệt độ, cường độ làm nguội hay hạ nhiệt độ, tính chất hoá lý của pha nóng chảy, vai trò của phụ gia.

1.1. Kết tinh corun

Nếu sản xuất các block gạch điện nóng chảy từ oxit nhôm thì tính đồng nhất của nó cao và ít gặp khó khăn. Trong điều kiện nấu trên thì điện thế của dòng điện có ảnh hưởng lớn đến kích thước tinh thể tạo thành. Trong hình 2 đã chỉ rõ nếu tăng điện thế từ 125 V lên 165 V thì sẽ giảm kích thước tinh thể từ xấp xỉ 8 mm xuống còn 0,2 mm khi đồng thời hạ thấp hàm lượng Al_2O_3 trong sản phẩm.



Hình 2. Ảnh hưởng của điện thế lên kích thước tinh thể corun và lượng Al_2O_3 trong sản phẩm

1- Hàm lượng Al_2O_3 2- Kích thước tinh thể

Nếu tăng tốc độ làm nguội chất nóng chảy corun cũng dẫn tới hạ đại lượng tinh thể tạo thành như trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng tốc độ làm nguội đến kích thước tinh thể corun

Điều kiện làm nguội	Kích thước tinh thể, mm			
	> 0,1	0,1 – 0,05	0,05 – 0,03	< 0,03
Làm nguội chậm khối 300 – 700 kg	50 – 52	48 – 49	1 – 2	–
Làm nguội nhanh sản phẩm nhỏ 25 – 200 kg	6,5 – 12,5	35 – 90	1,3 – 3,5	–
Làm nguội rất nhanh sản phẩm 10 – 30 kg	1 – 4	35 – 0	20 – 25	35 – 37

Sự có mặt của tạp chất sẽ làm giảm kích thước tinh thể corun như trong hình 3. Khi hàm lượng Al_2O_3 tăng lên kích thước tinh thể corun sẽ tăng. Rõ ràng là hàm lượng Al_2O_3 tăng thì điều kiện để sắp xếp tinh thể corun dễ dàng hơn và kích thước corun sẽ tăng.

Một vấn đề quan trọng là khối lượng riêng của tinh thể α Al_2O_3 khá lớn $3,99\text{g/cm}^3$ mà khối lượng riêng của pha nóng chảy lại thấp. Ở 2200°C chênh lệch khối lượng riêng giữa chúng đạt đến 25%. Vì thế có hiện tượng lắng tinh thể α - Al_2O_3 xuống dưới. Tuy nhiên trong sản phẩm có thể sẽ kết tinh 100% β - Al_2O_3 , ví dụ monofrax MH của Mỹ kết tinh 60% β - Al_2O_3 (khối lượng riêng $3,3\text{ g/cm}^3$) và 38% α - Al_2O_3 .

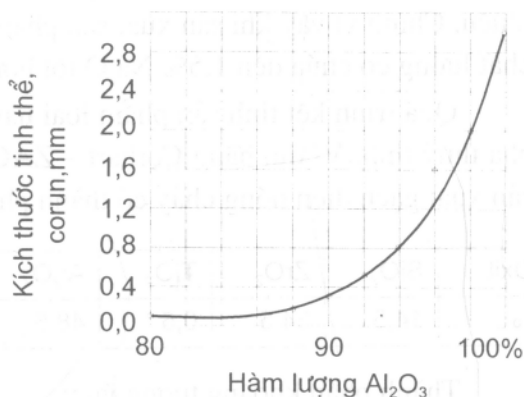
Như vậy chênh lệch trung bình giữa khối lượng riêng của pha tinh thể và pha nóng chảy trung bình là 10%. Điều này cũng có nghĩa là để có được sản phẩm đặc sẽ không khó như sản phẩm mullite điện nóng chảy vì mullite điện nóng chảy bị co nhiều khi đóng rắn (13%). Tuy nhiên nếu kết tinh α - Al_2O_3 thì co quá nhiều nên cần điều chỉnh để kết tinh một phần β - Al_2O_3 bằng cách cho phụ gia điều chỉnh Na_2O và CaO . Trong điều kiện đó quá trình kết tinh có thể nhanh mà không gây khó khăn gì.

1.2. Kết tinh sản phẩm $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Quá trình kết tinh trong hệ $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ nằm gần đường ranh giới trường kết tinh baddeleyite và corun. Với thành phần trên, các tinh thể baddeleyite và corun kết tinh đồng thời. Sau đó mullite sẽ kết tinh và liên kết các tinh thể trên lại. Quá trình kết tinh này chỉ tiến hành trong khoảng nhiệt độ tương đối hẹp $25 - 30^\circ\text{C}$.

Thực tế khi sản xuất sản phẩm với thành phần kể trên, sản phẩm thu được hoàn toàn đặc nếu không kể đến phần rỗ hay cacte tạo ra từ chỗ đổ rót. Song cũng nhận thấy rằng lượng vết nứt sẽ tăng lên nếu tạp chất ít $1,5 - 2,0\%$.

Nếu tăng SiO_2 lên thành 18%, Al_2O_3 giảm còn 50% thì vết nứt lại tăng đồng thời tinh thể hình thành lại lớn và kéo dài. Một phần mullite được kết



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng tạp chất lên kích thước tinh thể corun

ting cùng baddeleyite. Nếu dùng phụ gia 0,6% Na_2O thì vết nứt giảm đi rất nhiều. Chính vì vậy khi sản xuất sản phẩm loại này nên dùng oxit nhôm kém chất lượng có chứa đến 1,5% Na_2O tốt hơn loại chứa < 0,4% Na_2O .

Quá trình kết tinh sản phẩm loại này bao giờ cũng còn lại khoảng 25% pha thủy tinh. Ví dụ, hãng Corhart – ZAC của Mỹ, Lafarge – ZAS của Pháp sản xuất gạch điện nóng chảy có thành phần sau:

Oxit	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O
%	14,5	34,5	0,5	48,5	0,4	0,2	0,1	1,3

Thành phần khoáng tương ứng:

Corun (Al_2O_3)	Baddeleyite (ZrO_2)	Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	Thủy tinh vô định hình
45%	27%	3%	25%

Thành phần hoá học của pha thủy tinh, %

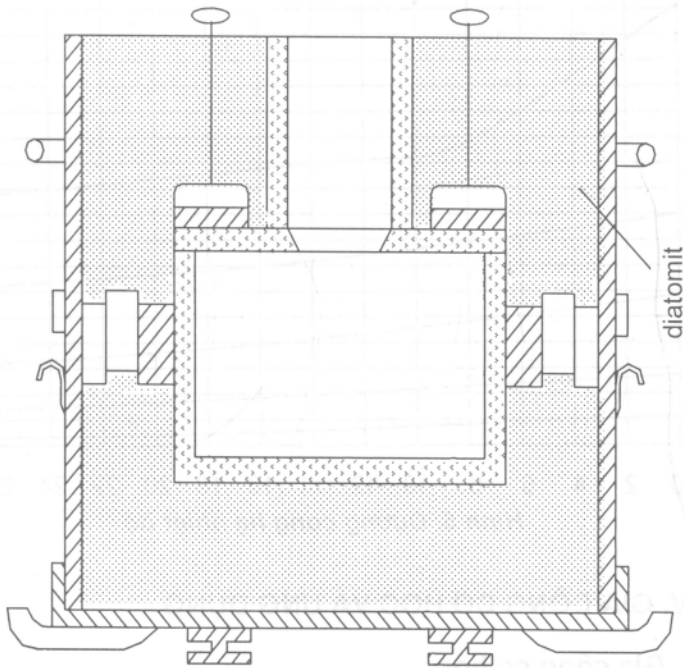
SiO_2	ZrO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O
14,5	34,5	0,5	48,5	0,4	1,3

Ngoài loại chứa 32 – 34% ZrO_2 , trong thực tế còn sản xuất loại 45% ZrO_2 . Trong trường hợp này pha tinh thể baddeleyite sẽ tăng lên và độ bền sẽ tăng lên.

2. Ủ sản phẩm

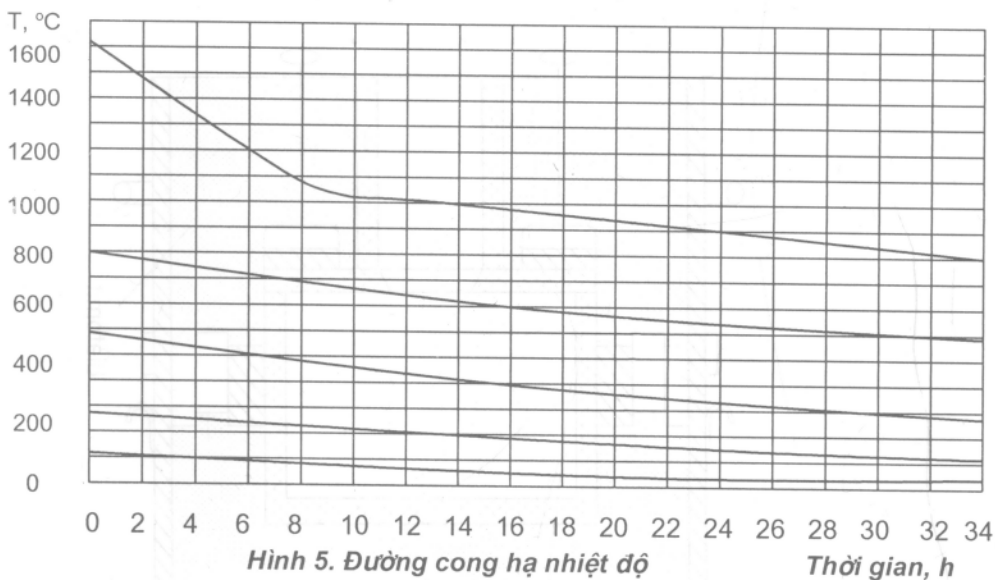
Sau giai đoạn kết tinh, sản phẩm phải được ủ để tránh ứng suất lớn có nghĩa là tránh nứt vỡ sản phẩm. Vì vậy, giai đoạn ủ đóng vai trò rất quan trọng để đảm bảo sản phẩm sản xuất ra có độ bền vững cao.

Quá trình thực tế là quá trình giảm nhiệt độ từ từ, tránh tạo ra chênh lệch nhiệt độ quá lớn giữa lớp ngoài và lớp trong. Do đó ứng suất có thể gây vỡ hay nứt sản phẩm không thể xuất hiện được. Để thực hiện quá trình ủ, sau khi đổ khuôn, người ta đặt sản phẩm trong một bộ khung có diatômít cách nhiệt như trong hình 4.



Hình 4. Ủ sản phẩm trong khung diatômít

Chiều dày lớp diatômít dao động 100 – 300mm tùy theo kích-thước sản phẩm. Đối với block gạch lớn thì chiều dày lớp diatômít cách nhiệt còn lớn hơn nhiều. Thời gian ủ làm nguội cũng tùy theo kích thước và hình dạng sản phẩm mà có thể từ vài ngày đến trên 10 ngày. Khi ủ, nhiệt độ được hạ thấp rất chậm. Trong giai đoạn đầu hạ xuống khoảng 1100 – 1200°C có thể tiến hành nhanh (9 – 10 giờ) sau đó xuống 900 – 1000°C phải kéo dài khoảng 25 giờ. Tiếp theo là giai đoạn hạ nhiệt độ rất chậm. Có thể tham khảo đường cong hạ nhiệt độ của một loại sản phẩm minh họa trong hình 5. Từ khoảng 300°C hạ đến 30 – 40°C cũng phải kéo dài 3 – 4 ngày. Trên hình này ta thấy toàn bộ thời gian ủ và làm nguội là 5 x 34 giờ, nghĩa là sau 34 giờ đường cong ủ lại tiếp tục từ 0 giờ.



IV. GIA CÔNG CƠ HỌC VÀ ỨNG DỤNG

1. Gia công cơ học

Sau khi tháo khuôn, bán thành phẩm có rất nhiều khuyết tật về hình dạng hình học do quá trình đúc, do độ co không giống nhau... Vì vậy nhất thiết phải gia công cơ học trước khi sử dụng.

Đầu tiên là các bavia nơi cửa đổ rót, các cạnh góc cần phải được đẽo bỏ, tiếp theo là phải cắt những phần thừa. Cuối cùng là gia công bề mặt, đặc biệt là bề mặt tiếp xúc giữa hai viên dự định xây để tạo mạch xây nhỏ nhất.

Việc gia công cơ học bằng các đĩa cắt gắn các hạt kim cương và các đĩa mài từ các hạt carborun liên kết bakelite. Sản phẩm từ corun điện nóng chảy cũng như loại chứa ZrO_2 thuộc loại rất rắn vì vậy việc gia công cơ học cũng khá tốn kém để có những sản phẩm với kích thước hình học xác định.

Trong lò nấu thủy tinh, tại bể nấu dùng nhiều loại gạch chịu lửa có hình dạng khác nhau. Vì vậy, nơi sản xuất phải mài và lắp ghép sơ bộ từng viên một và đánh số trước khi chuyển đến nơi xây dựng. Do đó việc mài, cắt các sản phẩm đóng vai trò rất quan trọng và tiêu tốn khá nhiều công sức đặc biệt đối với những viên gạch ở vị trí đặc biệt.

Trong quá trình đúc khó tránh khỏi những cacte tạo ra tại nơi rót vật liệu nóng chảy. Vì vậy, khi gia công cơ học thành các viên khối lớn cần chú ý sao cho cacte này quay ra phía ngoài lò tức là nơi tiếp xúc với không khí.

Ngược lại, mặt đặc nhất không có lỗ hổng phải được hướng về phía tiếp xúc với thủy tinh nóng chảy. Hơn nữa, các viên gạch khối lớn đúc từ vật liệu nóng chảy không phải hoàn toàn đồng nhất, khi xây dựng lò cần hướng mặt đặc vào trong bể nấu và chỉ bị ăn mòn đến mức nhất định đã phải thay mới.

2. Ứng dụng

Thành phần và tính chất một số sản phẩm điển hình của loại ZAS cho trong bảng 2.

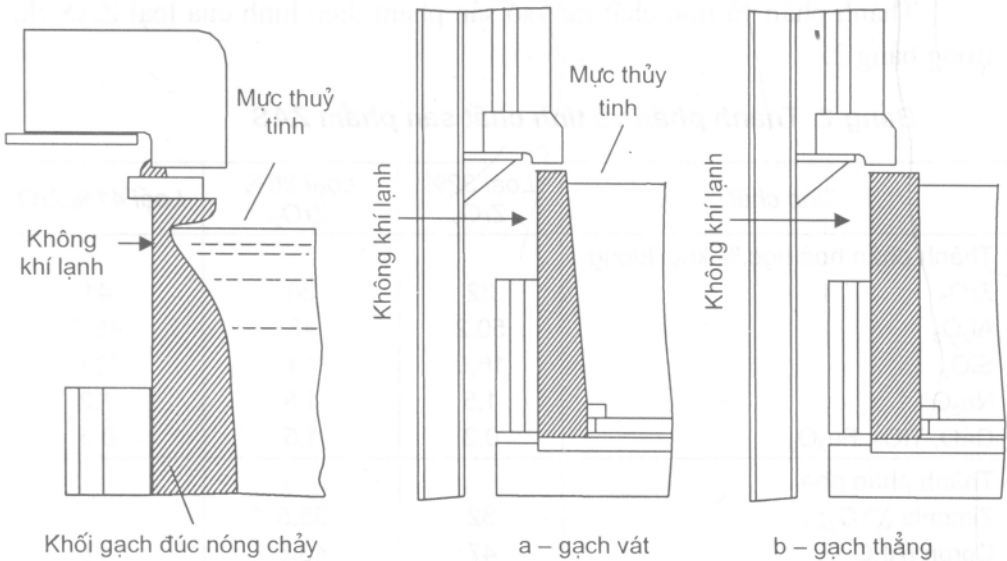
Bảng 2. Thành phần và tính chất sản phẩm ZAS

Tính chất	Loại 32% ZrO ₂	Loại 36% ZrO ₂	Loại 41% ZrO ₂
Thành phần hoá học, % khối lượng			
ZrO ₂	32	36	41
Al ₂ O ₃	50,2	48	45,5
SiO ₂	16,0	14	12,0
Na ₂ O	1,5	1,5	1,2
CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	0,3	1,5	0,3
Thành phần pha			
Zirconia (ZrO ₂)	32	35,5	41
Corun (Al ₂ O ₃)	47	43,5	42
Thủy tinh	21	21,0	17
Khối lượng riêng, g/cm ³	3,48	3,92	4,08
Cường độ nén nguội, kg/cm ²	2000	2000	2000
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm ² , °C	1700	1700	1700

Ứng dụng quan trọng nhất của vật liệu chịu lửa điện nóng chảy dạng corun hay dạng chứa ZrO₂ là xây bể nấu thủy tinh. Tại bể nấu này thủy tinh chảy lỏng ở nhiệt độ 1450 – 1550°C ăn mòn rất mạnh vật liệu chịu lửa. Đặc biệt tại mực thủy tinh trong bể nấu gạch chịu lửa bị ăn mòn mạnh nhất do mực thủy tinh lên xuống trong quá trình nấu. Vật liệu chịu lửa từ corun điện nóng chảy lót tại khu vực này rất chóng bị ăn mòn và dạng ăn mòn đó được biểu thị bằng hình 6. Chính vì vậy mà tuổi thọ của vật liệu chịu lửa corun điện nóng chảy không đáp ứng được yêu cầu.

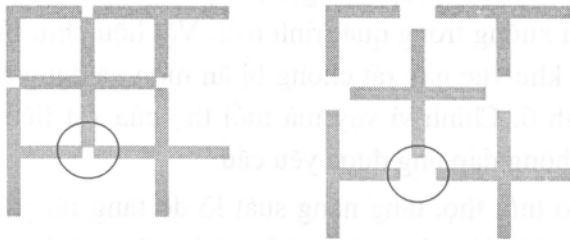
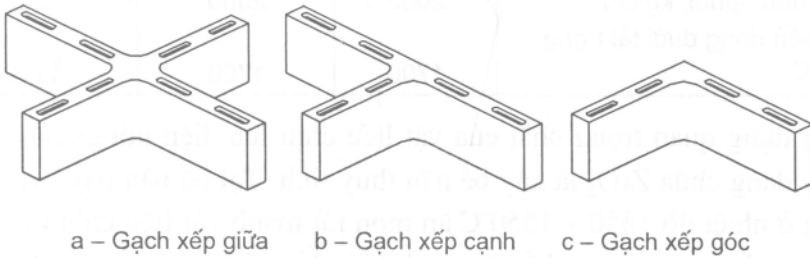
Để đảm bảo tuổi thọ, tăng năng suất lò do tăng nhiệt độ nấu thì phải dùng đến vật liệu chịu lửa điện nóng chảy chứa 33 – 45% ZrO₂. Loại không

chứa ZrO_2 có thể dùng vào vị trí khác. Hình dạng của gạch khối xây bể nấu thủy tinh có thể xem trong hình 7. Cũng nhằm tăng tuổi thọ của gạch điện nóng chảy người ta còn dùng không khí lạnh thổi mặt ngoài của chúng. Nhờ vậy lớp thủy tinh bên trong sẽ hạ nhiệt độ, tăng độ nhớt, do đó giảm khả năng ăn mòn gạch chịu lửa.



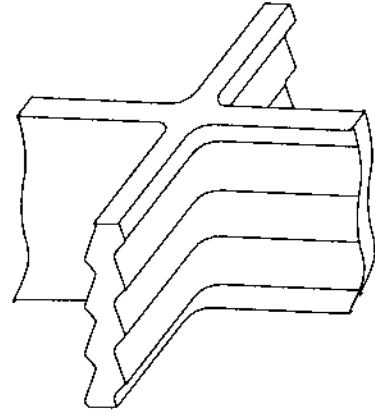
Hình 6. Ăn mòn gạch tại bể nấu thủy tinh

Hình 7. Dạng khối gạch điện nóng chảy dùng cho lò bể nấu thủy tinh



Hình 8. Gạch chữ thập tron

Trong buồng hồi nhiệt gián đoạn (regenerator) của lò nấu thủy tinh nếu dùng các loại gạch chịu lửa khác chất lượng cao cũng chỉ bền vững được khoảng 2 – 3 năm. Nếu dùng gạch chữ thập (như trong hình 8 và 9) từ loại điện nóng chảy chứa ZrO_2 thì tuổi thọ của chúng rất cao.



Hình 9. Gạch chữ thập có gờ
(tăng cường trao đổi nhiệt)

Do gạch chữ thập chứa ZrO_2 điện nóng chảy rất đắt nên chỉ dùng ở phần trên của buồng hồi nhiệt gián đoạn (regenerator), còn phần dưới vẫn dùng loại corun điện nóng chảy. Nguyên nhân chủ yếu là do hơi kiềm từ bể nấu đi vào buồng hồi nhiệt khá nhiều. Việc sử dụng vật liệu chịu lửa dạng chữ thập có chiều dày tương đối nhỏ nên thông thoáng hơn, được nung nóng đến nhiệt độ cao hơn nên hiệu quả về nhiệt cao hơn. Chính vì vậy cho phép nâng nhiệt độ nấu trong lò lên cao và tăng năng suất của lò. Thông thường người ta dùng đồng bộ gạch xây bể nấu và buồng hồi nhiệt từ vật liệu chịu lửa điện nóng chảy chứa ZrO_2 có tuổi thọ lên tới 7 năm hoặc hơn. Điều đó dẫn tới năng suất lò tăng lên rất nhiều mà chất lượng thủy tinh lại cao. Trong các lò sản xuất thủy tinh nổi (thủy tinh chảy lỏng trên bề mặt thiếc nóng chảy), nơi thủy tinh chảy tràn vào bể thiếc nóng chảy phải dùng đến vật liệu chịu lửa chứa ZrO_2 điện nóng chảy. Nơi đó dòng thủy tinh chảy liên tục với tốc độ tương đối lớn, nhiệt độ lại cao nên chỉ có vật liệu chịu lửa chứa ZrO_2 điện nóng chảy mới đáp ứng được yêu cầu đó.

Ngoài công nghiệp thủy tinh ra, vật liệu chịu lửa điện nóng chảy còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nữa như luyện kim, hoá chất, cơ khí...

Mặc dù giá của loại vật liệu này khá đắt, nhưng bù lại là tuổi thọ của chúng rất dài, năng suất lò lại tăng, chất lượng sản phẩm ổn định,... Chính vì

vậy mà nhu cầu các loại gạch điện nóng chảy vẫn tăng để phục vụ cho các ngành công nghiệp đặc biệt đối với ngành công nghiệp thủy tinh.

Ngoài hai loại corun điện nóng chảy và loại chứa ZrO_2 điện nóng chảy, trong công nghiệp còn có một số loại khác như mullite, $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, $MgO.Cr_2O_3$, $2MgOSiO_2$, $MgO - Cr_2O_3$,... điện nóng chảy. Song do khuôn khổ có hạn nên không đề cập tới trong chương này.

CHƯƠNG XVI

VẬT LIỆU CHỊU LỬA CÁCH NHIỆT

Vật liệu cách nhiệt hay vật liệu chịu lửa nhẹ được sử dụng rộng rãi dưới dạng gạch từ năm 1928 – 1935. Ngày nay vật liệu chịu lửa cách nhiệt đã mở rộng và bao gồm gạch định hình và bông sợi gốm chịu lửa. Trong chương này chỉ đề cập đến vật liệu chịu lửa định hình mà thôi.

I. VAI TRÒ, PHÂN LOẠI VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

1. Vai trò vật liệu chịu lửa cách nhiệt

Sở dĩ vật liệu chịu lửa cách nhiệt phát triển rộng rãi cho đến nay là nhờ những ưu điểm chính của chúng như sau:

– Tiết kiệm được nhiều nhiên liệu do giảm tổn thất nhiệt ra môi trường xung quanh cũng như nhiệt nung nóng tường lò.

– Khối lượng của tường lò giảm đi do vật liệu xây tường thuộc loại nhẹ và chiều dày tường lò cũng giảm đi.

– Nhờ giảm tổn thất nhiệt nên quá trình nhiệt trong lò được tăng cường, nhanh đạt nhiệt độ, rút ngắn thời gian nung.

Tùy theo điều kiện hoạt động của lò mà có thể dùng toàn bộ vật liệu chịu lửa nhẹ xây lò. Nếu điều kiện không cho phép thì mặt trong, nơi tiếp xúc với môi trường có nhiệt độ cao sẽ được xây dựng bằng gạch đặc còn phía ngoài dùng vật liệu chịu lửa nhẹ.

Nhiệt tổn thất qua vỏ lò ra môi trường xung quanh của lò gián đoạn cũng như lò liên tục phụ thuộc vào độ dẫn nhiệt của vật liệu xây lò. Độ dẫn nhiệt của vật liệu chịu lửa phụ thuộc rất mạnh vào độ xốp của vật liệu. Nếu cùng có độ xốp tổng như nhau nhưng độ dẫn nhiệt lại khác nhau. Vì vậy, vật liệu có độ xốp cao nhưng số lỗ xốp phải nhiều, kích thước lỗ xốp phải nhỏ, phân bố lỗ xốp đồng đều trong vật liệu thì khi đó độ dẫn nhiệt của chúng sẽ nhỏ.

Như vậy độ dẫn nhiệt của vật liệu sẽ giảm nếu tăng độ xốp hay giảm khối lượng thể tích của chúng. Độ dẫn nhiệt của vật liệu cũng phụ thuộc vào nhiệt độ và sự phụ thuộc này là đường bậc nhất. Gạch samôt nhẹ có khối lượng thể tích 1 – 1,1 g/cm³, λ = 0,27 Kcal/m.h.độ. Loại rất nhẹ có khối lượng thể tích 0,35 – 0,49 g/cm³, λ = 0,1 Kcal/m.h.độ.

Qua đó chúng ta thấy độ xốp của vật liệu càng cao, khối lượng thể tích của vật liệu càng nhỏ thì độ dẫn nhiệt càng thấp. Nhìn chung độ dẫn nhiệt và tỷ nhiệt thể tích của vật liệu chịu lửa nhẹ cách nhiệt khoảng 2 – 3 lần nhỏ hơn so với vật liệu chịu lửa thường trừ những trường hợp vật liệu chịu lửa siêu nhẹ. Tuy nhiên cần chú ý là vật liệu càng có độ xốp cao thì một số tính chất khác lại giảm ví dụ cường độ cơ học của chúng sẽ thấp nếu độ xốp tăng.

2. Phân loại vật liệu chịu lửa cách nhiệt

Việc phân loại vật liệu cách nhiệt ở nước ta hiện đang thiết lập tiêu chuẩn để phân loại như trong bảng 1. Việc phân loại vật liệu chịu lửa cách nhiệt ở các nước cũng không giống nhau vì dựa trên các tiêu chí khác nhau. Căn cứ theo tiêu chuẩn của Nhật JIS R2611 – 92 thì tiêu chí của họ là nhiệt độ mà tại đó sản phẩm co rút ≤ 2%.

Bảng 1. Các chỉ tiêu kỹ thuật của gạch cách nhiệt samôt

Tên chỉ tiêu	Loại gạch SN									
	Nhóm A				Nhóm B				Nhóm C	
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2
1. Khối lượng thể tích, g/cm ³ , không lớn hơn	0,50	0,55	0,60	0,70	0,75	0,80	0,80	0,90	1,10	1,20
2. Độ bền nén người, N/mm ² , không nhỏ hơn	0,50	0,80	0,80	1,0	2,40	2,40	2,40	3,0	4,90	6,90
3. Nhiệt độ sử dụng cao nhất, °C	1100	1200	1300	1400	1100	1200	1300	1400	1300	1400
4. Độ co phụ theo chiều dài, ở nhiệt độ sử dụng cao nhất, %, không lớn hơn.	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5. Độ dẫn nhiệt, W/m.K, ở nhiệt độ trung bình 350°C ± 10°C	0,17	0,19	0,20	0,23	0,23	0,26	0,27	0,31	0,35	0,44

Tuy nhiên có rất nhiều sản phẩm chịu lửa cách nhiệt không rơi vào 3 nhóm trên, ví dụ vật liệu chịu lửa cách nhiệt cao alumin hay từ một số oxit khác. Những sản phẩm này được sản xuất ra theo thoả thuận giữa nhà sản xuất và người sử dụng.

Mỹ phân loại theo (American Society of Testing Materials) ASTM C155 – 97(2002) vật liệu cách nhiệt có 8 nhóm: 16, 20, 23, 26, 28,30,32 và 33.

Nước Nga lại phân loại cụ thể cho từng loại gạch cách nhiệt như bảng 2 và còn nhiều loại gạch chịu lửa cách nhiệt không nằm trong bảng phân loại.

Bảng 2. Đặc tính các gạch nhẹ

Các đặc tính	Kiểu gạch						
	Samôt và bán axit					Cao lanh	đinat
	A-1,3	B-1,3	B-1,0	B-0,9	B-0,4	C-1,3	D-1,2
Độ chịu lửa không nhỏ hơn, °C	1750	1670	1670	1670	1670	1670	1670
Khối lượng thể tích không lớn hơn, g/cm ³	1,3	1,3	1,0	0,8	0,4	1,3	1,2
Sức co phụ: ở nhiệt độ, °C	1400	1350	1300	1270	1150	1400	1550
Không quá%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cường độ nén không nhỏ hơn, kg/cm ²	45	35	30	20	10	35	35
Độ dẫn nhiệt ở 600°C về phía nóng không quá Kcal/m.h.độ	0,6	0,6	0,5	0,4	0,2	0,6	0,6

Tóm lại, việc phân loại của các nước hiện nay không giống nhau. Chúng ta có thể tạm chia gạch cách nhiệt làm 3 loại.

- 1 – Loại cách nhiệt thấp có nhiệt độ làm việc không quá 900°C.
- 2 – Loại cách nhiệt trung bình có nhiệt độ làm việc 900 – 1200°C.
- 3 – Loại cách nhiệt cao có nhiệt độ làm việc trên 1200°C.

Loại gạch cách nhiệt dùng ở nhiệt độ thấp dưới 1000°C thực tế không phải là loại vật liệu chịu lửa đó là gạch điatômít vì giá thành rẻ và công nghệ đơn giản. Điatômít là nguyên liệu thiên nhiên có cấu trúc xốp nhẹ với thành phần chủ yếu là SiO₂ vô định hình. Gạch điatômít có thể sản xuất trực tiếp từ

nguyên liệu thiên nhiên bằng máy đùn ép, sấy và nung ở nhiệt độ khoảng 1000°C. Khi nung ở nhiệt độ trên 1000°C thì SiO₂ vô định hình sẽ chuyển sang tinh thể cristobalite, điều này làm giảm độ bền sốc nhiệt do biến đổi bất thường của cristobalite. Tính chất và thành phần của gạch điatômít tham khảo trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần và tính chất vôi loại gạch cách nhiệt điatômít nung.

Tính chất	I	II	III	IV	V
Mật độ, g/cm ³	0,47	0,65	0,66	0,71	0,36
Cường độ nén nguội, MPa	0,8	3,2	3,3	3,4	0,8
Biến đổi chiều dài khi nung lại 8h, %	(900°C) 0,4	(900°C) 0,3	(1000°C) 0,8	(1000°C) 1,2	(1000°C) 0,5
Độ dẫn nhiệt, W/m.K	0,13	0,18	0,20	0,22	0,10
Độ xốp, %	80	72	72	72	85
Giãn nở nhiệt, %	0,08 ở 900°C	0,09 ở 900°C	0,24 ở 900°C	0,65 ở 900°C	0,21 ở 900°C
Thành phần hoá, %KL					
SiO ₂	81	77	79	80	80
Al ₂ O ₃	12	14	12	12	10
Fe ₂ O ₃	3	3	3	3	3

3. Phương pháp sản xuất

Gạch chịu lửa nhẹ định hình cần có khối lượng thể tích thấp nghĩa là độ xốp của chúng phải cao, kích thước lỗ xốp phải nhỏ, phân bố lỗ xốp đồng đều trong sản phẩm. Tuy nhiên, khối lượng thể tích giảm đến mức vẫn đảm bảo cường độ cơ học nhất định, độ bền sốc nhiệt và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng. Thông thường, gạch chịu lửa cách nhiệt có khối lượng thể tích dưới 1,3 g/cm³. Tuy nhiên cũng có loại sản phẩm đi từ oxit tương đối sạch với khối lượng thể tích lớn hơn 1,3 g/cm³ song độ xốp của chúng khá cao.

Để sản xuất vật liệu chịu lửa cách nhiệt phải tìm biện pháp tạo ra các lỗ xốp bên trong sản phẩm. Các biện pháp đó được chia thành 3 loại đối với vật liệu chịu lửa cách nhiệt thông thường là:

1 – Phương pháp dùng phụ gia cháy, thông thường phụ gia này là chất hữu cơ như than đá, than cốc, mùn cưa và các cấu xốp hữu cơ khác.

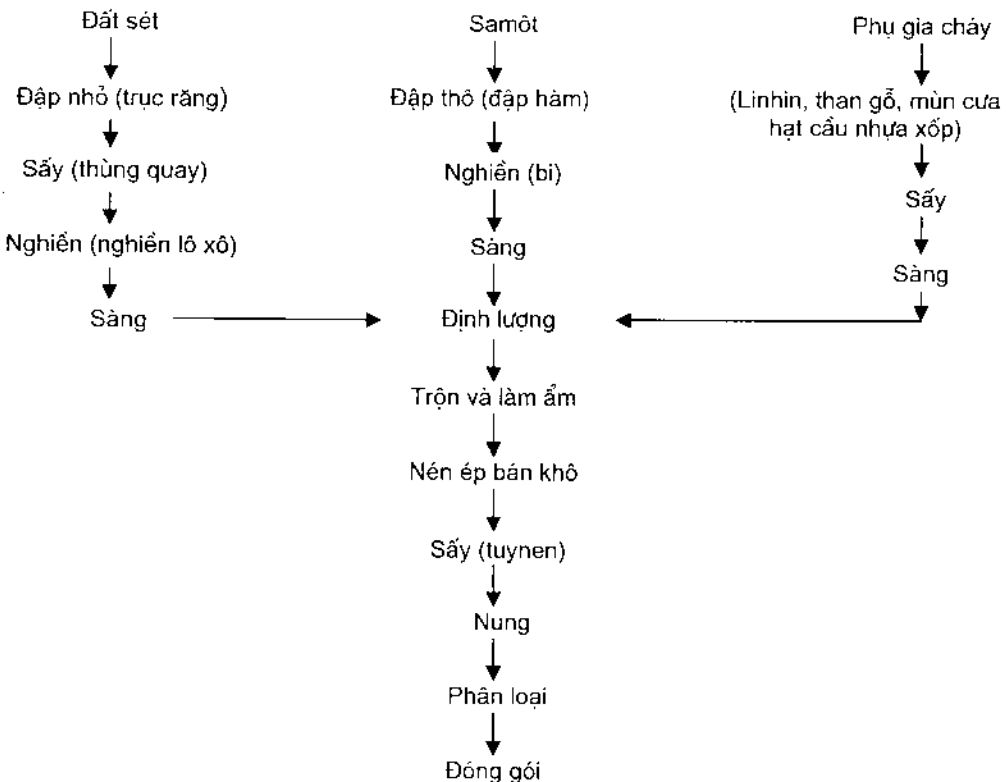
2 – Phương pháp dùng chất tạo bọt trong hồ ví dụ dùng xà phòng côlôphan khuấy mạnh sẽ tạo bọt nhỏ li ti trong hồ. Nếu samôt nhẹ sản xuất bằng phương pháp này đôi khi gọi là samôt bọt.

3 – Phương pháp hoá học tạo bọt trong hồ nhờ phản ứng hoá học toả ra khí CO_2 , H_2 ... dưới dạng bọt khí rất nhỏ. Gạch nhẹ sản xuất theo phương pháp này đôi khi gọi là gạch nhẹ hoá học.

II. PHƯƠNG PHÁP DÙNG PHỤ GIA CHÁY

1. Gạch samôt nhẹ

Gạch samôt và bán axit dùng phương pháp này có thể sản xuất loại gạch nhẹ có khối lượng thể tích từ 0,3 đến 1,3 g/cm^3 . Sơ đồ kỹ thuật để sản xuất gạch samôt nhẹ có khối lượng thể tích 0,9–1 g/cm^3 theo phương pháp này như sơ đồ hình 1.



Hình 1. Sơ đồ công nghệ sản xuất gạch samôt nhẹ dùng phụ gia cháy

a) Phụ gia cháy – Thường dùng mùn cưa của các loại gỗ khác nhau, mùn cưa của gỗ cứng đảm bảo tính chất đóng khuôn tốt hơn. Phụ gia cháy nên dùng kích thước <math> < 1 - 2 \text{ mm}</math> để tạo sản phẩm có lỗ xốp nhỏ và cấu tạo đồng đều hơn. Cho nên mùn cưa của gỗ cưa ngang tốt hơn mùn cưa của gỗ cưa dọc.

Mùn cưa là loại vật liệu tối xốp và nhẹ, khối lượng thể tích gần bằng 100 g/lít, nó làm gãy rất mạnh phối liệu, giảm độ liên kết và làm phối liệu có tính chất đàn hồi. Do đó phải hạn chế lượng mùn cưa trong phối liệu.

Tốt hơn cả là dùng mùn linhin, đó là bã thải của công nghệ giấy. Mùn linhin là loại bột mịn hơn mùn cưa, làm gãy phối liệu ít hơn, làm phối liệu dẻo hơn, khả năng đàn hồi kém hơn, cường độ viên mộc cao hơn, do đó có thể dùng một lượng lớn linhin trong phối liệu được. Nhưng linhin khó cháy hơn mùn cưa do đó phải kéo dài thời gian nung, nên lượng linhin cũng phải hạn chế.

Nếu lượng phụ gia cháy tăng lên thì độ xốp và độ ẩm của phối liệu tăng nhưng cường độ sản phẩm lại thấp. Thông thường, lượng phụ gia hỗn hợp dùng khoảng 30–35% khối lượng, lượng linhin do những ưu khuyết điểm của nó người ta chỉ dùng tối đa 50% trong hỗn hợp mùn cưa và linhin. Ngoài ra người ta còn dùng than cốc ít tro và một số hạt cầu xốp hữu cơ khác để tạo lỗ xốp.

b) Samôt và đất sét kết dính – Samôt để sản xuất gạch nhẹ có thể dùng samôt đặc hoặc samôt xốp đặc biệt. Lượng samôt trong phối liệu khoảng 15 – 25%, theo khối lượng hoặc 6 – 10% theo thể tích khi sản xuất sản phẩm có khối lượng thể tích 1 g/cm³. Samôt cho vào ở dạng hạt nhỏ hơn 2 mm, với hạt nhỏ hơn 0,5mm chiếm từ 25 đến 50%.

Đất sét kết dính phải nghiền nhỏ, hạt nhỏ hơn 0,5mm phải chiếm hơn 70%. Lượng đất sét kết dính cho vào phối liệu khoảng 16 – 22% theo thể tích hoặc 30 – 40% theo khối lượng. Tốt nhất khoảng 3 – 4% đất sét cho vào phối liệu ở dạng huyền phù để thấm ướt sơ bộ samôt và mùn cưa.

c) Chuẩn bị phối liệu, sấy và nung – Phối liệu được trộn trong máy trộn quả lăn nhẹ trong khoảng 3 – 4 phút. Tốt nhất phối liệu sau khi trộn, đem ủ khoảng 5 – 8 ngày để tính chất đóng khuôn của phối liệu được tốt hơn. Sản phẩm phức tạp phải ủ từ 10 – 20 ngày để độ ẩm sau khi trộn (25 – 35%) giảm xuống còn 17 – 20%. Nếu phối liệu kém dẻo có thể cho thêm phụ gia CLS

khoảng 1 – 2%. Độ co của toàn bộ viên mộc trong khoảng 8 – 13% trong đó co không khí chiếm khoảng một nửa. Thời gian sấy phụ thuộc vào kích thước, tính chất sản phẩm và kéo dài khoảng 42 – 48 giờ. Chế độ sấy phải chậm vì sản phẩm này khó bốc hơi nước hơn samôt thường. Độ ẩm sau khi sấy không vượt quá 5 – 6% tùy theo kiểu lò nung yêu cầu.

Nung sản phẩm có thể dùng lò con thoi, lò tuynen, gạch nhẹ phải xếp ở một số dãy trên cùng với mật độ xếp $0,55 \text{ tấn/m}^3$. Để cháy cacbon tốt, ở khoảng nhiệt độ $500 - 1000^\circ\text{C}$ phải duy trì môi trường oxi hoá mạnh. Tốt hơn cả là nung trong lò đốt gián tiếp để đảm bảo môi trường oxi hoá cao. Nhiệt độ nung cuối cùng khoảng $1200 - 1320^\circ\text{C}$, duy trì ở nhiệt độ này 4 giờ. Phế phẩm chủ yếu là nứt, biến dạng, cháy không hết nên dư cacbon. Tính chất của sản phẩm này cho trong bảng 5.

2. Gạch cao lanh nhẹ

Gạch cao lanh nhẹ cũng sản xuất trên cơ sở dùng phụ gia cháy theo phương pháp bán khô như samôt. Gạch này có độ chịu lửa cao, độ bền sốc nhiệt lớn hơn samôt. Đơn giản là dùng thành phần sau: samôt đặc 30% (hạt $< 1\text{mm}$), cao lanh 25%, đất sét 10%, antraxit nhiệt luyện hoặc phụ gia cháy khác 35%. Các viên mộc sau khi sấy có khối lượng thể tích $1,84 - 1,95 \text{ g/cm}^3$ và cường độ nén $20 - 34 \text{ kg/cm}^3$. Viên mộc này chỉ nung ở những dãy trên cùng, khoảng cách giữa các viên 50mm, nhiệt độ nung cực đại 1400°C . Tính chất của sản phẩm này cho trong bảng 5. Gạch này dùng trong lò nung, lò rèn tác dụng gián đoạn, buồng đốt nổi hơi đốt bằng nhiên liệu khí, lỏng và rắn.

3. Gạch đinat hay gạch Silica nhẹ

Kỹ thuật sản xuất gạch đinat nhẹ không khác với đinat thường. Người ta dùng quaczit tinh thể nghiền mịn trong máy nghiền bi, hạt còn lại trên sàng 1mm không quá 2%, hạt 0,088 mm không nhỏ hơn 40%. Trong phối liệu người ta cho vào 35% antraxit (độ tro không quá 10%) hoặc 30% bột than cốc (độ tro không quá 15%). Phụ gia cháy cần đảm bảo hạt $> 3\text{mm}$ không quá 15%, hạt 0,5mm không quá 15%. Trong thành phần phối liệu cho thêm 2,5% vôi ở dạng vôi sữa và 0,5 – 0,7% keo CLS. Phối liệu được trộn trong máy trộn quả lăn khoảng 10 – 12 phút. Độ ẩm của phối liệu 8 – 9%. Sản phẩm được nén trong máy nén ép vít hay máy nén khác.

Gạch đinat nhẹ sấy trong lò sấy tuynen và nung trong lò khác nhau. Chiều cao lớp xếp đinat nhẹ chỉ khoảng 1,1 – 1,2m phía trên cùng. Để đảm bảo cháy cacbon, khoảng cách giữa các viên gạch phải đảm bảo đủ lớn. Nhiệt độ nung đến 1250°C phải trong môi trường oxi hoá mạnh. Nhiệt độ nung tối đa nằm trong khoảng 1400 – 1450°C tùy từng loại. Tính chất của gạch đinat nhẹ trong bảng 4.

Bảng 4. Tính chất gạch chịu lửa cách nhiệt dùng phụ gia cháy

Tính chất	Loại gạch				
	Samôt nhẹ	Cao lanh nhẹ (39% Al ₂ O ₃ + TiO ₂)	Cao alumin	Zircôn nhẹ (ZrO ₂)	Đinat nhẹ
Phương pháp sản xuất	Bán khô	Bán khô	Đẻo	Bán khô	
Khối lượng thể tích, g/cm ³	1,3	1,18 – 1,31	1,3 – 1,36	2,61 – 2,66	1,0 – 1,2
Độ xốp thể tích, %	50	50 – 53	–	49,7 – 50,4	47 – 54
Cường độ nén, kg/cm ²	34 – 57	30 – 55	80 – 115	235 – 435	40 – 70
Độ chịu lửa, °C	–	1740 – 1750	1770	–	1680 – 1700
Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới 2 kg/cm ² , °C	1100 – 1200	1330 – 1340	1290	1340 – 1420	1600 – 1640
Độ dẫn nhiệt, Kcal/ m.h.độ	0,45	0,6 – 0,8	0,6	0,63 – 0,7	0,68

Đinat nhẹ khác samôt nhẹ ở chỗ nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao hơn nhiều. Ngoài ra thể tích của đinat tăng lên không nhiều lắm khi nung nóng đến 1450^o (gần 0,2%). Còn ở samôt nhẹ độ co ở nhiệt độ cao khá lớn nên dẫn tới vỡ lớp lót. Do tính chất trên gạch đinat nhẹ có thể dùng lót tường lò, một vài trường hợp làm gạch vòm lò làm việc ở nhiệt độ cao hơn gạch samôt nhẹ.

Ngoài đinat và samôt nhẹ ra người ta còn sản xuất các gạch nhẹ khác như gạch nhẹ từ ZrO₂ với CaO làm chất ổn định dùng ở 1750°C. Các tường lò không chịu tải trọng, gạch này có thể làm việc đến nhiệt độ 1800°C.

III. PHƯƠNG PHÁP DÙNG CHẤT TẠO BỌT

Phương pháp này để sản xuất sản phẩm có độ xốp lớn, các lỗ xốp này tạo thành các bọt như dạng tổ ong ở trong sản phẩm bằng cách cho vào phối

liệu chất tạo bọt. Bọt là cấu tử chủ yếu có ảnh hưởng quyết định lên tính chất sản phẩm. Ngoài bọt ra khi sản xuất sản phẩm theo phương pháp này người ta dùng samôt, đất sét, mùn cưa. Phối liệu được hoà bằng nước đến lúc tạo thành hồ quánh, sau đó trộn với bọt sản xuất trong thiết bị đặc biệt. Từ hồ đã bão hoà bọt người ta đúc sản phẩm trong khuôn sau đó đem sấy và nung.

1. Chuẩn bị bọt

Để chuẩn bị bọt người ta thường dùng xà phòng côlôphan sản xuất từ côlôphan (43%), NaOH (7%) và nước (50%). Sau khi nấu được xà phòng hoàn toàn rồi, người ta đổ dung dịch muối ăn bão hoà vào để xà phòng nổi lên trên. Nhằm ổn định bọt người ta cho thêm vào một ít keo da trâu hoặc phen nhôm kali. Bọt được chuẩn bị từ hỗn hợp: 2,5% nhũ tương và 97,5% nước. Nhũ tương có thành phần như sau: xà phòng colophan 17%, keo da trâu 12%, nước 71%. Hỗn hợp đó được khuấy trong máy tạo bọt và bọt này phải chuẩn bị để có khối lượng thể tích từ 0,04 đến 0,06 g/cm³.

2. Chuẩn bị hồ

Hồ để sản xuất gạch cao lanh hay samôt nhẹ phải có khối lượng thể tích khoảng 1,65 – 1,72 g/cm³, trong đó 90 – 98% samôt nghiền nhỏ đến kích thước nhỏ hơn 1mm, hạt 0,088 mm khoảng 20 – 30% và 2 – 10% đất sét. Nếu tăng lượng đất sét trong hồ sẽ dẫn tới tăng độ ẩm, tăng độ co và biến dạng sản phẩm. Để tăng độ bền của hồ người ta cho thêm 3 – 5% mùn cưa (theo khối lượng) với kích thước hạt nhỏ hơn 2mm. Hồ này được liên tục khuấy bằng máy khuấy chân vịt.

3. Phối liệu đúc

Tỷ lệ giữa bọt và hồ để chuẩn bị phối liệu đúc như sau: cứ một phần hồ (theo thể tích) lấy 0,75 – 1,5 phần bọt và khối lượng thể tích của phối liệu đúc trong khoảng 0,85 – 0,95 g/cm³. Phối liệu đúc này được trộn trong máy khuấy, cánh khuấy kiểu ruột gà (xoắn) với tốc độ quay 70 – 120 vòng/phút. Để phối liệu đồng nhất và có nhiều hạt nhỏ, hồ và bọt cho vào máy khuấy phải đồng đều. Phối liệu đã chuẩn bị xong được chuyển đến nơi đúc khuôn.

4. Đúc, sấy, nung

Sản phẩm được đúc trong khuôn bằng tôn láng dầu, đáy khuôn ta đặt giấy sau đó đặt cả khuôn lên xe goòng để sấy, nhiệt độ sấy cực đại không quá 80 – 95°C. Nung sản phẩm tiến hành tương tự như samôt nhẹ. Sản phẩm sản xuất bằng phương pháp này sau khi nung hình dạng và kích thước không chính xác do đó cần phải gia công cơ học như cắt, mài. Phương pháp bột này có thể sản xuất được samôt nhẹ có khối lượng thể tích từ 0,3 g/cm³ (rất nhẹ) đến 0,8 g/cm³. Tính chất của gạch samôt nhẹ theo phương pháp này tham khảo trong bảng 5.

Bảng 5. Tính chất các gạch chịu lửa samôt cách nhiệt (Bảng phương pháp bột)

Tính chất	Loại vật liệu chịu lửa nhẹ						
	Samôt bột (Samôt:Đất sét=9:1)	Gạch loại rất nhẹ	Samôt bột (Samôt:Đất sét =7:3)	Samôt cao lạnh	Đinat bột dùng ximăng alumin liên kết	Samôt hoá học	Corun nhẹ (99% Al ₂ O ₃)
Khối lượng thể tích, g/cm ³	0,83 – 0,89	0,34 – 0,4	0,85 – 1,05	1,09	0,8	0,74	1,6
Cường độ nén, kg/cm ²	30 – 36	12 – 18	20 – 30	48	17	30 – 41	176
Độ chịu lửa, °C	1710	1670	1710–1730	1760	1670	1710	–
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, °C	1100–1200	1130	1224–1340	1430	1520	1190	–
Bắt đầu Phá huỷ	1330–1480	–	–	1570	1520	–	–
Độ co phụ, %	0,5 ở 1250°C	–	0,1–1 ở 1300°C	0,45 ở 1450°C	–	0,35– 0,4 ở 1350°C	0,5 ở 1800°C
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C							
ở 400°C	0,77 ở 935°C	0,22 ở 510°C	0,247	0,89 ở 950°C	–	0,168	0,9 W/m.độ
ở 800°C	–	–	0,356	–	–	0,218	–

Với phương pháp này cũng có thể sản xuất đinat bột trong đó dùng quartzite nghiền mịn. Chất liên kết người ta dùng xi măng alumin, trong hồ người ta cho thêm mùn cưa hoặc tốt nhất là tro trấu hoặc trấu nghiền mịn. Người ta cũng sản xuất được gạch chịu lửa cao alumin nhẹ cách nhiệt theo phương pháp này. Khi đó oxit nhôm nên nung sơ bộ sau đó nghiền mịn. Nung gạch nhẹ corun này ở $1700 - 1750^{\circ}\text{C}$ khi cho vào $1 - 2\%$ TiO_2 thì nung ở 1500°C và sản phẩm này có thể dùng ở 1750°C . Gạch nhẹ này có khối lượng thể tích $0,57 - 0,7 \text{ g/cm}^3$, độ xốp thực $83 - 86\%$ và cường độ cơ học cao.

IV. PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

1. Cơ sở tạo bột

Khác với phương pháp dùng chất tạo bột ở trên, với phương pháp hoá học người ta dựa vào phản ứng hoá học toả ra khí trong huyền phù. Có rất nhiều quá trình hoá học toả khí nhưng các nhóm hay dùng là phản ứng giữa carbonat và axit để toả ra khí CO_2 , phản ứng giữa kim loại như Al, Ca, Mg, Zn v.v. với axit hoặc kiềm kèm theo tách khí H_2 .

2. Quy trình công nghệ

Với sản phẩm họ alumosilicat người ta thường dùng phương pháp phân huỷ carbonate bằng axit H_3PO_4 vì H_3PO_4 toả ra có nhiều ưu việt hơn. Về nguyên tắc phối liệu được chuẩn bị ở dạng hồ có độ đậm đặc nhất định. Khi phản ứng phân huỷ carbonate tiến hành thì khí CO_2 thoát ra và tạo thành bọt khí nằm ngay trong hồ. Lúc này thể tích của hồ sẽ phồng lên và tăng gấp 2 lần so với thể tích ban đầu. Để ổn định hồ cũng như độ bền chắc của chúng người ta phải cho thêm $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, nó sẽ đóng rắn và kết thúc đóng rắn lúc khí CO_2 toả ra nhiều nhất trong hồ.

Để sản xuất samôt nhẹ theo phương pháp này người ta dùng hỗn hợp 86% samôt, $5,6\%$ đất sét, $2,8\%$ đolômit, $5,6\%$ thạch cao ngậm $0,5\text{H}_2\text{O}$. Hỗn hợp này được trộn đều rồi đưa vào máy trộn chân vịt và đổ vào máy trộn dung dịch H_3PO_4 . Chạy máy trộn $15 - 20$ giây ta được hồ, tiếp theo đổ hồ vào khuôn gỗ lót giấy đến mức $1/2$ chiều cao của khuôn. Tại khuôn các phản ứng hoá học sẽ tiến hành và hồ nở phồng lên đến mặt khuôn, tức thể tích

tăng 2 lần. Sau 10 – 16 phút khuôn gỗ được tháo ra và đem sản phẩm đưa đi sấy chậm. Cuối cùng sản phẩm được nung ở nhiệt độ 1300 – 1400°C tùy theo loại sản phẩm. Sau khi ra lò, sản phẩm không có hình dạng và kích thước xác định, vì vậy chúng được cưa cắt hoặc mài để đảm bảo vuông thành sắc cạnh với kích thước quy định. Phương pháp này có thể sản xuất được sản phẩm có khối lượng thể tích 0,7 g/cm³. Cấu trúc của sản phẩm là những lỗ tổ ong nhỏ đều đặn trong khắp thể tích của chúng. Tính chất của sản phẩm này cho trong bảng 6. Với sản phẩm cao alumin cũng có thể tiến hành tương tự như cho samôt nhẹ. Dùng oxit nhôm đã nung và nghiền mịn phối hợp với 5–6% thạch cao ngậm 0,5 H₂O. Chất phản ứng tạo khí là đolômít với axit. Sử dụng H₃PO₄ sẽ kéo dài thời gian toả khí và nở phồng huyền phù lên tới 14 phút và thể tích có thể tăng lên đến 3 lần. Nếu dùng H₂SO₄ hay HCl thì thời gian nở phồng chỉ kéo dài 1 – 2 phút.

Phối liệu được làm ẩm và trộn đều sau đó đưa dung dịch H₃PO₄ vào và khuấy trộn sao cho mật độ huyền phù đạt 1,4 – 1,45 g/cm³, độ pH = 3,3 – 4. Lượng H₃PO₄ mật độ 1,747 g/cm³ đưa vào phối liệu khoảng 15% ngoài 100% phối liệu. Tiếp theo rót huyền phù vào khuôn gỗ, sấy ở 60°C, nung ở nhiệt độ 1600°C duy trì 10 giờ. Trong các sản phẩm từ Al₂O₃, đôi khi người ta cho thêm vào phối liệu 2% TiO₂. Nhờ phụ gia này mà nhiệt độ nung cuối cùng của sản phẩm hạ thấp đi. Đối với sản phẩm đi từ ZrO₂ hay ZrO₂.SiO₂ người ta cần phải ổn định ZrO₂ nên có thể dùng hỗn hợp hơi khác. Cụ thể dùng 86 phần khối lượng ZrO₂ hoặc ZrO₂.SiO₂, 8 phần thạch cao ngậm 0,5 H₂O, 6 phần Ca(OH)₂ và 0,5 phần bột nhôm. Quy trình cũng như trên và sản phẩm có mật độ tương đối thấp, độ xốp lớn.

Phương pháp hoá học cũng dùng tốt đối với sản phẩm silica hay đinat. Nguyên liệu ban đầu có thể là quartzite, cát quartz, quarzite xi măng với hàm lượng SiO₂ không nhỏ hơn 97%. Với những nguyên liệu trên có thể dùng riêng hoặc hỗn hợp đảm bảo sản phẩm cuối cùng chứa 90 – 93% SiO₂ với độ chịu lửa từ 1650 – 1730°C. Tính chất gạch cao alumin cách nhiệt có thể tham khảo trong bảng 6 và của một số gạch khác trong bảng 7.

Bảng 6. Thành phần và tính chất vôi loại gạch cách nhiệt cao alumin nung

Tính chất	A	B	C	D	E
Mật độ, g/cm ³	0,69	0,67	0,84	0,51	1,08
Cường độ nén nguội, MPa	2,9	3,1	4,5	2,0	11,0
Biến đổi chiều dài khi nung lại 8h,%	(1500°C) 0,9	(1500°C) 0,2	(1650°C) 0,3	(1500°C) 0,3	(1500°C) 0,2
Độ dẫn nhiệt, W/mdộ	0,24	0,25	0,36	0,20	0,48
Độ xốp,%	77	77	74	83	65
Giãn nở nhiệt ở 1000°C,%	0,53	0,43	0,56	0,45	0,47
Thành phần hoá,%KL					
SiO ₂	33	32	24	31	32
Al ₂ O ₃	63	64	73	65	65
Fe ₂ O ₃	1,0	0,7	0,6	0,7	0,7

Bảng 7. Thành phần và tính chất vôi loại gạch nhẹ đặc biệt.

Tính chất	Alumina	Silica	Cordierite	Anorthite	Spinel
Mật độ, g/cm ³	1,60	1,05	0,86	0,51	0,92
Cường độ nén nguội, MPa	17,6	4,9	4,1	1,0	5,9
Biến đổi chiều dài khi nung lại 8h,%	(1800°C) 0,5	(1500°C) 0,1	(1400°C) 0,4	(1300°C) 0,1	(1400°C) 0,3
Độ dẫn nhiệt, W/mdộ	0,90	0,46	0,30	0,16	0,51
Độ xốp,%	55	—	70	81	71
Giãn nở nhiệt ở 1000°C,%	0,80	1,20	0,34	0,46	0,78
Thành phần hoá,%KL					
SiO ₂	0,5	94	32	45	6
Al ₂ O ₃	99,0	1,5	53	39	67
Fe ₂ O ₃	0,1	1,2	0,6	0,7	—
	—	—	MgO 12	CaO 14	MgO 26

Cordierite: 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂, Anorthite: CaO.Al₂O₃.2SiO₂, Spinel: MgO.Al₂O₃

V. ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CỦA GẠCH NHẸ

1. Ứng dụng

Gạch samôt nhẹ hay cách nhiệt được sử dụng trong các lò nung, lò hấp, lò ủ, lò điện và các lò công nghiệp khác khi nhiệt độ làm việc không lớn lắm. Loại gạch rất nhẹ (khối lượng thể tích $0,4 \text{ g/cm}^3$) người ta dùng làm vật liệu cách nhiệt bên ngoài. Có trường hợp người ta dùng làm vật liệu cách nhiệt bên trong của lò như dùng loại khối lượng thể tích 1 g/cm^3 lót trong lò gián đoạn nung nóng thép đến $850 - 950^\circ\text{C}$. Do sử dụng gạch cách nhiệt nên tiêu tốn nhiệt năng hạ thấp $11 - 20\%$ và năng suất tăng $15 - 17\%$. Việc lựa chọn gạch nhẹ cách nhiệt để xây bên trong tiếp xúc với lửa hay bên ngoài phụ thuộc vào nhiệt độ sử dụng, môi trường cũng như tính năng của vật liệu.

Gạch đinat nhẹ dùng để lót tường, vòm, nền cách nhiệt nhưng không cho phép làm nguội nhanh bằng nước, cũng như bào mòn và va đập mạnh. Tốt nhất là dùng đinat nhẹ lót trong lò đốt nóng, lò rèn, lò nhiệt và các lò tương tự, các lò gián đoạn và lò phòng đốt bằng khí để nung đinat, samôt và đồ gốm.

Nhờ có gạch cách nhiệt cao alumin xây mặt trong của tường lò con thoi mà nhiệt độ làm việc của lò có thể lên tới 1600°C như tại Công ty VLCL Cầu Đuống thuộc Viglacera. Mặt khác, tiêu tốn nhiệt để nung sản phẩm lại giảm đi do chiều dày tổng của tường lò giảm và khối lượng cũng giảm vì dùng nhiều loại gạch cách nhiệt khác nhau. Thực tế có rất nhiều loại gạch nhẹ cách nhiệt được sử dụng trong hầu hết các thiết bị nhiệt nói chung, nhờ đó mà năng lượng tiêu hao được tiết kiệm rất nhiều và khối lượng của thiết bị đó trở nên gọn, nhẹ.

2. Sự phát triển của gạch nhẹ

Mặc dù hiện nay bông gốm chịu lửa phát triển và chiếm chỗ gạch nhẹ cách nhiệt, song có nhiều nơi của thiết bị lò nung vẫn phải dùng gạch nhẹ cách nhiệt. Những nơi đó cần chịu lực như lớp ngoài của lớp chịu lực chính, lớp dưới của xe goòng cho lò nung con thoi và tuynen để nung sản phẩm nặng.

Vật liệu chịu lửa nhẹ không chỉ giới hạn ở những sản phẩm đã nêu trên mà còn đi từ các loại oxit, carbid và nitrid. Các vật liệu đó có độ chịu lửa rất

cao và khả năng cách nhiệt lại tốt. Mặt khác, các phương pháp trình bày trên để sản xuất vật liệu chịu lửa cách nhiệt là phương pháp phổ biến và đơn giản nhất. Đã từ lâu người ta đã sản xuất ra các loại vật liệu dạng bi hay cầu cực nhỏ, đặc hoặc rỗng và gọi là “vi cầu” (microsphere) đôi khi gọi là bọt gốm nếu là cầu rỗng. Từ vi cầu có thể sản xuất nhiều loại vật liệu chịu lửa nhẹ với các dạng khác nhau và ứng dụng cho công nghệ hiện đại.

Các tàu vũ trụ trở về trái đất, nhiệt độ lớp ngoài có thể đạt 2000°C các tên lửa và thiết bị bay khác cũng đạt nhiệt độ 1400 - 2200°C ở lớp ngoài trong thời gian bay đến 90 phút. Vì vậy phải có lớp cách nhiệt đặc biệt và những tính năng đặc biệt để bên trong con tàu vẫn an toàn.

Một lĩnh vực khác nữa là dựa vào độ thấm khí cao của vật liệu chịu lửa cách nhiệt người ta thổi khí như argon qua vật liệu chịu lửa xốp vào thùng nước thép 1500 - 1600°C. Như vậy vật liệu chịu lửa nhẹ xốp đóng vai trò vừa chịu lửa vừa chịu lực vừa làm tấm ngăn để thổi khí.

Vật liệu chịu lửa xốp còn được dùng như tấm lọc đối với khí có nhiệt độ cao, một số kim loại nóng chảy, một số chất kiềm và chất ăn mòn khác ở nhiệt độ cao. Đương nhiên những vật liệu đó được phục vụ cho công nghiệp với kỹ thuật cao như ngành năng lượng nguyên tử chẳng hạn. Vật liệu chịu lửa xốp còn được dùng trong nhiều kỹ thuật đặc biệt khác và phạm vi sử dụng ngày càng mở rộng cùng với sự phát triển của kỹ thuật và công nghệ. Quy trình chế tạo những vật liệu trên được đi từ những vật liệu đặc biệt với công nghệ riêng.

CHƯƠNG XVII

BÔNG SỢI GỐM CHỊU LỬA

Thuật ngữ bông sợi gốm chịu lửa đôi khi được gọi tắt là bông gốm. Khác với bông thủy tinh, bông xỉ, bông khoáng, bông gốm có độ chịu lửa cao và có thể làm việc ở nhiệt độ cao. Chính vì vậy mà bông gốm có thể sử dụng ở mặt trong của lò với nhiệt độ cao nhất đến 1700°C và không tiếp xúc với chất nóng chảy hay tác nhân ăn mòn khác. Rất nhiều lò được “xây” từ 100% bông gốm làm việc ở nhiệt độ cao, trong khi đó bông thủy tinh, bông xỉ, bông khoáng chỉ sử dụng như vật liệu cách nhiệt với nhiệt độ làm việc không quá 500°C.

Từ ngày ra đời, bông gốm được coi như vật liệu chịu lửa nhẹ nhất cách nhiệt tốt nhất, tiện lợi nhất cho công nghiệp lò. Đây thực sự là bước chuyển biến mới như cuộc cách mạng về vật liệu chịu lửa do mang lại nhiều lợi ích về nhiệt học, xây dựng lò v.v. hay mang lại nhiều lợi ích về kinh tế và kỹ thuật.

I. VAI TRÒ VÀ VỊ TRÍ CỦA BÔNG GỐM

1. Sự ra đời bông gốm

Bông gốm đầu tiên ra đời tại Central Research Institute of Babcock & Wilcox, USA năm 1941. Trong những năm sau đó nó được ứng dụng với quy mô nhỏ vào mục đích quân sự. Chỉ vào thập niên 60 sản xuất bông gốm mới được khởi động ở mức quy mô công nghiệp. Năm 1968 cũng tại Mỹ, lần đầu tiên người ta sử dụng bông gốm dưới dạng mền (blanket) tại mặt trong của lò với kết quả rất tốt. Từ thời điểm đó mền bông gốm được tiếp nhận rộng rãi trên thế giới. Do có nhiều lợi ích kinh tế kỹ thuật nên nhiều nước đã

dùng công nghệ của Mỹ để sản xuất bông gốm. Để tăng nhiệt độ sử dụng của bông gốm hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ người ta nâng cao hàm lượng Al_2O_3 hoặc thêm phụ gia như ZrO_2 hay Cr_2O_3 .

Năm 1975 bông gốm từ alumin (Al_2O_3) được khởi động tại ICI Anh dưới tên gọi mền saffil. Cũng nhờ đó các bloc “Unifelt” được phát triển và sử dụng ở nhiệt độ cao. Từ đó các bloc này đã cải thiện rất nhiều tính cách nhiệt của các tường lò hiện có lúc đó từ sản phẩm mức tiêu chuẩn đến sản phẩm nhiệt độ cao. Vì vậy, nó trở nên phổ biến rộng rãi để dùng cho lò có nhiệt độ cao hơn 1200°C . Ngày nay, nhiều nước trên thế giới đã sản xuất được bông gốm dưới nhiều dạng khác nhau. Phạm vi sử dụng của chúng rất đa dạng, nhiệt độ sử dụng từ 1000°C tăng lên đến 1700°C . Tuy nhiên, loại sử dụng được đến 1700°C hầu như vẫn được sản xuất tại Mỹ. Với sự phát triển vật liệu chịu lửa dạng bông gốm, nhiều loại sản phẩm đã xuất hiện với công nghệ đặc biệt như sợi carbon, sợi graphite, sợi SiC v.v.. những sản phẩm này tuy là vật liệu chịu lửa nhưng lại được dùng trong phạm vi rất rộng từ vật liệu dân dụng đến vật liệu công nghệ cao. Vì vậy, trong chương này chỉ đề cập đến bông sợi gốm phổ biến thuộc hệ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mà thôi.

2. Vai trò của bông gốm

Từ khi sử dụng bông gốm thành công năm 1968 trong lò công nghiệp đến nay, bông gốm đã được phát triển mạnh mẽ trên thế giới. Riêng tại khu vực xung quanh ta phải kể mạnh nhất là Nhật, tiếp theo là Trung Quốc, Hàn Quốc, Đài Loan, Ấn độ, Malaysia v.v. Sở dĩ có sự phát triển này là do chúng có nhiều ưu thế so với ngay cả gạch chịu lửa nhẹ cách nhiệt. Các ưu thế của bông gốm thể hiện ở những mặt như sau:

1 – Độ dẫn nhiệt rất thấp và trung bình chỉ bằng khoảng 1/2 đến 1/3 độ dẫn nhiệt của vật liệu chịu lửa nhẹ cách nhiệt.

2 – Nhiệt tích lũy cho 1 đơn vị thể tích vật liệu lót lò rất thấp và chỉ chiếm khoảng 1/10 so với gạch đặc hoặc 1/5 so với vật liệu chịu lửa nhẹ cách nhiệt.

3 – Rất nhẹ, khối lượng thể tích bình thường chỉ bằng 1/4 đến 1/5 vật liệu chịu lửa nhẹ cách nhiệt và 1/10 so với gạch đặc. Do đó, khối lượng xây lò giảm, chuyên chở giảm, nền móng lò giảm hoặc không cần.

4 – Mềm dẻo dễ uốn, dễ nén ép cho nên dễ dàng lắp ráp lò, dễ dàng xây dựng các modul lắp ráp lò, dễ dàng chèn, dán ép các bộ phận của lò. Đặc biệt các gioăng giãn nở là bông gốm chúng có thể chịu giãn nở do các ống thép gây ra.

5 – Nguy cơ bị vỡ vụn rất nhỏ do chúng có độ cấu tạo dạng sợi nên rất bền vững khi thay đổi nhiệt độ đột ngột. Trong khi đó các vật liệu đặc hoặc gạch nhẹ dễ bị vỡ nứt do thay đổi nhiệt độ, điều đó dễ dẫn tới phá hoại tường lò, giảm tuổi thọ của gạch trong lò.

Tuy nhiên, bông gốm lại có những nhược điểm sau: cường độ cơ học rất nhỏ, bền xỉ kém nên không thể dùng chúng khi phải làm việc dưới tải trọng cao, tiếp xúc với pha nóng chảy, tác nhân ăn mòn. Song, bông gốm sử dụng tốt ở lớp sau hay phía ngoài để cách nhiệt.

Trước kia, để giảm tổn thất nhiệt ra môi trường xung quanh người ta phải dùng tường lò rất dày xây bằng gạch đặc hoặc kết hợp dùng gạch nhẹ cách nhiệt. Mặc dù vậy chiều dày tường lò còn khá lớn và đạt đến 0,5 m đến 0,6 m đối với lò gián đoạn 1200 – 1300°C. Nếu dùng bông gốm thì chiều dày chỉ cần 0,20 – 0,25m cho các lò trên.

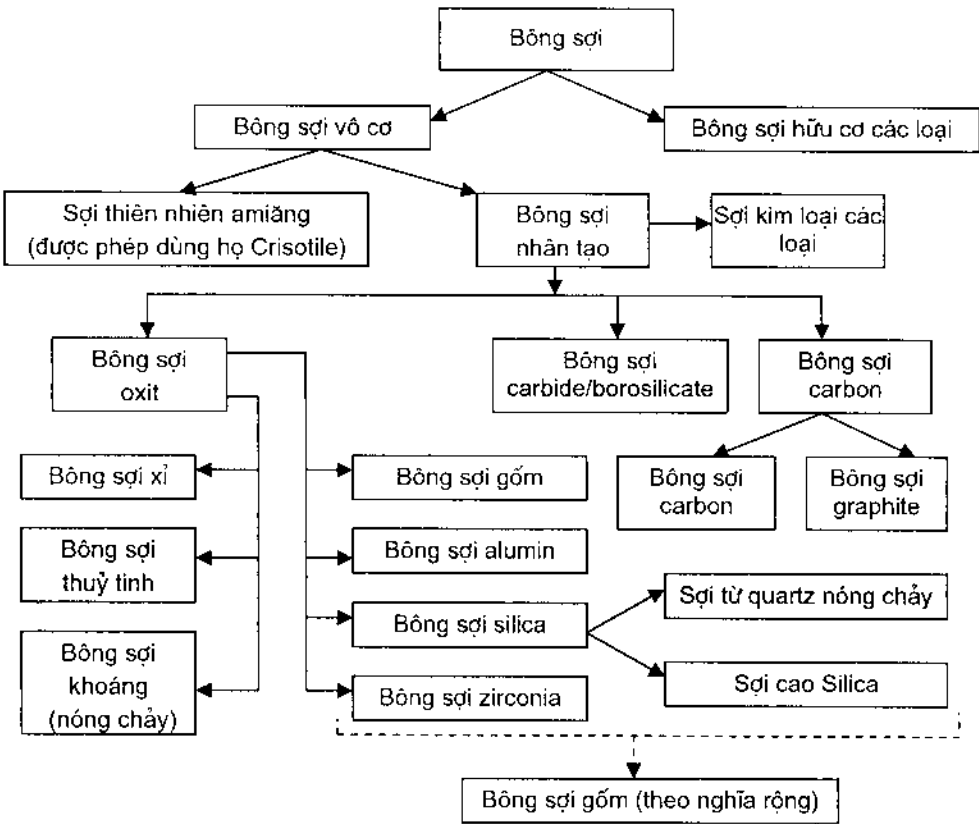
Do chiều dày lớp bông gốm đã giảm mà lại nhẹ nên toàn bộ khối lượng của lò rất thấp. Vì vậy dùng bông gốm đã tiết kiệm được rất nhiều năng lượng do giảm tổn thất nhiệt qua vỏ lò ra môi trường xung quanh và nhiệt tích lũy bởi vỏ lò. Cần phải nhấn mạnh rằng khi đã tiết kiệm năng lượng thì nhiệt độ trong lò dễ dàng nâng cao và thời gian nung lại giảm. Minh chứng rõ ràng nhất là một số lò con thoi nung gốm sứ của làng nghề Bát Tràng có thời gian nung chỉ 12 – 14 giờ với dung tích lò 24 m³. Nếu lò đó xây bằng gạch chịu lửa đặc thì thời gian nung có khi phải kéo dài đến 20 giờ hoặc hơn, điều này dẫn tới tiêu tốn nhiệt riêng càng cao và năng suất lò trong năm càng hạ thấp.

Việc sử dụng bông gốm cho các lò có thể lắp đặt rất dễ dàng và nhẹ nhàng do khối lượng của nó rất nhỏ và tính mềm mại dễ uốn nắn của chúng. Ngoài ra nó không đòi hỏi phải sấy lò vì không dùng vữa ướt, không cần phải nung nóng sơ bộ để co vữa hay đóng rắn vữa xây. Do đó thời gian lắp đặt lò cũng như khởi động lò rất ngắn. Chính vì vậy người ta đã lắp đặt sẵn các panel hay modul bông gốm tại xưởng chế tạo, sau đó chuyên chở đến nhà máy và lắp đặt một cách nhanh chóng mà không cần móng lò đặc biệt nào.

Ngày nay, bông gốm phổ biến dùng cho lò từ 1100 – 1400°C tùy theo điều kiện yêu cầu. Trong những trường hợp đặc biệt có thể nhiệt độ lò lên đến 1600°C và hơn, và lúc đó phải dùng loại bông gốm đặc biệt. Nhiệt độ sử dụng càng cao thì giá của bông gốm càng cao, do đó việc lựa chọn bông gốm phù hợp là điều rất cần thiết.

3. Vị trí của bông gốm

Thực ra bông gốm chịu lửa cũng rất rộng, nó bao gồm các sợi SiO₂, alumosilicat, cao alumin, ZrO₂ và cả carbide, nitride, carbon. Do xuất hiện loại bông gốm mà phân loại cũng như vị trí của chúng như trong hình 1. Như vậy sợi gốm khác cơ bản về chất so với các loại bông sợi khác do chúng có thành phần cũng như cấu tạo khác và vì vậy phạm vi sử dụng sẽ cao hơn.



Hình 1. Vị trí tương đối của sợi gốm

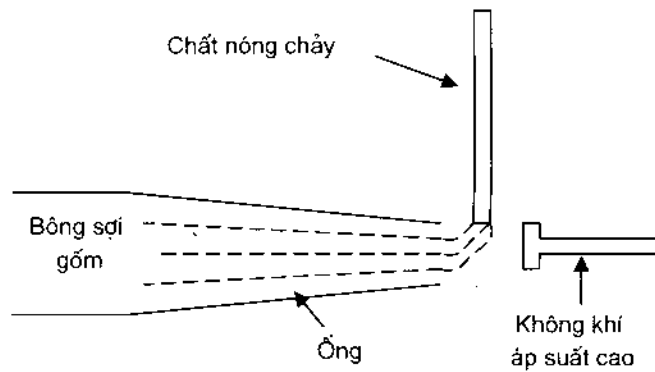
II. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ CHUNG

Quy trình công nghệ cụ thể cũng như các phụ gia điều chỉnh v.v. luôn luôn là bí mật công nghệ của mỗi hãng. Vì vậy, qua sách báo chúng ta chỉ hiểu được nguyên lý chung của chúng mà thôi.

1. Phương pháp tạo sợi

1.1 Phương pháp thổi

Nguyên liệu sạch như kaolin hoặc hỗn hợp nguyên liệu tinh khác được nấu chảy trong lò điện ở nhiệt độ cao. Các tạp chất có trong nguyên liệu đều ảnh hưởng đến độ nhớt, sức căng bề mặt, độ linh động và độ chịu lửa của sản phẩm. Nhiệt độ



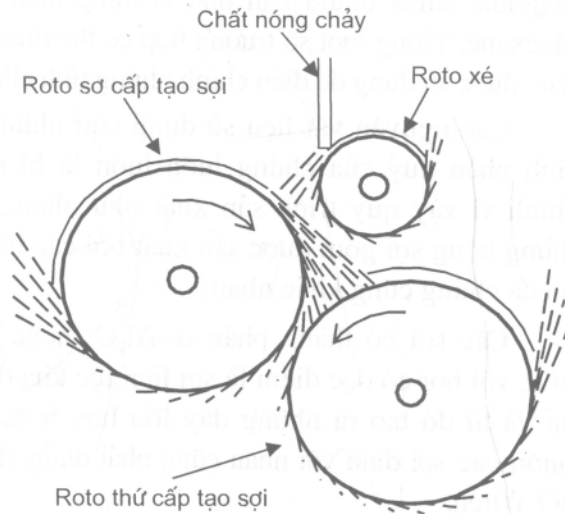
Hình 2. Tạo sợi bằng phương pháp thổi

chất chảy lỏng trong lò điện khoảng 2000°C đối với các bông sợi tiêu chuẩn. Sau đó cho chất nấu chảy này chảy xuống và dưới tác dụng của dòng không khí áp suất cao chúng sẽ biến thành sợi. Sơ đồ quy trình cho trong hình 2. Các điều kiện cụ thể cho từng loại sợi luôn luôn là phương pháp riêng của nhà sản xuất và không công bố trên sách báo.

Tỷ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ luôn luôn là chỉ tiêu để nói lên sức căng bề mặt cũng như mức độ khó của quá trình tạo sợi. Thông thường tỷ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nhỏ hơn 60/40 để dễ tạo sợi hơn. Khi tăng tỷ lệ này lên càng khó tạo sợi. Chính vì vậy, Al_2O_3 nóng chảy không thể tạo thành sợi dưới tác dụng của dòng không khí áp lực cao mà nó chỉ tạo ra hạt cầu đặc hoặc rỗng. Loại rỗng đôi khi gọi là bong bóng alumin hay bọt alumin (alumin bubbles).

1.2. Phương pháp ly tâm

Khác với phương pháp thổi, ở phương pháp này những giọt chất nóng chảy được văng ra bởi lực ly tâm mà tạo thành sợi. Sơ đồ nguyên lý cho trong hình 3. Đầu tiên dùng chất nóng chảy vào rotor xé để chúng tạo thành những giọt lỏng. Tiếp đến là rotor sơ cấp và cuối cùng là rotor thứ cấp để tạo sợi thành phẩm. Tất cả các thông số về hệ ly tâm này hoàn toàn được giữ kín.



Hình 3. Tạo sợi bằng phương pháp ly tâm

Cả hai phương pháp trên đều luôn tạo ra các hạt sạn mà không phải là sợi. Kích thước của các hạt này dao động từ vài chục micron đến vài trăm micron, khả năng cách nhiệt kém. Do đó phải tìm cách loại trừ hạt và hàm lượng hạt này là một chỉ tiêu đánh giá chất lượng của bông sợi của mỗi hãng. Cuối cùng sợi được lựa chọn để tiếp tục sản xuất các dạng sản phẩm khác nhau.

2. Định hình

Sản phẩm đi từ bông sợi gồm sứ rất đa dạng từ mềm, nỉ, tấm cho đến dây, vải v.v... Không giống như vật liệu chịu lửa thông thường là phải ép, sấy, nung, với loại vật liệu sợi thì phải làm sao các sợi này được dính kết vào nhau để các sợi không rời nhau từ các mềm hay nỉ... Nói chung có 2 phương pháp để định hình.

2.1. Phương pháp se sợi

Các sợi đơn lẻ được se thành sợi dài và được tẩm bằng dung dịch hoặc dịch lỏng của các chất tương ứng. Sau đó sản phẩm được sấy và dung dịch hay dịch lỏng sẽ phân huỷ và để lại chất liên kết cần thiết.

Các dung dịch hay dịch lỏng này rất khác nhau. Nguồn cung cấp Al_2O_3 là các muối của nhôm kể cả $AlCl_3$, acetate nhôm v.v. hoặc hợp chất hữu cơ có

chứa nhôm cũng được sử dụng. Nguồn cung cấp SiO_2 là dịch keo silica (colloidal silica liquid gần như là dung dịch keo axit silicic) hoặc hợp chất Siloxane. Trong một số trường hợp có thể dùng thêm phụ gia để làm dày thêm cũng được sử dụng để điều chỉnh những tính chất của sản phẩm từ sợi gốm.

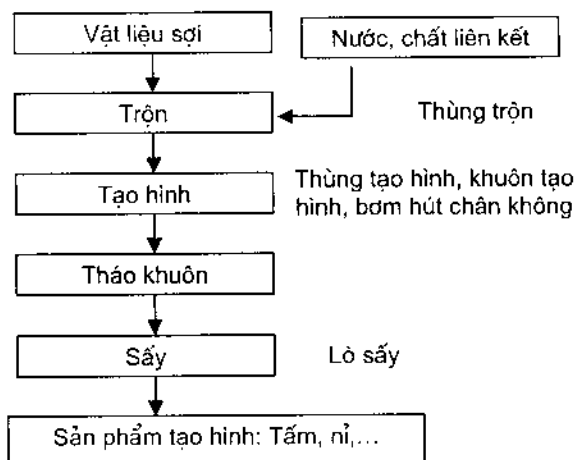
Các nguyên vật liệu sử dụng cho những sản phẩm này cũng như quá trình phân huỷ của chúng luôn luôn là bí mật công nghệ của mỗi hãng. Chính vì vậy quy trình sản xuất như nhau, thành phần vật liệu như nhau nhưng bông sợi gốm được sản xuất bởi các hãng khác nhau nên tính chất vật lý của chúng cũng khác nhau.

Các sợi có thành phần $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc mullite hay sợi từ Al_2O_3 hoặc SiO_2 , với bor có đặc điểm là sợi liên tục khá dài. Người ta có thể se thành sợi chỉ và từ đó tạo ra những dây lớn hơn hoặc dệt thành vải. Về nguyên tắc muốn các sợi dính với nhau cũng phải dùng chất liên kết cung cấp Al_2O_3 hoặc SiO_2 ở trên.

2.2. Phương pháp tạo hình ướt

Phương pháp này dùng để sản xuất các sản phẩm dạng mền, thảm, nỉ, tấm v.v. với hình dạng rất khác nhau như ống, chén, gioăng đệm. Trong trường hợp này người ta dùng phương pháp tạo hình ướt. Khi định hình người ta cắt sợi thành những đoạn ngắn khoảng 10mm hoặc nhỏ hơn. Chúng được tẩm các chất liên kết khác nhau sau đó cho vào khuôn tạo hình. Bên ngoài khuôn là máy hút chân không. Các sợi bị nén lại tạo thành lớp với chiều dày cần thiết trên mặt khuôn. Sau khi tạo hình xong, có thể tháo khuôn và đưa đi sấy.

Phương pháp này có thể tạo ra các sản phẩm dạng mền, thảm, nỉ, tấm hay các sản phẩm định hình khác bằng chân không. Sau khi sấy có thể thêm chất liên kết nếu sản phẩm đó mất tính đàn hồi do sấy. Sơ đồ cho chế tạo cho trong hình 4.



Hình 4. Sơ đồ tạo hình ướt

III. CÁC LOẠI BÔNG SỢI VÀ SẢN PHẨM TỪ BÔNG SỢI GỐM

1. Các loại bông sợi

Bông gốm tạo sợi từ chất nóng chảy (melt fiberized ceramic fiber). Sản phẩm điển hình được trình bày trong bảng 1. Đây là những bông gốm được sản xuất từ chất nóng chảy bằng quá trình xé thành sợi. Chúng bao gồm các loại từ sản phẩm tiêu chuẩn 12600C đến các loại sản phẩm có hàm lượng Al₂O₃ cao cũng như loại có thêm thành phần thứ 3 ngoài Al₂O₃ và SiO₂.

a) Bông gốm tiêu chuẩn 1260^oC: Phần lớn bông gốm thuộc loại này và chúng có hình dạng khác nhau. Thành phần chủ yếu khoảng 47 – 51% Al₂O₃ và 49 – 53% SiO₂. Tỷ lệ Al₂O₃/SiO₂ nằm trong giới hạn này ít ảnh hưởng tới độ bền nhiệt. Tuy nhiên, nhà sản xuất luôn quan tâm đến đường kính của sợi, hàm lượng hạt sạn (không phải là sợi) và các yếu tố khác vì chúng có ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất của sản phẩm tạo ra từ bông gốm đó như mức độ cách nhiệt.

Mặt khác, tạp chất như kiềm chẳng hạn ảnh hưởng không nhỏ đến độ chịu lửa. Nhật sản xuất từ nguyên liệu tổng hợp tương đối tinh khiết trong khi đó châu Âu và Mỹ sản xuất từ kaolin thiên nhiên. Chính vì thế nên sản phẩm tiêu chuẩn 1260^oC đôi khi có loại đạt 1300^oC. Tuy nhiên, theo tiêu chuẩn Nhật (JIS R.3311) tất cả đều thuộc cấp tiêu chuẩn.

Bảng 1. Các loại bông gốm điển hình

Tính chất	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Nhiệt độ sử dụng cực đại (°C)	1260	1300	1260	1300	1260	1400	1430	1427	1500
Điểm nóng chảy (°C)	1760	>1760	1760	1760	1760	>1760	1930	>1760	–
Đường kính sợi (µm)	2,8	2,6+3,0	2–3	2,1	3,5	2,8	2–3	3,5	2,6
Khối lượng riêng của sợi (g/cm ³)	2,6	2,7	2,6	2,7	2,65	2,8	2,6	2,65	2,65
Thành phần hoá (%)									
Al ₂ O ₃	47,3	51,8	52	50+52	47,0	35,0	56	42,5	41,2
Si ₂ O ₃	52,3	47,9	48	48+50	52,8	49,7	44,0	55,0	56,6
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	2,5	2,1
ZrO ₂	–	–	–	–	–	15,0	–	–	–

b) Sản phẩm cấp 1400°C: Bằng cách tăng hàm lượng Al_2O_3 , ta sẽ thu được sản phẩm bông sợi loại 1400°C. Nhật có thể nâng được nhiệt độ sử dụng đến 1430°C song châu Âu và Mỹ đều coi loại đó thuộc cấp 1400°C. Khi tăng hàm lượng Al_2O_3 , việc tạo sợi trở nên khó do độ nhớt và sức căng bề mặt lớn. Chính vì vậy, hàm lượng hạt sạn trong sợi tăng lên và đương nhiên khối lượng thể tích của chúng cao hơn cấp 1260°C.

c) Sản phẩm cấp nhiệt độ cao: Dùng thành phần thứ 3 là Cr_2O_3 hoặc ZrO_2 trong thành phần chất nóng chảy $Al_2O_3 - SiO_2$ ta có được bông sợi cấp 1500°C. Bông gốm loại này được sử dụng rộng rãi tại zôn nung mà tại đó cấp 1260°C không chịu được.

d) Sản phẩm cấp 1000°C: Ngoài Al_2O_3 , SiO_2 người ta cho thêm CaO , MgO và một chút kiềm, nên hỗn hợp hạ thấp nhiệt độ nóng chảy. Tuy nhiên, công nghệ sản xuất rất dễ dàng và giá thành thấp nên sản phẩm này thay thế cho bông xỉ, bông khoáng vẫn dùng cách nhiệt cho lò. Mặc dù vậy bông gốm này còn dùng được đến 1000°C trong khi đó bông xỉ, bông khoáng chỉ dùng đến nhiệt độ tối đa 600–700°C.

2. Các loại sợi gốm

2.1. Sợi ngắn đa tinh thể (sợi alumin)

Đây là sợi dùng như là vật liệu cách nhiệt ở nhiệt độ cao. Thành phần của chúng ứng với: $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3 + mullite$ và $mullite$. Cả 3 loại sợi trên đều có tên chung là sợi alumin có nhiệt độ sử dụng tới 1600°C. Nhiệt độ sử dụng cực đại còn tùy thuộc vào hãng sản xuất. Vì vậy, cần phải kiểm nghiệm trước khi sử dụng và tính chất của sợi tham khảo trong bảng 2.

Bảng 2. Sản phẩm sợi Alumin

Hãng sản xuất	Saffil	Alcen	Fibermax	Rubil RM
Nhiệt độ sử dụng tối đa (°C)	1600	1600	1650	1600
Thành phần hoá học, % Al_2O_3	95	80	72	95
SiO_2	5	20	28	5
Pha tinh thể chủ yếu	$\alpha - Al_2O_3$	$\alpha Al_2O_3 - Mullite$	Mullite	$\alpha - Al_2O_3$
Đường kính tinh thể (μm)	3	3	3	3
Khối lượng riêng của sợi (g/cm^3)	3,4	3,3	3,6	3,6

Sợi alumin thường chứa các tinh thể với kích thước không quá 100Å có tính chất rất gần sợi không kết tinh. Tuy nhiên, nó dễ bị gãy nếu so với các sợi tạo ra bằng phương pháp xé chất nóng chảy. Sợi alumin không thể làm mềm, thậm chí không có chất liên kết. Đa số sản phẩm đều tạo hình bằng phương pháp ướt có hút chân không như tấm, nỉ và các sản phẩm khác.

2.2. Sợi liên tục

Hiện nay chỉ có 1 loại sợi $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ thuộc loại sợi liên tục với thành phần như trong bảng 3. Đây là loại phục vụ cho sản phẩm dệt chịu được nhiệt độ cao và đôi khi còn được dùng như sợi gia cường cho composite. Các sợi này có pha tinh thể mullite và chịu đựng được 1400°C. Tuy nhiên, nếu dùng lâu ở 1200°C nó sẽ mất tính mềm mại.

Bảng 3. Sợi liên tục $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ nhãn hiệu Nextel

Tính chất	Giá trị
Nhiệt độ sử dụng cực đại	1400°C
Thành phần hoá học	62% Al_2O_3 , 14% B_2O_3 , 24% SiO_2
Khối lượng riêng của sợi	2,7 g/cm ³
Đường kính sợi	10 – 12 μm
Cường độ kéo	1,7.10 ³ MPa
Modul đàn hồi	1,5.10 ⁵ MPa

Đường kính sợi liên tục khoảng 11 μm, chúng có thể chế tạo ra những sợi dài dùng trong vải, băng dài. Sợi silica cũng được sản xuất từ sợi thủy tinh borosilicate natri sau đó dùng axit để loại bớt kiềm cũng như B_2O_3 . Sợi SiO_2 chỉ dùng đến 1000°C và được dùng sản xuất vải, sản phẩm dệt khác.

3. Các dạng sản phẩm từ bông gốm

3.1. Bông rời (bulk)

Sau khi tạo ra bông sợi gốm, chúng có thể được sử dụng dưới dạng bông rời nguyên thể. Nơi sử dụng chúng rất khác nhau, có thể ở giữa các tường hoặc lấp các khe, lỗ hở ở lò v.v. Một số trường hợp bông rời được phủ chất bôi trơn để bông được mềm dẻo khi lấp đầy các khe hay lỗ hở.

3.2. Mền (blanket)

Đây là sản phẩm hình thành từ các lớp sợi có mật độ và kích thước nhất định. Có 2 phương pháp tạo mền.

– Phương pháp khô, sợi được thổi vào băng tải và cán hình thành mền rồi gia nhiệt.

– Phương pháp ướt, sợi được phân tán đều trong nước, có hoặc không có chất liên kết và được thành hình bằng hút chân không để tạo ra mền liên tục hoặc chỉ là 1 đoạn dài nhất định tùy theo khuôn.

Loại đầu được gọi là mền, loại thứ hai với chất liên kết dùng cho sợi ngắn có tính mềm mại nên gọi là nỉ (felt). Kích thước tiêu chuẩn của mền cũng như mật độ cho trong bảng 4. Mền bông gốm đóng vai trò quan trọng nhất để lót các lò. Ưu việt của chúng là ở chỗ vừa chịu lửa, vừa cách nhiệt tốt lại vừa có độ bền sốc nhiệt cao. Sở dĩ chúng bền sốc nhiệt là do chúng ở trạng thái tự do khi co rút ở nhiệt độ cao.

Bảng 4. Kích thước chuẩn của mền sợi gốm

Kích thước chuẩn (mm)				Mật độ (g/cm ³)			
Dài		Rộng	Dây	0,064	0,096	0,128	0,160
Lá	Cuộn						
1200	7200	600	6	X	O	O	X
1200	7200	600	12,5	O	O	O	X
1200	7200	600	25	O	O	O	X
1200	7200	600	60	O	O	O	X

O – Sản phẩm tiêu chuẩn

X – Sản phẩm theo đơn đặt hàng

3.3. Nỉ (felt)

Giống như mền, nhưng mềm mại hơn nhờ chất liên kết hữu cơ. Chất hữu cơ này sẽ cháy khi nâng nhiệt độ trong lò. Nhờ mềm mại nên có thể lót lò dễ dàng và chặt chẽ hơn. Từ nỉ có thể tạo ra các block. Nỉ cũng được phân

ra loại 1000°C, 1260°C, 1400°C, 1500°C, 1600°C. Trong bảng 5 trình bày tính chất một vài loại nỉ.

Bảng 5. Tính chất nỉ sợi gốm

Tính chất	Loại tiêu chuẩn	Loại cao	Loại rất cao
Nhiệt độ sử dụng tối đa, (°C)	1260	1400	1600
Khối lượng thể tích, (g/cm ³)	0,16	0,16	0,13
Mất khi nung, (%)	6	6	7
Co khi nung, (%) 1000°C x 24h	1,1	0,5	—
1100°C x 24h	1,2	0,9	0,0
1200°C x 24h	2,0	1,4	0,4
1300°C x 24h	—	2,0	0,7
1400°C x 24h	—	—	1,5
1500°C x 24h	—	—	2,1
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C tại 600°C	0,11	0,11	0,12
1000°C	0,21	0,21	0,22
Vật liệu	Sợi gốm	Sợi gốm Sợi Alumin	Sợi Alumin Sợi gốm

3.4. Tấm (board)

Tấm cũng được sản xuất theo phương pháp ướt hút chân không như nỉ. Song ở đây người ta dùng chất liên kết vô cơ hoặc lẫn với hữu cơ. Do đó, các tấm từ sợi gốm có khả năng uốn cong rất thấp (và gần giống như giấy carton). Vì vậy, không giống như nỉ, do có chất liên kết vô cơ nên chúng có cường độ đáng kể ngay cả sau khi nung nóng song cũng cần có độ bền sốc nhiệt. Tấm sợi gốm được sử dụng cho các tường lò có bề mặt cứng. Chất lượng của chúng có thể tham khảo trong bảng 6.

Nói chung, người ta phân thành các cấp 1000°C, 1260°C, 1400°C, 1500°C, 1600°C và 1700°C. Trong số này loại 1400°C và 1600°C cũng có 2 loại khác nhau do sử dụng 2 loại sợi khác nhau. Loại 1700°C dùng sợi alumin có cho thêm ít bột Al₂O₃ để cải thiện độ bền sốc nhiệt và cường độ.

Bảng 6. Chất lượng tấm sợi gốm

Tính chất	Loại tiêu chuẩn	Loại cao	Loại rất cao	Loại siêu cao
Nhiệt độ sử dụng tối đa (°C)	1260	1400	1600	1700
Mật độ (g/cm ³)	0,25	0,20	0,15	0,20
Mất khi nung (%)	6	6	5	7
Co khi nung, % 1000°C x 24h	1,1	0,4	–	–
1100°C x 24h	1,7	0,9	0,0	–
1200°C x 24h	2,5	1,6	0,3	0,1
1300°C x 24h	–	2,1	0,7	0,3
1400°C x 24h	–	2,4	1,2	0,1
1500°C x 24h	–	–	1,5	0,1
1600°C x 24h	–	–	–	0,4
Độ dẫn nhiệt, (Kcal/m.h.°C)				
tại 600°C	0,08	0,08	0,09	0,08
1000°C	0,16	0,17	0,18	0,14
Vật liệu	Sợi alumin silicate	Sợi alumin Sợi alumin silicate	Sợi alumin Sợi alumin silicate	Sợi alumin Bột chịu lửa

Ngoài các loại nêu ở trên người ta còn sản xuất các tấm sợi gốm cứng có pha bột chịu lửa để chịu được tải trọng cũng như cường độ. Chúng được dùng để cách nhiệt trong các xe goòng các lò nung kể cả lò nung gốm sứ,

các thùng kim loại nóng chảy. Có thể tham khảo chất lượng các tấm này trong bảng 7.

Bảng 7. Tấm sợi gốm cứng

Nhãn hiệu	Hard Board LT	Hard Board MT	Hard Board HT
Nhiệt độ sử dụng cực đại, °C	1000	1100	1400
Mật độ, g/cm ³	0,83	0,75	0,87
Cường độ uốn, kG/cm ² Sau sấy	25	24	19
Sau nung ở nhiệt độ sử dụng cực đại	30	35	35
Độ co sau khi nung ở nhiệt độ sử dụng cực đại, %	1,7	1,8	0,6
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C ở 400°C	0,15	0,15	0,19
ở 800°C	0,21	0,19	0,22

3.5. Block (block) sợi gốm

Từ các mền hay tấm sợi gốm người ta cắt chúng ra và ghép lại với nhau thành block. Thông thường kích thước của chúng 300 x 300 x 100. Tuy nhiên, cũng có nhiều loại kích thước khác phù hợp với yêu cầu cụ thể.

3.6. Giấy sợi gốm (ceramic fibre paper)

Được sản xuất từ phương pháp khô hay phương pháp ướt với chiều dày có thể đến 2,5mm, có chất liên kết hoặc không. Giấy có thể dùng trực tiếp hoặc có thể tạo ra các ống rỗng thấm tấm chất liên kết vô cơ. Các ống này có thể dùng như ống dẫn kim loại nóng chảy và ống lấy mẫu kim loại nóng chảy v.v. Tính năng của giấy sợi gốm có thể tham khảo các mẫu cho trong bảng 8.

Bảng 8. Tính chất của giấy sợi gốm

Tính chất	Sản xuất theo phương pháp ướt	Sản xuất theo phương pháp khô
Nhiệt độ sử dụng cực đại, °C	1260	1260
Mật độ, g/cm ³	0,31	0,16
Độ co khi nhiệt độ cao, %	5	0
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C ở 400°C	0,06	0,06
ở 800°C	0,10	0,12

các thùng kim loại nóng chảy. Có thể tham khảo chất lượng các tấm này trong bảng 7.

Bảng 7. Tấm sợi gốm cứng

Nhãn hiệu	Hard Board LT	Hard Board MT	Hard Board HT
Nhiệt độ sử dụng cực đại, °C	1000	1100	1400
Mật độ, g/cm ³	0,83	0,75	0,87
Cường độ uốn, kG/cm ² Sau sấy	25	24	19
Sau nung ở nhiệt độ sử dụng cực đại	30	35	35
Độ co sau khi nung ở nhiệt độ sử dụng cực đại, %	1,7	1,8	0,6
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C ở 400°C	0,15	0,15	0,19
ở 800°C	0,21	0,19	0,22

3.5. Block (block) sợi gốm

Từ các mền hay tấm sợi gốm người ta cắt chúng ra và ghép lại với nhau thành block. Thông thường kích thước của chúng 300 x 300 x 100. Tuy nhiên, cũng có nhiều loại kích thước khác phù hợp với yêu cầu cụ thể.

3.6. Giấy sợi gốm (ceramic fibre paper)

Được sản xuất từ phương pháp khô hay phương pháp ướt với chiều dày có thể đến 2,5mm, có chất liên kết hoặc không. Giấy có thể dùng trực tiếp hoặc có thể tạo ra các ống rồi thấm tấm chất liên kết vô cơ. Các ống này có thể dùng như ống dẫn kim loại nóng chảy và ống lấy mẫu kim loại nóng chảy v.v. Tính năng của giấy sợi gốm có thể tham khảo các mẫu cho trong bảng 8.

Bảng 8. Tính chất của giấy sợi gốm

Tính chất	Sản xuất theo phương pháp ướt	Sản xuất theo phương pháp khô
Nhiệt độ sử dụng cực đại, °C	1260	1260
Mật độ, g/cm ³	0,31	0,16
Độ co khi nhiệt độ cao, %	5	0
Độ dẫn nhiệt, Kcal/m.h.°C ở 400°C	0,06	0,06
ở 800°C	0,10	0,12

3.7. Dây và vải sợi gốm. (rope and textile)

Tương tự như các dây từ sợi hữu cơ, từ sợi gốm có thể chế tạo các loại dây khác nhau với đường kính khác nhau. Ví dụ, một loại dây có tính chất như sau:

Nhiệt độ sử dụng tối đa, °C	1260
Mật độ, g/cm ³	0,32
Độ ngót khi nung, %	25
Độ bền kéo trước lúc dùng	69 kg cho dây ϕ 25 mm
Đường kính dây, mm	5 – 50

Vải và băng sợi gốm được sản xuất từ các sợi gốm se với sợi thủy tinh hoặc sợi kim loại không gỉ để tăng cường độ. Nếu chiều rộng của chúng đến 100mm thì được gọi là băng. Trong bảng 9 cho ta ví dụ một loại vải và một loại băng.

Bảng 9. Vải và băng sợi gốm (Cloth and Tape)

Tính chất	Vải	Băng
Khối lượng, g/m ²	1000	1000
Vật liệu tăng cường	Sợi thủy tinh hoặc kim loại không gỉ	
Kích thước chuẩn, Dày, mm	3	3
Dài, m	30	30
Rộng, mm	1000	25, 50, 75, 100

Ngoài ra còn có vải và băng sản xuất từ sợi liên tục như sợi $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ hoặc sợi SiO_2 . Chiều dày của chúng từ 0,3 đến 1,6 mm đối với vải và 0,3 mm đối với băng. Chiều rộng của vải từ 100 đến 950 mm, của băng 25 – 51 mm, tùy theo loại sợi liên tục sử dụng. Trên đây là những sản phẩm chính đi từ bông gốm. Trong thực tế, bông sợi còn tham gia vào hỗn hợp cho bê tông chịu lửa, vào composite và nhiều loại sản phẩm khác nữa.

IV. TÍNH CHẤT CƠ BẢN VÀ ỨNG DỤNG

Tính chất của bông sợi gốm phụ thuộc vào nhiều nhân tố:

- Khối lượng riêng của bông sợi thông thường từ 2,5 đến 2,8 g/cm³.
- Đường kính của sợi từ 1 đến 8 micron.

– Chiều dài của sợi.

– Hàm lượng hạt sạn trên lỗ sàng 272 micron, hàm lượng hạt này theo tiêu chuẩn Nhật không quá 25% nhưng tổng hàm lượng hạt sạn (kể cả nhỏ hơn 272 micron) đạt 35 – 65%.

– Bề mặt riêng của bông sợi gồm dao động trong khoảng 0,4–0,8 m²/g.

– Bản chất của sợi gồm.

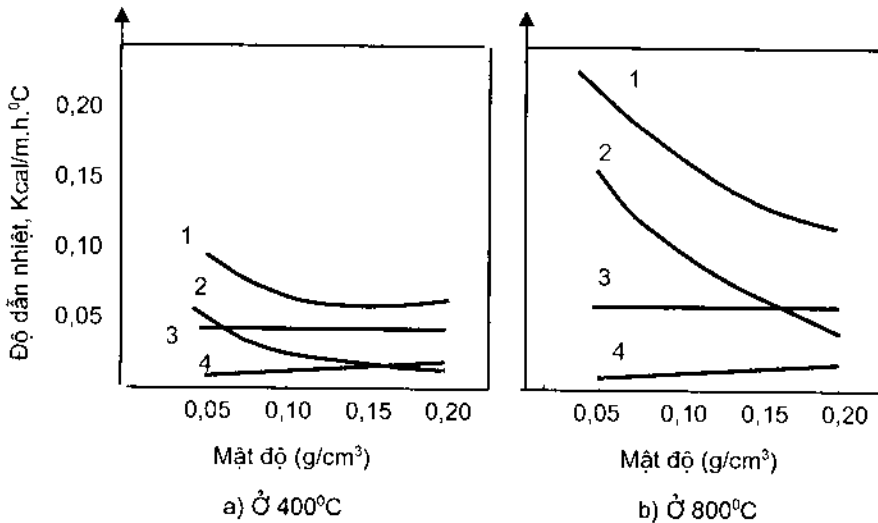
Tóm lại có rất nhiều chỉ số ảnh hưởng đến tính chất của bông sợi gồm. Dưới đây ta chỉ khảo sát vài tính chất cơ bản.

1. Độ dẫn nhiệt

Khác với vật liệu chịu lửa định hình đặc hay xốp nhẹ, độ dẫn nhiệt của bông sợi gồm được quyết định bởi các nhân tố sau:

- Dẫn nhiệt trực tiếp qua các sợi gồm
- Dẫn nhiệt thông qua khí nằm trong khoảng rỗng của bông sợi.
- Bức xạ nhiệt xuyên qua khoảng rỗng của chúng.

Chính vì vậy, độ dẫn nhiệt của bông sợi gồm là tổng hợp của 3 nhân tố trên và được minh họa trong hình 5.



Hình 5. Phân bố nhiệt của độ dẫn nhiệt bông sợi gồm

- 1 – Độ dẫn nhiệt tổng; 3 – Dẫn nhiệt bởi không khí;
2 – Bức xạ nhiệt; 4 – Dẫn nhiệt bởi bản thân sợi gồm.

Độ dẫn nhiệt do bản thân sợi gốm thì gần như không thay đổi nhưng độ dẫn nhiệt do không khí cũng như bức xạ nhiệt lại thay đổi như khi tăng nhiệt độ. Vì vậy, độ dẫn nhiệt tổng của bông sợi gốm cũng biến đổi nhiều khi tăng nhiệt độ. Với bông sợi gốm không phải càng xốp nhẹ với mật độ càng thấp là độ dẫn nhiệt thấp. Như trên đã nói bông sợi gốm càng xốp thì nhiệt truyền đi bằng dẫn nhiệt qua không khí và bức xạ càng tăng. Chính vì vậy độ dẫn nhiệt của bông sợi gốm phụ thuộc vào mật độ của chúng. Nếu mật độ càng cao đương nhiên độ dẫn nhiệt càng cao. Độ dẫn nhiệt nhỏ nhất của bông sợi gốm khi mật độ của chúng nằm trong khoảng $0,20 - 0,25 \text{ g/cm}^2$ ở nhiệt độ 600°C .

Mặt khác, độ dẫn nhiệt của bông sợi gốm còn phụ thuộc vào đường kính sợi và hàm lượng hạt sạn có mặt trong bông sợi. Môi trường khí chiếm chỗ trong bông sợi gốm cũng ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt. Ngoài ra độ dẫn nhiệt của bông gốm còn phụ thuộc vào chiều truyền nhiệt do cấu tạo các lớp sợi trong sản phẩm không giống nhau.

2. Kết tinh và co ngót

Độ chịu lửa của bông sợi gốm về nguyên tắc phải xác định theo tiêu chuẩn song thực tế người ta coi nhiệt độ sử dụng tối đa mà nhiệt độ này tương ứng với độ co ngót $3 - 4\%$ khi nung trong 24 giờ. Trong quá trình nung, bông sợi gốm sẽ kết tinh các tinh thể như mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ hay cristobalite SiO_2 hoặc $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tùy theo loại. Điều đó kèm theo co ngót sản phẩm từ bông gốm và độ co ngót sẽ tăng khi tăng nhiệt độ và thời gian sử dụng.

Tuổi thọ của bông gốm dùng trong lò phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện sử dụng và nhiều nhân tố khác nhau. Một trong những điều kiện đó là nhiệt độ sử dụng không vượt quá nhiệt độ cho phép tối đa. Nếu nhiệt độ cao quá thì độ co ngót bông gốm tăng lên, nó bị xẹp lại, rã rời ra và hỏng lớp lót. Chính vì vậy mà tuổi thọ của chúng giảm đi rất nhiều.

3. Các tính chất khác

– *Độ bền hoá:* các bụi chứa K_2O , Na_2O , V_2O_5 , CaO , MgO trong khói lò có thể gây ăn mòn và phá huỷ bông sợi gốm do tạo ra hợp chất có điểm nóng chảy thấp.

– *Độ bền điện*: điện trở của bông sợi gốm tương đối cao nên có thể dùng làm vật liệu cách điện ở nhiệt độ cao được. Ngoài ra, chúng có độ cách âm tốt, độ đàn hồi cao.

4. Sử dụng bông sợi gốm

Bông sợi gốm được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Cụ thể chúng được dùng trong lò công nghiệp gốm sứ, thủy tinh, luyện kim, năng lượng, hoá dầu, cơ khí v.v...

Với vai trò vừa chịu lửa vừa cách nhiệt nên các lò nung được xây dựng từ vài chục phần trăm đến 100% bông gốm. Chúng thực sự mang lại các hiệu quả lớn về mặt tiết kiệm năng lượng, thời gian xây dựng lò nhanh chóng, giảm được nền móng lò. Chính vì vậy, người ta có thể sản xuất thành các modul lò với vật liệu bông gốm, điều đó cho phép ta lắp ghép lò rất nhanh chóng đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật và kinh tế. Mặt khác, lò lại đưa vào sản xuất rất nhanh vì không phải sấy, hâm nóng lò trước khi đi vào sản xuất chính thức.

Tại những nơi bông gốm không tiếp xúc trực tiếp được với môi trường ăn mòn thì có thể dùng cách nhiệt ở lớp bên ngoài. Mặc dù vậy hiệu quả kinh tế, kỹ thuật vẫn rất cao.

Nhìn chung tuổi thọ của chúng trong các lò công nghiệp rất dài nếu tuân thủ đúng những nguyên tắc sử dụng. Cần chú ý là sau khi sử dụng lâu ở nhiệt độ cao độ co ngót sẽ tăng lên, lúc đó cần sửa chữa và gài hoặc chèn thêm bông gốm để đảm bảo tính cách nhiệt tốt.

Khi lắp ráp bông gốm cần thực hiện đúng quy trình kỹ thuật mặc dù có nhiều phương pháp lắp ráp khác nhau. Có như vậy thì tuổi thọ của lớp lót bông gốm sẽ kéo dài và giảm được chi phí tiêu hao.

Bông gốm còn được sử dụng trong bê tông chịu lửa, trong composite đặc biệt. Với những sợi gốm mới như carbon, carbide, nitride, boride người ta có thể sản xuất những sản phẩm composite dùng ở nhiệt độ cao trong công nghiệp kể cả công nghiệp vũ trụ và quốc phòng. Vì vậy, bông gốm sẽ còn phát triển mạnh về lượng cũng như về chất nhằm đáp ứng sự phát triển của công nghiệp cũng như đòi hỏi của công nghệ cao.

CHƯƠNG XVIII

BÊ TÔNG CHỊU LỬA

Bê tông chịu lửa là một dạng trong họ vật liệu chịu lửa không định hình. Chúng có rất nhiều ưu việt đối với lò công nghiệp và đang phát triển mạnh trên thế giới cũng như ở nước ta. Chính vì vậy nó là một bộ phận không thể thiếu được trong công nghệ vật liệu chịu lửa do vai trò quan trọng của nó.

I. KHÁI NIỆM VỀ BÊ TÔNG CHỊU LỬA

1. Khái niệm chung

Khái niệm về bê tông chịu lửa cũng tương đối rộng do có nhiều tiêu chí để chế tạo. Ví dụ bê tông đặc, nhẹ, tổ ong hay bê tông trên cơ sở xi măng portland, xi măng alumin, xi măng cao alumin, v.v. Chính vì vậy, ở đây không thể trình bày toàn bộ các loại bê tông mà chỉ nêu loại dùng xi măng alumin phổ biến nhất hiện nay mà thôi. Bê tông trên cơ sở xi măng portland có độ chịu lửa kém, giảm cường độ ở 800 – 1000°C nên chỉ dùng tại vị trí kém quan trọng và không được ưa chuộng. Cũng giống như bê tông xây dựng, bê tông chịu lửa bao giờ cũng chứa cốt liệu chịu lửa như samôt, samôt cao alumin, xi măng alumin, phụ gia các loại và nước là thành phần không thể thiếu được.

2. Sự phát triển của bê tông chịu lửa

Bê tông chịu lửa được phát triển ở Mỹ trong chiến tranh thế giới II với tên chung là vật liệu chịu lửa đơn khối (monolithic refractory). Sau chiến

tranh, bê tông chịu lửa được phát triển rộng khắp thế giới. Việc sử dụng bê tông chịu lửa ngày càng đa dạng từ đồ bê tông truyền thống đến rung, phun, bắn. Sở dĩ nó được phát triển mạnh như vậy là do xi măng alumin sản xuất ra ngày càng hoàn thiện với chất lượng rất cao. Chính vì vậy, bê tông chịu lửa trên cơ sở xi măng alumin đã có thể sử dụng tới nhiệt độ trên 1600°C. Bê tông chịu lửa tăng trưởng rất nhanh và được áp dụng trong công nghiệp thép và các ngành công nghiệp khác do có độ chịu lửa cao, mật độ cũng cao. Ví dụ, lượng bê tông chịu lửa sản xuất tại Nhật Bản năm 1995 chiếm khoảng 370.000 tấn, nghĩa là gần 1/4 tổng sản lượng vật liệu chịu lửa của Nhật.

Nước ta đã nghiên cứu thử nghiệm bê tông chịu lửa ngay từ thập niên 70 tại Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Đặc biệt trong thập niên 90 nhiều cơ sở nghiên cứu và sản xuất cũng đã phát triển nhiều chủng loại bê tông chịu lửa. Chất lượng các bê tông này đã thoả mãn được những yêu cầu cơ bản của kỹ thuật. Mới đây, 4/2005 chúng ta đã có cơ sở chuyên sản xuất bê tông chịu lửa tại Hải Dương.

3. Các ưu điểm chính của bê tông chịu lửa

Sở dĩ bê tông chịu lửa phát triển rất mạnh là do chúng có rất nhiều ưu điểm. Có thể nêu ở đây một số ưu điểm chính sau.

1. Việc chuẩn bị phối liệu cho hỗn hợp bê tông chịu lửa tương đối đơn giản.
2. Do không cần nung nên không cần thiết bị tạo hình cũng như lò nung
3. Bê tông chịu lửa có tính chất tương đối đồng nhất hơn xây bằng gạch.
4. Thi công bằng bê tông chịu lửa nhanh chóng,
5. Thi công được nơi khó xây gạch như ống nhỏ, chỗ góc ngách.
6. Nhiệt độ sử dụng của bê tông chịu lửa khá rộng, từ nhiệt độ thấp 1100 – 1200°C đến 1600 – 1700°C.

4. Các mặt hạn chế của bê tông chịu lửa

1. Mật độ của bê tông không thể cao như gạch định hình và nung kết khối.
2. Độ xốp cao hơn loại gạch nung nên không thể tiếp xúc với môi trường lỏng nóng chảy như xỉ lỏng, thủy tinh nóng chảy, v.v.

3. Độ bền sốc nhiệt của bê tông nói chung là thấp hơn gạch chịu lửa nung nên nó thích hợp với hệ lò làm việc liên tục ít thay đổi nhiệt độ đột ngột.

Do những ưu điểm trên nên bê tông chịu lửa được phát triển và ngày càng hoàn thiện hơn. Song, do có những mặt hạn chế nên không thể thay thế toàn bộ gạch chịu lửa được.

5. Các loại bê tông chịu lửa

Hiện nay chúng ta chưa có phân loại chính thức, nếu dựa trên loại chất liên kết có thể chia làm mấy loại sau: liên kết xi măng, liên kết hoá học và liên kết gốm. Trong phạm vi chương này ta sẽ nghiên cứu chủ yếu loại bê tông chịu lửa trên cơ sở xi măng alumin với các cốt liệu khác nhau.

II. BÊ TÔNG CHỊU LỬA VỚI XIMĂNG ALUMIN

1. Các loại bê tông

Bê tông chịu lửa thường bao gồm chất liên kết – xi măng, cốt liệu chịu lửa, phụ gia hoạt tính và phụ gia khác.

Loại bê tông phổ biến nhất nhiệt nay dựa trên cơ sở xi măng alumin với cốt liệu alumosilicat. Việc phân loại bê tông chịu lửa này ở các nước rất khác nhau, nếu căn cứ vào hàm lượng% CaO thì ASTM C402 – 91 (soát xét lại 1995) chia bê tông chịu lửa thành các loại sau:

1. Bê tông chịu lửa loại thường với hàm lượng CaO > 2,5%
2. Bê tông chịu lửa ít xi măng với hàm lượng CaO = 1,0 – 2,5%
3. Bê tông chịu lửa siêu ít xi măng với hàm lượng CaO = 0,2 – 1,0%
4. Bê tông (gốm) chịu lửa không chứa xi măng CaO < 0,2%
5. Bê tông chịu lửa cách nhiệt

Nước ta hiện đang xây dựng tiêu chuẩn bê tông chịu lửa và TCVN dự kiến chuẩn bị ban hành trong thời gian tới cho trong bảng 1.

Bảng 1. Các chỉ tiêu kỹ thuật của hỗn hợp bê tông chịu lửa samôt và cao alumin

Tên chỉ tiêu	Cấp bê tông chịu lửa					
	Cấp 1	cấp 2	Cấp 3	Cấp 4	Cấp 5	Cấp 6
1. Thành phần hoá: – Hàm lượng oxit nhôm (Al_2O_3), %, không nhỏ hơn	80	55	45	40	35	30
2. Độ bền cơ sau sấy ở nhiệt độ $110^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$, 24h:						
– Độ bền uốn, N/mm ² , không nhỏ hơn	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5	3,5
– Độ bền nén, N/mm ² , không nhỏ hơn	8,0	8,0	8,0	10,0	10,0	10,0
3. Nhiệt độ sử dụng cao nhất, $^{\circ}C$	1.700	1.600	1.500	1.400	1.300	1.200
4. Độ co (nở) dài sau nung và lưu 3 giờ ở nhiệt độ sử dụng cao nhất, %, không lớn hơn	-1 đến +1	-1 đến +1	-1 đến +1	-1 đến +1	-1 đến +1	-1 đến +1

2. Ximăng alumin

Khác với ximăng portland, ximăng alumin sản xuất từ Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, bauxit giàu Al_2O_3 với đá vôi sạch bằng phương pháp kết khối trong lò quay hay điện nóng chảy trong lò hồ quang điện.

Thành phần pha chủ yếu trong ximăng alumin là $CaO.Al_2O_3$ (CA) và $CaO.2Al_2O_3$ (CA_2). Ngoài ra còn có khoáng tạp nếu nguyên liệu chứa SiO_2 , Fe_2O_3 , các khoáng tạp làm hạ thấp độ chịu lửa của hệ và do đó khuynh hướng hiện nay là sản xuất ximăng alumin tinh khiết. Nhìn chung ximăng alumin sản xuất theo phương pháp điện nóng chảy có nhiều tính năng nổi trội hơn và được dùng rộng rãi hơn.

Ở nước ta cũng sản xuất ximăng alumin bằng phương pháp kết khối và phương pháp điện nóng chảy. Tuy nhiên, quy mô sản xuất còn nhỏ và chưa đồng đều cũng như chưa trở thành thương phẩm rộng rãi. Theo thành phần hoá học người ta chia ximăng alumin thành ba loại như bảng 2.

Bảng 2. Phân loại xi măng alumin

Loại xi măng	Thành phần hoá. %				Phương pháp sản xuất	Phạm vi sử dụng
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO + Fe ₂ O ₃		
Xi măng alumin thông thường	35–54	30–44	3–18	2–18	Điện nóng chảy	– Xây dựng công nghiệp cường độ cao – Bê tông chịu lửa thường
Xi măng cao alumin	60–74	20–35	2–5	1–2	Điện nóng chảy kết khối	Bê tông chịu lửa cao
Xi măng cao alumin tinh khiết	70–90	10–29	≤ 1	≤ 1	Điện nóng chảy kết khối	Bê tông chịu lửa cao cấp

Các loại xi măng cao alumin tinh sạch thường có cường độ bền nén ≥ 10 MPa sau một ngày và ≥ 50 MPa sau bảy ngày. Điều đó nói lên rằng cường độ của xi măng cao alumin rất cao và vì vậy có thể sản xuất bê tông chịu lửa với hàm lượng xi măng thấp mà vẫn đảm bảo cường độ cơ học của chúng.

3. Cốt liệu

Cốt liệu sử dụng cho bê tông chịu lửa rất khác nhau tùy theo yêu cầu. Các cốt liệu thường dùng có thể là samôt, bán axit, samôt thường, samôt cao alumin, corun, alumin – spinel, corun điện nóng chảy, sản phẩm điện nóng chảy hệ ZrO₂ – Al₂O₃ – SiO₂, v.v. Thành phần hạt của cốt liệu đóng vai trò rất quan trọng, đa số các loại bê tông chịu lửa đều có hạt lớn nhất là 5mm và hạt mịn nhất không có giới hạn. Thông thường thành phần hạt của bê tông chịu lửa như sau:

Hạt 5 – 1mm dao động 40 – 52%

Hạt 1 – 0,08mm dao động 21 – 33%

Hạt mịn < 0,08mm dao động 26 – 32%

(trong đó hạt siêu mịn < 5 μ m 5 – 15% tùy loại)

Việc chuẩn bị cốt liệu với thành phần hạt xác định thường là đập, nghiền, sàng, phân loại. Để có hạt < 0,08mm nguyên liệu phải được thực hiện trong máy nghiền mịn khác nhau. Thành phần hạt của một số bê tông chịu lửa sản xuất tại một số hãng cho trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hạt bê tông chịu lửa của một số hãng

Cỡ hạt, mm	Thành phần hạt của bê tông chịu lửa một số hãng,% (Xác định từ mẫu thực tế tại Viện VLXD)			
	CFE – 18 (Nhật)	CFC – 15 (Nhật)	URCAST – SHAC (Đức)	REFRACORUND – 95 (Đức)
5 – 1	41	40	53	39
1 – 0,08	31	30	21	33
< 0,08	28	30	26	28

4. Phụ gia hoạt tính và phụ gia keo tán

Trong bê tông chịu lửa có lượng hạt < 0,08 mm tương đối lớn, chúng bao gồm cốt liệu mịn, xi măng cao alumin. Lượng xi măng cao alumin dùng rất ít hoặc siêu ít và chỉ nằm trong khoảng 4 – 7%. Để tăng khả năng liên kết phải dùng phụ gia hoạt tính có kích thước < 5 μ m và càng mịn càng tốt.

Phụ gia hoạt tính có nhiệm vụ lấp đầy các lỗ trống của hệ hạt <0,08 mm. Mặt khác khi kích thước của chúng rất mịn thì hệ có tính chất keo làm tăng khả năng liên kết trong sản phẩm. Điều quan trọng của phụ gia hoạt tính này là tương tác với xi măng alumin khi thủy hoá thành các hợp chất làm tăng cường độ sản phẩm. Thành phần của các phụ gia Al_2O_3 hoạt tính thường chứa trên 99% Al_2O_3 và phụ gia SiO_2 hoạt tính siêu mịn, thường là silica fume (hơi khói ngưng đọng) cho trong bảng 4 hoặc microsilica (dung dịch keo SiO_2)

Ngoài ra, có thể dùng hỗn hợp hai loại trên trong bê tông chịu lửa. Điển hình là dùng đất sét nung đến nhiệt độ chuyển hoá thành metacaolinit hay hỗn hợp của Al_2O_3 và SiO_2 hoạt tính. Hiện nay nhiều cơ sở đã sử dụng metacaolinit không những cho bê tông chịu lửa mà còn cho bê tông xây dựng, song với yêu cầu là hoạt tính phải cao và phải có độ mịn < 5 μ m.

Bảng 4. Tính chất của silicafume

Tính chất	A	B	C	D	E
Thành phần hoá học,% khối lượng					
Mất khi nung	0,6	0,7	1,5	3,3	4,7
SiO ₂	98,3	97,5	93,0	89,8	81,6
Al ₂ O ₃	0,2	0,4	0,8	0,3	1,0
CaO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,9
MgO	0,1	0,1	0,6	0,8	1,5
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,7	1,0	2,8
Na ₂ O	0,1	0,1	0,6	1,6	2,9
K ₂ O	0,3	0,3	1,0	2,6	3,7
pH	5,3	6,0	6,0	9,5	10,4
Khối lượng riêng, g/cm ³	2,2	2,2	2,3	2,2	2,2
Diện tích bề mặt riêng, m ² /g	20,0	20,0	20,0	15,1	24,1

Khi hệ có tính keo thì phải có phụ gia keo tán nhằm làm giảm lượng nước yêu cầu khi đổ bê tông. Khi lượng nước càng nhiều thì càng nhiều bất lợi như tăng độ xốp, giảm cường độ, tăng khả năng nổ bê tông khi nâng nhiệt. Vì vậy, với bê tông chịu lửa này phải cần đến phụ gia keo tán. Các loại phụ gia keo tán hay sử dụng cho trong bảng 5.

Bảng 5. Phụ gia keo tán

Hệ phosphat	Pyrophosphat natri, tripolyphosphat natri, hexametaphosphat natri, pyrophosphat axit natri, ultrapolyphosphat
Hệ cacboxylic axit	Citrat natri, gluconat natri
Hệ acrylic axit	Polyacrylat natri, polyacrylic axit, este axit polyacrylic
Loại khác	Hệ axit lignosulfonic, hệ polyalcohol

5. Phụ gia chống nổ

Khi nâng nhiệt trong lò có dùng bê tông chịu lửa, hơi nước do độ ẩm và đặc biệt do phân huỷ các khoáng ngậm nước sẽ thoát ra ngoài. Nếu bê tông có cấu tạo chặt chẽ, hơi nước khó thoát ra ngoài và tạo thành áp lực lớn tăng theo nhiệt độ sẽ gây nên nổ và phá hoại bê tông chịu lửa. Để khắc phục

điều đó trong bê tông phải có thêm khoảng 0,1% phụ gia cháy dạng sợi có đường kính khoảng 0,2mm và dài khoảng 5 – 6mm để tạo ra các mao quản sau khi chúng bị cháy. Nhờ vậy mà hơi nước từ sâu trong lòng bê tông dễ dàng thoát ra ngoài mà không gây nên hiện tượng nổ nữa. Mặt khác, phụ gia sợi hữu cơ cũng làm tăng cường độ liên kết của bê tông, tăng độ bền sức nhiệt và bảo đảm hình thể của khối bê tông.

6. Đóng rắn bê tông

Cơ chế thủy hoá chất kết dính và đóng rắn của bê tông chịu lửa trên cơ sở xi măng cao alumin tương đối phức tạp. Trong khuôn khổ này chỉ nêu lên một số khoáng tạo ra khi đóng rắn bê tông mà thôi. Nếu ta ký hiệu $C = CaO$, $A = Al_2O_3$, $H = H_2O$, đầu tiên khoáng CA hấp thụ nước để tạo các khoáng CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 tùy theo tỷ lệ nước và Al_2O_3 . Sau đó các khoáng sẽ chuyển dần thành dạng bền vững hơn C_3AH_6 .

Đối với khoáng $CaO.2Al_2O_3$ (ký hiệu CA_2) thì phản ứng cũng xảy ra phức tạp và cuối cùng cũng tạo ra C_3AH_6 như trên.

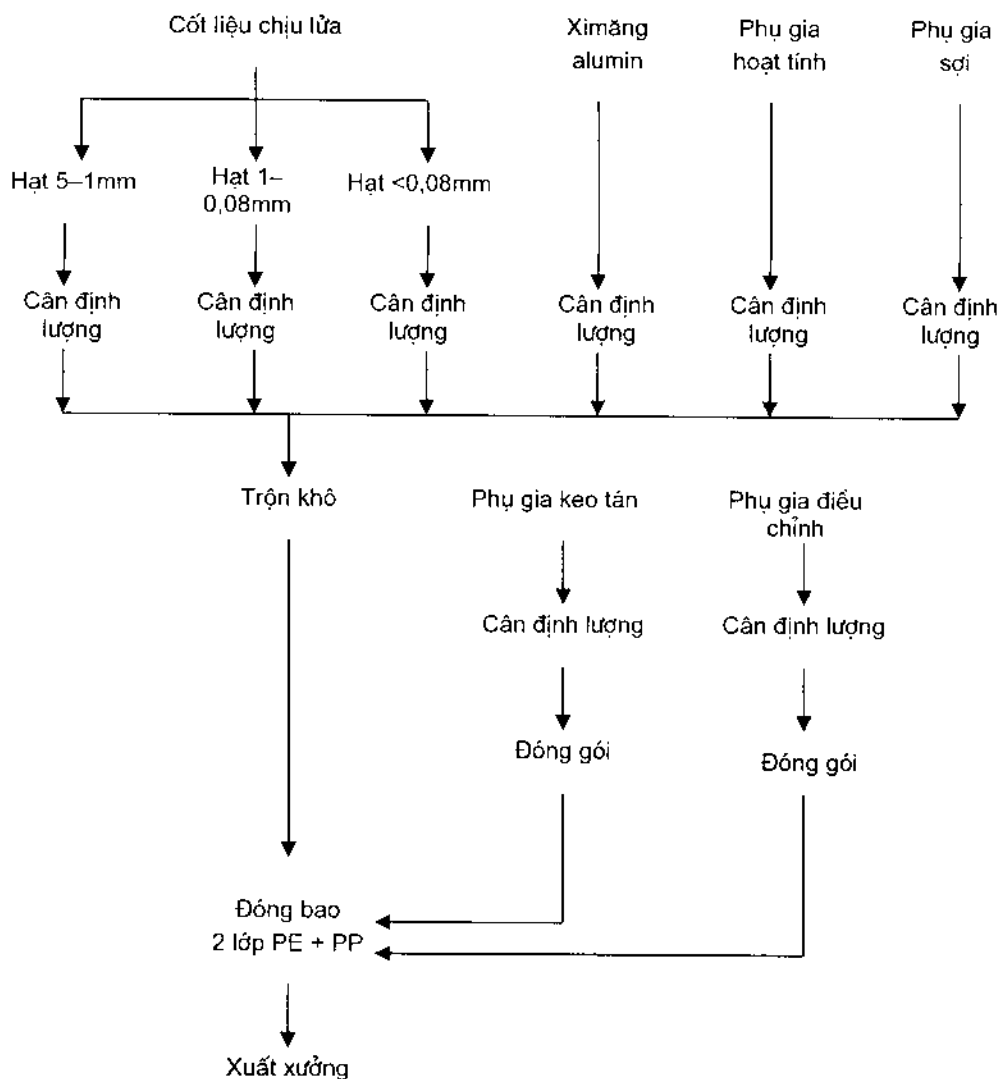
Trong bê tông có mặt SiO_2 hoạt tính và chúng sẽ tương tác với $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ thành $2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$, nhờ vậy mà cường độ ban đầu của bê tông chịu lửa ít xi măng được phát triển. Khoáng này ổn định đến $600^\circ C$ nên hạn chế sự chuyển hoá từ CAH_{10} sang C_3AH_6 , có nghĩa là hạn chế suy giảm cường độ. Các loại bê tông chịu lửa ít xi măng có cường độ ban đầu rất cao mặc dù các khoáng CA và CA_2 chỉ thủy hoá một phần. Điều đó là tiền đề cho việc sản xuất bê tông chịu lửa ít hay siêu ít xi măng.

Khi nâng nhiệt độ, các khoáng ngậm nước sẽ bị phân huỷ và ta thu được khoáng $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ do phân huỷ $2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$. Mặt khác cũng có khoáng $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ do tương tác của SiO_2 hoạt tính với $CaO.Al_2O_3$. Tiếp tục nâng nhiệt độ lên cao nữa, một số khoáng bị phân huỷ nhưng khoáng $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ vẫn hình thành vững chắc. Ngoài ra còn có thêm mullite và cristobalite. Như vậy, ở nhiệt độ cao các khoáng chính của xi măng cao alumin sẽ liên kết với SiO_2 và Al_2O_3 hoạt tính để tạo các khoáng liên kết mới. Nhờ vậy cường độ của bê tông sẽ được tăng theo nhiệt độ.

Nếu trong xi măng có Fe_2O_3 thì chúng sẽ tạo ra $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ hay C_4AF không chịu lửa và làm độ chịu lửa của bê tông giảm đi. Vì vậy, chiều hướng thế giới hiện nay là sản xuất loại xi măng sạch ít tạp chất Fe_2O_3 .

7. Chế tạo bê tông chịu lửa

Từ những phân tích ở trên chúng ta thấy rõ vai trò các nguyên liệu dùng để sản xuất bê tông chịu lửa. Từ đây chúng ta có thể thiết lập dây chuyền sản xuất bê tông chịu lửa như cho trong sơ đồ hình 2.



Hình 2. Sơ đồ sản xuất bê tông chịu lửa

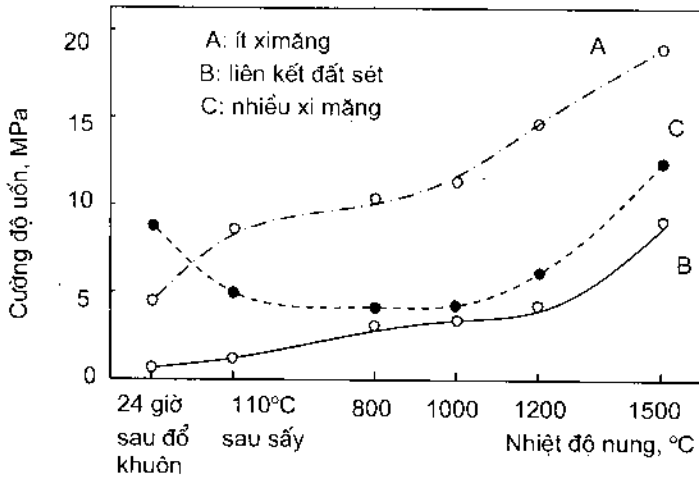
Bê tông chịu lửa sản xuất ra tùy theo tính chất của chúng mà phải dùng thêm phụ gia điều chỉnh tốc độ đông rắn, đó là phụ gia làm chậm đông rắn như NaCl, KCl, BaCl₂, H₃BO₃, glycerin, đường, v.v. hoặc kích thích đông rắn như NaHCO₃, Na₂CO₃, LiCl, Ca(OH)₂, Na₂SO₄, v.v.

8. Tính chất của bê tông chịu lửa

Tính chất của bê tông chịu lửa điển hình cho trong bảng 6. Với cùng hàm lượng% Al₂O₃ như nhau nhưng với% CaO khác nhau. Loại A ứng với bê tông chịu lửa với hàm lượng xi măng alumin thấp nên CaO chỉ có 0,9%, với bột Al₂O₃ và SiO₂ siêu mịn. Loại B – liên kết đất sét dưới dạng metacaolinit siêu mịn. Loại C là bê tông chịu lửa truyền thống dùng nhiều xi măng alumin nên hàm lượng CaO cao và lượng nước tiêu chuẩn% rất cao.

Bảng 6. Tính chất của ba loại bê tông điển hình

Các chỉ tiêu	A: ít xi măng	B: liên kết đất sét	C: truyền thống
Thành phần hoá học,%: Al ₂ O ₃	56	56	56
SiO ₂	38	38	35
CaO	0,9	0,5	5,8
Lượng nước yêu cầu,% khối lượng	7,5	9,3	13,0
Mật độ, g/cm ³ sau 110°C x 24 giờ	2,48	2,41	2,18
1500°C x 3 giờ	2,45	2,91	2,12
Độ xốp biểu kiến,% sau 110°C x 24 giờ	13,8	18,1	22,1
1500°C x 3 giờ	16,5	22,0	19,8
Cường độ nén, MPa sau 110°C x 24 giờ	37	13	23
1500°C x 3 giờ	77	31	40
Cường độ uốn, MPa sau 110°C x 24 giờ	8,3	1,5	4,9
1500°C x 3 giờ	19,1	9,4	12,7
Cường độ uốn nóng ở 1400°C, MPa	4,4	2,4	0,5
Biến đổi dài sau 1500°C x 3 giờ,%	+ 0,27	+ 0,10	- 0,45



Hình 3. Cường độ uốn sau khi nung của bê tông chịu lửa với chất liên kết khác nhau

Biến đổi tính chất của ba loại bê tông chịu lửa điển hình này khi tăng nhiệt độ có thể xem hình 3. Qua đó ta thấy rõ loại bê tông chịu lửa truyền thống C nhiều xi măng, nhiều nước tiêu chuẩn sẽ hạ cường độ xuống thấp nhất ở nhiệt độ khoảng 800 - 1000°C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ cường độ sẽ tăng lên do kết khối sản phẩm. Bê tông chịu lửa loại A và B có cường độ tăng liên tục khi nâng nhiệt độ của sản phẩm. Đặc biệt bê tông chịu lửa loại A cường độ tăng đến gần hai lần khi nhiệt độ đạt 800 - 1000°C và đến bốn lần ở nhiệt độ 1500°C. Bê tông chịu lửa loại B cũng tăng cường độ như bê tông chịu lửa loại A song cường độ đều thấp hơn nhiều so với bê tông chịu lửa loại A. Đây cũng là lý do tại sao các hãng đều muốn sản xuất loại bê tông chịu lửa ít hoặc siêu ít xi măng. Tính chất một số bê tông chịu lửa của các hãng sản xuất đã từng nhập vào nước ta cho trong bảng 7.

Viện Vật liệu Xây dựng và một số công ty sản xuất vật liệu chịu lửa như Cầu Đống, Thái Nguyên cũng đã sản xuất bê tông chịu lửa và đã cung cấp cho thị trường. Một số chỉ tiêu của bê tông chịu lửa được nêu trong bảng 8. Các nước thường quy định nhiệt độ sử dụng tối đa của bê tông chịu lửa là nhiệt độ có độ co nở không quá 1%.

Bảng 7. Chỉ tiêu kỹ thuật của bê tông chịu lửa cao cấp của một số hãng

TT	Chỉ tiêu kỹ thuật	Đơn vị đo	Hãng Yotai (Nhật Bản)		Hãng Radex (Áo, Đức)		Refratechnik (Đức)		Ditler (Đức)		Lafarge (Pháp)	Wonjin (Hàn Quốc)		NAM VLCL Thượng Hải (Trung Quốc)	
			CFE-15*)	CFC-18*)	URCAST SHAC-1)	URCAST SHAC-S	REFRAC ORUND-95 *)	REFRAM ULLIT-70	DIDURIT 135-SAB	DIDURIT 185-SAB	GIBRAM	WSC-15	WSC-18	SJD-140	SJD-170
1	Nhiệt độ sử dụng tối đa	°C	1500	1800	1700	1600	1850	1650	1350	1850	1600	1500	1800	1400	1700
2	Cường độ nén nguội	N/mm ²	60	80	60	80			55	85	140	50-70	60-80	≥30	≥40
	Sau sấy 110°C	N/mm ²	60	80	-	-			-	-	140	-	-	-	-
	Sau nung 800°C	N/mm ²	90	100	-	-			70	150	-	80-110	80-100	>40	≥50
	Sau nung 1000°C	N/mm ²	100	105	-	-			-	-	140	-	-	-	-
3	Độ co dãn	%	0,1	0,1	-	-			0,05	0,05	-	0	-	-	-
	Sau sấy 110°C	%	0,1	0,1	-	-			-	-	0,2	-	-	-	-
	Sau nung 800°C	%	0,2	0,2	-	-			0,2	0,1	-	-	-	-	-
	Sau nung 1000°C	%	0,2	0,2	-	-			-	-	0,2	0,3	±1,0	-	-
	Sau nung 1200°C	%	0,2	0,1	-	-			-	-	0,4	0,3	-	+1,0	-
4	Khối lượng thể tích	g/cm ³	2,30	3,00	2,74	3,03	2,85	2,55	2,10	3,00	2,95	2,25	2,85	≥2,20	≥2,70
	Thành phần hoá	%	46	7	-	-	-	-	56	4	-	45	20	-	-
5	SiO ₂	%	48	90	95	93,5	95	70-72	35	94	84	50-65	77-82	>50	≥85
	Al ₂ O ₃	%	-	-	0,1	0,1	-	-	1,0	0,1	1,1	-	-	-	-
	Fe ₂ O ₃	%	-	-	4	1,1	-	-	-	-	1,2	2,0	1,2	-	-
6	CaO	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lượng nước trộn thi công	%	6,5-8,5	5,0-7,0	7-9	5-6	5-7	7-9	-	-	5,0	6,5-7,5	5-6	7-9	6-7

Chú thích: *) Đã sử dụng tại Công ty Ximăng Hoàng Thạch

** 1300°C

Bảng 8. Chỉ tiêu kỹ thuật của một số loại bê tông chịu lửa sản xuất tại Việt Nam

Chỉ tiêu kỹ thuật	Loại sản phẩm				
	CR 19	CR 18	CR 15	CR 14	CR 13
Thành phần hoá học, % kl					
SiO ₂					
Al ₂ O ₃	3,22–4,50	7,76–12,94	–	–	35,47–52,62
CaO	92,16–94,0	77,74–82,21	65,0–75,82	32,81–48,41	33,90–41,87
Fe ₂ O ₃	2,0–2,52	1,82–2,45	2,0–2,5	–	3,08–5,50
	–	1,10–1,90	1,20–1,90	1,60–1,96	5,0–7,84
Độ bền uốn, N/mm ²					
sau sấy 110°C x 24 giờ	> 11,6	6,67–11,6	7,37–11,6	4,4–5,0	3,63–4,40
sau nung 1000°C x 3 giờ	> 11,6	> 11,6	4,68–11,6	4,5–5,1	4,0–4,5
Độ bền nén, N/mm ²					
sau sấy 110°C x 24 giờ	80,0–141,6	70,0–120,0	50,0–88,0	20,0–40,0	21,2–24,6
sau nung 1000°C x 3 giờ	100,0–180,0	80,0–164,0	70,0–109,8	20,0–50,0	15,0–50,0
Độ co (nở) dài, %					
sau sấy 110°C x 24 giờ	0	0	0	–	–
sau nung 1000°C	0	–0,01 – –0,06	0 – 0,6	–	–
sau nung 1500°C	–0,1 – –0,6	–0,2 – –0,6	0,12 – 2,55	–	–
Số mẫu kiểm tra, mẫu	17	81	8	5	4
Cơ sở sản xuất	Viện Vật liệu Xây dựng	Viện Vật liệu Xây dựng	Viện Vật liệu Xây dựng	Công ty Vật liệu chịu lửa Cầu Đống và Thái Nguyên	Công ty Vật liệu chịu lửa Cầu Đống và Thái Nguyên

9. Ứng dụng của bê tông chịu lửa

Trên cơ sở bê tông chịu lửa, người ta có thể đổ bê tông, phun bắn bê tông, nhồi, trét, đầm, rung, v.v. Với mỗi phương pháp người ta sẽ thay đổi một chút về thành phần của nó. Phạm vi ứng dụng của bê tông chịu lửa rất rộng và rất đa dạng trong nhiều ngành công nghiệp. Trong công nghiệp luyện kim, bê tông chịu lửa được sử dụng rộng rãi cho lò nấu gang, lò luyện thép, thùng nước thép (ladle, tundish,...) xe vận chuyển thép (torpedo car), lò

ting luyện lần hai, v.v. Tùy vị trí mà lựa chọn loại bê tông chịu lửa cho phù hợp cũng như phải thêm vào bê tông chịu lửa thành phần bổ sung cần thiết.

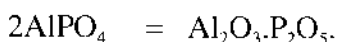
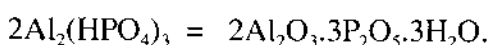
Trong hệ thống lò quay sản xuất clinke xi măng theo phương pháp khô, hầu hết đều có thể dùng bê tông chịu lửa trừ zona nhiệt độ cao $> 1100 - 1200^{\circ}\text{C}$. Điều đó có nghĩa là toàn bộ hệ cyclon trao đổi nhiệt, canxiner, đầu vào bột liệu đối với lò quay, đầu ra clinke, phần lớn thiết bị làm nguội clinke, vòi đốt nhiên liệu đều có thể dùng bê tông chịu lửa. Các xe goòng lò nung tuynen, lò con thoi để nung gốm xây dựng hay dân dụng cũng có thể dùng bê tông chịu lửa. Một số bộ phận của lò nấu thủy tinh, lò nung sắt tráng men, lò nhiệt điện, lò cracking dầu mỏ, v.v. đều có thể dùng bê tông chịu lửa.

Tóm lại bê tông chịu lửa có phạm vi ứng dụng rất rộng, dải nhiệt độ sử dụng cũng rất rộng, thi công nhanh chóng và một loạt lợi ích khác. Chính vì vậy, bê tông chịu lửa ngày càng phát triển mạnh ở các nước trên thế giới cũng như ở nước ta.

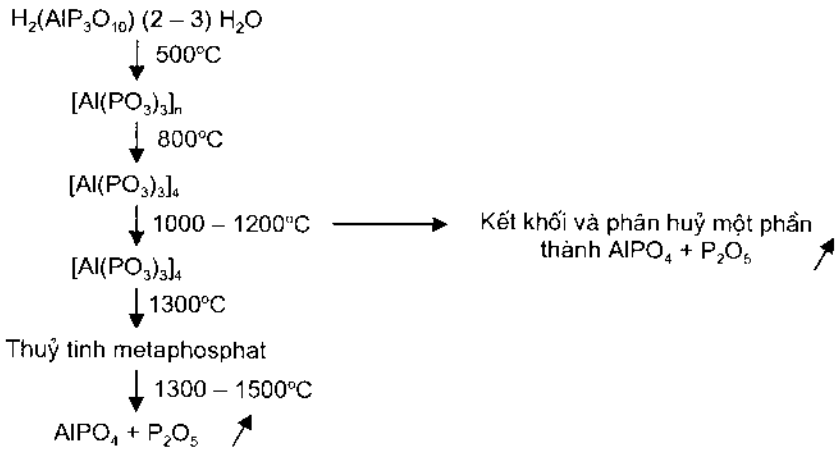
III. BÊ TÔNG CHỊU LỬA KHÁC

1. Bê tông liên kết phosphat

Bê tông chịu lửa liên kết hoá học điển hình là loại bê tông liên kết phosphat. Đây là vấn đề rất rộng vì nó bao trùm lên nhiều loại khác nhau do anion phosphat liên kết với nhiều cation khác nhau như Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} . Vì vậy trong khuôn khổ này chỉ nêu nhưng vấn đề cơ bản mà thôi. Đối với họ alumosilicat, cốt liệu được chuẩn bị như đối với gạch nung có thêm 5 – 15% phụ gia đất sét. Chất liên kết cho vào phối liệu chủ yếu là axit orthophosphoric H_3PO_4 nồng độ 85% với lượng 3 – 7%. Axit H_3PO_4 tác dụng với đất sét tạo ra một loạt muối thay thế một, hai hoặc ba hydro với cái tên dihydrophosphat, hydrophosphat và phosphat. Ví dụ có thể có:



Khi nâng nhiệt độ, sự chuyển pha của chúng có những ý kiến khác nhau, ở đây chỉ nêu một sơ đồ của sự chuyển pha này.



Phối liệu được trộn đều sau đó có thể ép, đầm, vò, phun, bắn, ném tùy yêu cầu sử dụng. Sau khi tạo hình khoảng vài giờ, bê tông đã có cường độ tuy không cao và cường độ tăng nếu càng khô. Để tăng cường độ phải sấy và nung, khi đó cường độ sẽ tăng lên rất cao. Khi nâng nhiệt độ lên trên 500°C, phosphat nhôm đã tạo ra polyme metaphosphat và chúng tương đối bền vững. Đó cũng là lý do khi sử dụng bê tông liên kết phosphat cường độ của chúng luôn tăng theo nhiệt độ. Mặt khác nếu dùng axit phosphoric H₃PO₄ thì phối liệu phải có nhiều hạt mịn của Al₂O₃ hoặc đất sét để axit dễ dàng tương tác nhằm tạo ra dihydrophosphat nhôm đầu tiên. Hợp chất này có tính keo dính cao khi tan trong nước và làm tính đóng khuôn phối liệu tăng lên. Sau khi sấy khô chúng đã chuyển thành khoáng Al₂O₃.3P₂O₅.6H₂O cho ta cường độ khá cao rồi. Nhờ quá trình polyme hoá khi tăng nhiệt độ mà cường độ bê tông chịu lửa tăng lên. Trên cơ sở này mà người ta có thể sản xuất vật liệu chịu lửa không nung, tuy nhiên để đảm bảo bền vững cũng nên gia nhiệt ở 500 – 600°C. Chúng ta có thể tham khảo thành phần và tính chất của bê tông samôt cho trong bảng 9.

Bảng 9. Thành phần và tính chất bê tông samôt với H_3PO_4

Thành phần bê tông, %				Tính chất của bê tông					
Cốt liệu	Lượng cốt liệu, %	Lượng đất sét, %	H_3PO_4 (1,25g/cm ³) %	$\sigma_{\text{nén}}$ sau nung, kg/cm ²			Độ xốp biểu kiến, % sau nung	Mật độ sau nung 400°C, g/cm ³	Độ chịu lửa, °C
				Sau sấy	800°C	1500°C			
Samôt 1	100	–	7,5	57	355	1437	19,9	2,11	–
	95	5	7,5	268	440	1320	15,4	2,23	1750
	80	20	7,5	386	821	1320	12,8	2,24	1690
Samôt 2	80	20	7,5	334	858	879	12,5	2,20	1660

Qua bảng này chúng ta thấy vai trò của hạt mịn đất sét sẽ làm tăng cường độ cơ học của sản phẩm. Mặt khác, sau khi sấy cường độ cơ học đã đạt giá trị khá cao. Khi gia công ở nhiệt độ 800°C cường độ bê tông tăng rất mạnh và đến 1500°C cường độ của chúng cao hơn nhiều so với loại gạch chịu lửa nung.

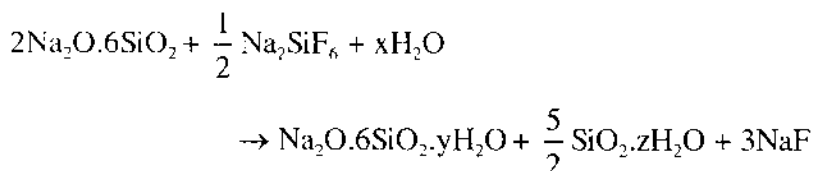
Tác giả đã nghiên cứu loại bê tông này và được ép tạo hình như gạch samôt không nung. Nói cách khác chỉ sấy và nung ở nhiệt độ 600 – 1000°C. Kinh nghiệm về kết quả thực tế cho thấy rằng lượng H_3PO_4 chỉ cần dùng 4 – 5% là đủ. Mặt khác nếu dùng thêm $Mg(H_2PO_4)_2$ bê tông đóng rắn nhanh hơn ở nhiệt độ thường và cường độ cơ học của sản phẩm tăng lên khoảng 20%.

Để sản xuất bê tông cao alumin có thể dùng cốt liệu khác nhau như samôt cao alumin, oxit nhôm kỹ thuật, đất sét, corun điện nóng chảy, samôt từ nhóm khoáng sillimanite. Nếu tăng hàm lượng đất sét liên kết lên đến 20%, cường độ của bê tông cao alumin sẽ tăng. Nhìn chung chúng ta thấy rằng nếu tăng hàm lượng đất sét chịu lửa lên, lượng $Al(H_2PO_4)_3$ sẽ tăng lên và cường độ sau khi sấy tăng lên. Riêng đối với samôt mullit–corun ở nhiệt độ cao có hiện tượng phân huỷ $AlPO_4$ thành Al_2O_3 và P_2O_5 . Al_2O_3 sẽ tham gia tạo mullite thứ sinh làm sản phẩm bền chặt hơn, có cường độ cao hơn và giảm độ co. Trên cơ sở hỗn hợp bê tông này, người ta ép tạo hình sau đó nung sơ bộ ở 600°C để thành gạch cao alumin liên kết phosphat, gạch này được dùng rộng rãi tại các lò đứng nung clinke xi măng.

2. Bê tông liên kết silicat

Chất liên kết điển hình cho loại bê tông này là thủy tinh lỏng hay silicat natri. Mặc dù chúng chứa kiềm nhưng lại là chất liên kết tuyệt vời vì rẻ tiền, không độc hại ngay cả khi nung nóng. Silicat natri được sử dụng cho bê tông chịu lửa bền axit do silica gel $\text{Si}(\text{OH})_4$ được hình thành khi nung nóng rất bền đối với axit. Tuy nhiên, do có mặt của kiềm nên nhiệt độ sử dụng không được cao.

Bê tông chịu lửa bền axit có những thuận lợi rất cao khi nó đóng rắn ở nhiệt độ thường nếu ta thêm vào phụ gia đóng rắn. Phụ gia này có thể là Na_2SiF_6 , polyphosphat alumin, silicat dicanxi hoặc hỗn hợp của chúng. Trong trường hợp dùng Na_2SiF_6 ta có phản ứng sau:



Bê tông chịu lửa liên kết silicat có độ bền axit rất cao nên đã được dùng ở các lò khác nhau, ống khói, lò thiêu rác, trong các thiết bị khử SO_2 của khói lò, v.v. Tùy thuộc vào từng điều kiện cụ thể mà có thể dùng nó dưới dạng đổ bê tông, phun, bắn, và các kiểu khác.

3. Bê tông liên kết gốm

Ở loại bê tông chịu lửa liên kết gốm, vai trò liên kết chủ yếu là do các keo của $\text{Si}(\text{OH})_4$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$ hình thành hoặc đưa vào phối liệu. Từ đây chúng ta sẽ có hai loại bê tông liên kết gốm.

Nếu thủy tinh lỏng được loại trừ Na^+ đi ta sẽ thu được dung dịch keo $\text{Si}(\text{OH})_4$ và thường gọi là dung dịch keo silica (colloidal silica liquide). Trong dung dịch, các hạt keo có kích thước từ 1 đến 10 μm và chúng đóng vai trò của các hạt SiO_2 siêu mịn như chúng ta cần đối với bê tông chịu lửa. Để đóng rắn keo silica này người ta dùng chất keo tụ như silicat natri, phosphat, ximăng alumin. Mặt khác keo silica có đặc tính bất lợi là nó sẽ tạo ngay ra gel khi có mặt hidroxit kiềm thổ như $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Để khắc phục điều đó người ta dùng phức amoni với ion tetraminhidrat.

Khi nâng nhiệt độ của phối liệu keo silica tạo ra sẽ đóng rắn và trở thành liên kết gốm. Sau khi khử nước, SiO_2 hình thành rất hoạt tính và liên

kết với các cấu tử khác thành silicat và làm tăng cường độ. Tính chất điển hình của bê tông chịu lửa liên kết gốm cho trong bảng 10. Loại bê tông này có thể ứng dụng tại những nơi tiếp xúc với thép hay xỉ lỏng trong các lò luyện thép.

Bảng 10. Tính chất của bê tông chịu lửa điển hình liên kết gốm

Tính chất	$Al_2O_3 - C$	Zircon
Thành phần hoá học, % khối lượng		
Al_2O_3	96	—
SiO_2	2	50
ZrO_2	—	47
C	2	—
Cường độ uốn, MPa, sau		
105°C x 24 giờ	4,9	2,4
1000°C x 3 giờ	14,7	2,0
1500°C x 3 giờ	22,5	3,8
Độ xốp biểu kiến, %, sau		
105°C x 24 giờ	11,7	19,8
1000°C x 3 giờ	15,0	22,0
1500°C x 3 giờ	15,5	23,0
Lượng nước thêm vào, % khối lượng	4,0	4,7
Chất liên kết	Keo silica	Keo silica

Ngoài ra, người ta cũng có thể dùng $Al(OH)_3$ để chế tạo bê tông liên kết gốm với cốt liệu khác nhau. Khi nâng nhiệt Al_2O_3 hình thành và rất hoạt tính sẽ tương tác với các cấu tử khác để hình thành khoáng mới hay liên kết gốm.

CHƯƠNG XIX

VỮA CHỊU LỬA XÂY Lò

Vữa chịu lửa để xây lò là một hỗn hợp có bốn cấu tử: bột làm gầy hay cốt liệu, chất liên kết, phụ gia tăng độ dẻo và nước. Vữa xây lò có một giá trị rất quan trọng vì nó ảnh hưởng đến chất lượng mạch xây, cường độ, độ thấm khí của tường.

Một số lò người ta không dùng vữa mà dùng bột chịu lửa lấp đầy các mạch rất hẹp, mỏng. Một vài trường hợp như gạch manhêdi hay crôm-manhêdi người ta dùng tấm tôn kim loại mỏng 1,5 – 2mm để chèn. Hai trường hợp sau gọi là xây khô.

I. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ VỮA CHỊU LỬA

1. Phân loại vữa chịu lửa

Mạch vữa xây lò có 3 loại: mạch thô 3mm, trung bình 2mm và đặc biệt 1mm. Vữa chịu lửa có nhiều cách phân loại hoặc theo loại vật liệu chịu lửa sử dụng hoặc theo mạch xây ta có vữa thô, vữa trung bình và vữa mịn. Trên cơ sở đặc tính đóng rắn của vữa mà người ta phân ra những loại sau:

1.1. Vữa đóng rắn nhiệt

Loại vữa này không có chất liên kết và cường độ vữa sau khi sấy khá thấp. Chỉ khi làm việc ở nhiệt độ cao thì cường độ của vữa mới tăng lên tùy thuộc vào thành phần hoá học và độ chịu lửa của chúng.

1.2. Vữa đóng rắn trong không khí

Loại vữa này sử dụng chất liên kết đóng rắn trong không khí do đó cường độ của vữa đã phát triển sau khi sấy. Loại này tương đối phổ biến đối với các loại gạch chịu lửa.

1.3. Vữa đóng rắn thủy lực

Trong vữa có chứa xi măng nên cường độ của vữa sẽ phát triển khi xi măng đóng rắn thủy lực. Loại vữa này thường sử dụng tại những bộ phận đặc biệt có thể tiếp xúc với nước ở nhiệt độ thấp.

2. Các loại chất liên kết

Chất liên kết đóng vai trò quan trọng đối với vữa đóng rắn trong không khí. Chất liên kết vô cơ điển hình là silicat natri hay thủy tinh lỏng và chúng được sử dụng cho các loại vữa ướt. Ngoài ra người ta còn dùng axit phosphoric, muối phosphat trong vữa. Chất liên kết hữu cơ như tinh bột, CLS, PVA, nhựa phenolic được sử dụng để đảm bảo vữa xây có cường độ ngay khi sấy.

3. Yêu cầu chung của vữa chịu lửa

Yêu cầu chung là phải bảo đảm các mạch xây sít đặc, liên kết vững chắc với gạch. Vữa phải đảm bảo có độ sệt cần thiết, độ chịu lửa và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, hàn gắn tốt với gạch, độ co và độ xộp nhỏ, có cường độ cơ học cần thiết sau khi sấy lò và ở nhiệt độ làm việc.

Thành phần hạt của bột vữa phụ thuộc vào chiều dày mạch xây. Để mạch xây có cường độ cần thiết, hạt lớn nhất của vữa phải nhỏ hơn hai đến ba lần chiều dày mạch xây.

Chất lượng của vữa cần phải bền vững, khi ấn nhẹ lên gạch vữa phải lấp đầy các chỗ gồ ghề, các chỗ lõm sâu của gạch, đảm bảo di chuyển gạch trên vữa trong lúc xây. Vữa phải đảm bảo độ dẻo nghĩa là không khô sớm, không mất tính linh động của mình làm gạch đặt đúng chỗ, đồng thời vữa không được phân lớp từ lúc rải vữa đến lúc đặt gạch lên vữa khi xây. Muốn vậy vữa cần phải giữ được hơi ẩm lâu và điều chỉnh bằng cách dùng phụ gia điều chỉnh như tinh bột, thủy tinh lỏng, v.v.

Trong thực tế, người ta dùng vữa sệt quánh đối với mạch xây 3 mm, vữa bán sệt đối với mạch 2 mm và vữa lỏng đối với mạch xây nhỏ hơn 1 mm.

II. CÁC LOẠI VỮA CHỊU LỬA

1. Vữa chịu lửa samôt và bán axit

Vữa samôt là một hỗn hợp bột mịn của đất sét chịu lửa và samôt hoặc mảnh vỡ. Còn vữa bán axit thì samôt hoặc mảnh vỡ được thay một phần hay toàn bộ bằng cát quartz. Theo TCVN 6416: 1998 vữa samôt phải thoả mãn các yêu cầu kỹ thuật như trong bảng 1.

Cường độ bám dính được xác định bằng độ bền uốn của mẫu và được chuẩn bị như sau: Cát gạch chuẩn 230 x 114 x 65 làm hai phần, sau đó dùng vữa gắn hai mặt (không phải mặt cắt) với nhau bằng vữa dày 2mm, để khô trong không khí 24 giờ và sấy ở 110°C trong 18 giờ rồi xác định độ bền uốn. Lượng đất sét chịu lửa trong vữa mịn 15 – 20%, vữa trung bình 20 – 25%, vữa thô 25 – 30%.

Để tăng độ liên kết có thể cho thêm vào vữa samôt và bán axit một ít thuỷ tinh lỏng với lượng 1 – 1,5% tính theo Na_2O . Vữa samôt có chứa bauxite hay hidrat nhôm và thuỷ tinh lỏng là loại vữa đóng rắn trong không khí dùng để xây lò cao, nồi hơi, thiết bị chung dầu, lò quay nung clinke ximăng, lò gốm có buồng hồi nhiệt liên tục, v.v.

Hidrat nhôm hay bauxite cho vào vữa có tác dụng ổn định thuỷ tinh lỏng và tính chất liên kết của vữa. Khi đóng rắn trong vữa sẽ có các phản ứng tạo thành aluminat natri, sau đó lại tiếp tục phản ứng với silicat natri để tạo khoáng $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, nhờ vậy mà cường độ tăng lên.

Vữa chứa bauxite dùng cho các lò nung gốm, nồi hơi, lò gia nhiệt, lò quay nung clinke ximăng (phần gạch samôt) và các lò khác khi nhiệt độ không quá 1400 – 1450°C. Dùng vữa loại cao cho lò làm việc ở nhiệt độ thấp sẽ dẫn tới mạch xây không được kết khối và liên kết sẽ kém đi.

2. Vữa cao Alumin

Vữa cao alumin cũng sản xuất tương tự như vữa samôt song khác cơ bản là cốt liệu ở đây là samôt cao alumin với hàm lượng% Al_2O_3 khác nhau. Quá trình đóng rắn với phụ gia cũng tương tự như vữa samôt.

Thời gian gần đây, người ta còn dùng chất liên kết dihydro phosphate nhôm $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ với một lượng 8 – 10% ở dạng khô hoặc dung dịch với bột samôt nghiền nhỏ hơn 0,2 mm. Với vữa này cường độ uốn có thể đạt đến $70\text{kg}/\text{cm}^2$, ngay ở 1500°C duy trì trong 5 giờ vẫn đảm bảo cường độ liên kết với gạch samôt mà không bị nứt.

Ngoài ra người ta còn dùng vữa có chất hoá dẻo, chất này có tác dụng làm tăng độ dẻo, làm loãng vữa. Phụ gia hoá dẻo này chính là chất điện giải $0,15 \pm 0,07\%$ (NaOH , Na_2CO_3) và keo CLS $0,10 \pm 0,05\%$

Nhờ có chất hoá dẻo này lượng nước cần thiết để nhào trộn vữa giảm đi 1,6 lần, độ co khí sấy giảm đi hơn ba lần, mạch xây lại bền vững, độ xốp nhỏ, cường độ cao, mạch xây hẹp được.

Thành phần và các chỉ tiêu kỹ thuật của các loại vữa sản xuất tại Công ty VLCL Cầu Đuống – Viglacera cho trong bảng 1 và của Công ty vật liệu chịu lửa Thái Nguyên cho trong bảng 2. TCVN về vữa cao alumin đang được xây dựng nên chưa thể nêu trong tài liệu này được.

Bảng 1. Các chỉ tiêu kỹ thuật của vữa chịu lửa sản xuất tại Công ty vật liệu chịu lửa Cầu Đuống–Viglacera

Tên chỉ tiêu	Vữa cao alumin		Vữa samôt		
	HA-II1 (TCCS)	HA-II2 (TCCS)	V _{SA} TCVN 6416:98	V _{SB} TCVN 6416:98	V _{SC} TCVN 6416:98
Độ chịu lửa, °C, không nhỏ hơn	1750	1730	1710	1630	1560
Hàm lượng Al_2O_3 , %, không nhỏ hơn	75	55	34	30	26
Thành phần cỡ hạt, % lượng trên sàng 0,5mm, không lớn hơn	10	10	20	20	20
Độ ẩm, %, không lớn hơn	5	5	5	5	5
Độ bám dính (ngươi), MPa, không nhỏ hơn	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Hàm lượng chất kết dính, %, không lớn hơn	25	30	30	35	40

3. Vữa đinat

Vữa đinat là loại vữa sản xuất từ quartzit, mảnh đinat nghiền mịn với đất sét chịu lửa (không quá 15%). Vữa này cần phải có khoảng 60 – 50% hạt nhỏ hơn 1mm và 40 – 50% hạt nhỏ hơn 0,088mm. Hạt càng nhỏ cường độ mạch xây càng cao, độ xốp càng nhỏ, lượng hạt 1mm không quá 3%.

Hiện nay, chúng ta chưa có tiêu chuẩn về vữa cho gạch chịu lửa đinat. Căn cứ theo tiêu chuẩn của Nga thì vữa đinat cần phải có những điều kiện như vữa đinat sản xuất tại Công ty Vật liệu chịu lửa Thái nguyên cho trong bảng 2.

Bảng 2. Tiêu chuẩn kỹ thuật vữa chịu lửa sản xuất tại công ty vật liệu chịu lửa Thái Nguyên

Các chỉ tiêu	Vữa cho gạch Silica (đinat)		Vữa cao alumin				Vữa samôt	
	Si 93	Si 90	Al-48	Al-55	Al-65	Al-75	VSA	VSB
Độ chịu lửa, °C, không nhỏ hơn	1690	1670	1730	1750	1770	1790	1690	1630
Hàm lượng: %SiO ₂ , không nhỏ hơn	93	90	-	-	-	-	-	-
%Al ₂ O ₃ , không nhỏ hơn	-	-	48	55	65	75	34	28
Lượng qua sàng 1mm, %, không nhỏ hơn	95	90	95	95	95	95	95	95
Độ ẩm, %, không lớn hơn	5	5	5	5	4	4	5	6
Tiêu chuẩn cơ sở	TCVCTN 13:2004		TCVCTN 12:2004				TCVCTN 11:2004	

Vữa cao nhiệt để xây lò làm việc ở nhiệt độ trên 1500°C, vữa trung bình dùng ở nhiệt độ trên 1350 – 1500°C còn vữa thấp nhiệt chỉ dùng ở nhiệt độ thấp hơn 1000 – 1350°C. Nếu nhiệt độ làm việc thấp hơn 1000°C có thể dùng vữa thấp nhiệt và cho thêm một ít thủy tinh lỏng với một lượng 1 – 2% tính theo Na₂O hoặc dùng loại có khối lượng riêng 1,3 – 1,4 g/cm³ với một lượng 8 – 10%.

4. Vữa Manhêdi

Để xây gạch kiềm tính như crôm – manhêdi, manhêdi, manhêdi – spinel v.v. người ta dùng vữa manhêdi đóng rắn trong không khí. Vữa này có thể dùng xi măng periclase đóng rắn với 17 – 20% dung dịch MgSO₄ có khối lượng riêng 1,12, – 1,18 g/cm³ và chứa 0,5 – 1% keo CLS theo khối lượng khô để tăng độ dẻo.

Ngoài ra cũng để xây gạch manhêdi hay crôm manhêdi người ta dùng vữa xây là manhêdi nghiền mịn. Đôi khi người ta chỉ dùng tấm tôn thép mỏng dày 1,5 – 2 mm chèn gạch, ở nhiệt độ nung thép bị oxi hoá và tạo với

MgO thành magnesioferrite. Chính magnesioferrite sẽ hàn các viên gạch lại với nhau rất chắc chắn. Trường hợp này gọi là xây "khô", nghĩa là không dùng vữa lỏng.

Vữa manhêdi dùng cho các loại gạch chịu lửa kiềm tính có thể sản xuất từ manhêdi kết khối với chất đóng rắn thuỷ tinh lỏng. Để đảm bảo tính chất của vữa cao cần chú ý dùng manhêdi kết khối loại hàm lượng CaO thấp (<2%), thuỷ tinh lỏng có modul 2,7. Cường độ nén của vữa tăng theo thời gian và nhiệt độ môi trường nung.

Đặc tính của vữa chịu lửa thương phẩm của Nhật Bản đóng rắn trong không khí cho trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần và tính chất của vữa chịu lửa thương phẩm đóng rắn trong không khí

Loại	Điều kiện	Độ chịu lửa, còn SK số	Thành phần hóa học, %				Lượng (%) hạt $\leq 75\mu\text{m}$	Ứng dụng
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃		
Cao alumin	Khô (a)	39	90	7	-	-	50	Lò nung gốm (Bên đảo nhiệt)
	Khô	38	85	12	-	-	50	Miếng thùng nước thép
Samôt	Uớt (b)	33	41	50	-	-	60	Lớp lót an toàn cho thùng nước thép
	Khô (c)	31	35	58	-	-	60	Block cửa lò cốc hoá
Silica	Khô (đ)	32	2	93	-	-	65	Lò cốc hoá ở nhiệt độ cao
Manhêdi	Khô	≥ 38	-	-	93	-	65	Gạch manhêdi - cacbon
Crôm - manhêdi	Khô	≥ 40	-	-	64	14	60	Gạch manhêdi - crôm trong VOD
Zircon	Khô	37	-	35	(ZrO ₂ : 60)	-	60	Gạch zircon trong thùng nước thép
Cách nhiệt	Khô (e)		28	65	-	-	60	Gạch cách nhiệt ở 1200°C
	Uớt	36	55	43	-	-	60	Gắn kết cho sản phẩm chứa sợi gốm

III. VỮA TRÁT

Vữa trát hay vữa bảo vệ dùng để trát bên ngoài tường xây bằng gạch chịu lửa để tăng cường độ lớp lót. Đặc biệt đối với đinat và samôt nhẹ cách nhiệt, vữa trát sẽ làm tăng khả năng chống lại tác dụng của xỉ và dao động nhiệt độ nhiều lần, như thế sẽ tăng thời hạn sử dụng lò. Vữa bảo vệ

này cần phải liên kết chặt với gạch xây trong quá trình nâng nhiệt cũng như làm việc. Mặt khác, độ bền xỉ của vữa phải cao hơn gạch xây tường được bảo vệ. Vữa này được trát bằng tay hoặc bằng máy phun áp lực cao. Trong họ vữa trát này có nhiều loại kể cả phối liệu để đầm hay trét vào những nơi cần thiết. Tuy nhiên, trong phần này chỉ nêu 2 loại điển hình tương đối phổ biến mà thôi.

1. Vữa bảo vệ samôt nhẹ

Các loại vữa bảo vệ cho gạch samôt nhẹ về tính chất và thành phần cũng gần giống như vữa samôt với 15% đất sét. Cũng có thể dùng cromit hay corun thay cho samôt trong phối liệu.

Để vữa này tốt hơn nữa và tăng cường độ khi sấy, người ta cho thêm 0,5% keo CLS tính theo khối lượng khô. Đối với gạch samôt nhẹ sản xuất theo phương pháp bột làm việc ở điều kiện nhiệt độ thấp và trung bình có thể dùng vữa trát samôt. Đối với gạch samôt nhẹ làm việc ở nhiệt độ 1400°C nên dùng vữa corun hay vữa oxit nhôm kỹ thuật. Trường hợp lớp lót, ngoài tác dụng của nhiệt độ còn phải chịu tác dụng của bụi xỉ, vảy sắt,... tốt hơn cả là được bảo vệ bằng vữa crômít.

2. Vữa bảo vệ samôt

Trong nồi hơi thường đốt bằng nhiên liệu rắn xây bằng gạch samôt có độ xốp 23 – 25% và làm việc ở nhiệt độ 1350 – 1550°C. Tường của buồng đốt này bị phá huỷ rất nhanh bằng xỉ. Để tăng cao độ bền của nó có thể dùng vữa bảo vệ gồm 50% crômít, 40% manhêđi, 10% đất sét và 5% keo CLS.

Ngày nay việc dùng vữa trát bảo vệ gạch thường được thay thế bởi bê tông chịu lửa phun trên bề mặt. Việc lựa chọn bê tông cho phù hợp với buồng đốt hay lò nung tùy thuộc vào điều kiện làm việc của từng thiết bị lò cụ thể. Với sự phát triển của bê tông chịu lửa trên cơ sở ximăng alumin đã có thể thay thế các lớp phủ, trát thông thường đồng thời lại có nhiệt độ làm việc tương đối cao tùy theo chủng loại. Hiện nay công nghệ bê tông chịu lửa đang phát triển theo chiều hướng phun bắn để thay thế gạch chịu lửa xây lò, vữa xây mạch, vữa trát bảo vệ, v.v.

Ngoài ra, trước kia người ta dùng vữa xây để sửa chữa các chỗ hư hỏng của thể xây gạch chịu lửa. Ngày nay người ta cũng dùng loại phối liệu dẻo, đầm, trét như bê tông chịu lửa để hàn vá tường lò. Đặc biệt có những phối liệu để vá nóng lò nhằm tăng tuổi thọ của lớp lót chịu lửa, khi chúng bị mòn hoặc hư hỏng đến mức nhiệt độ vỏ thép của lò tăng lên quá cao.

CHƯƠNG XX

SẢN PHẨM CHỊU LỬA TỪ OXIT VÀ KHÔNG CHỨA OXIT

Sự phát triển kim loại màu, kim loại hiếm, các hợp kim đặc biệt, các kim loại tinh khiết hoá học, cũng như việc phát triển kỹ thuật hiện đại như nhiệt độ chân không, áp suất cao, công nghệ hàng không, nguyên tử, vũ trụ, quốc phòng v.v. đòi hỏi vật liệu không chỉ có độ chịu lửa cao mà còn phải có độ tinh khiết hoá học cao, tính năng kỹ thuật cao. Chính vì vậy mà các loại vật liệu chịu lửa đi từ oxit tinh khiết và vật liệu carbide, nitride và boride đã phát triển nhằm đáp ứng những yêu cầu ngày càng tăng.

I. VẬT LIỆU TỪ OXIT TINH KHIẾT

1. Cơ sở chung

1.1. Phân loại

Các sản phẩm cao lửa từ oxit tinh khiết đều thuộc loại có thể làm việc lâu dài ở nhiệt độ trên 1700°C . Sản phẩm từ oxit nhôm, ZrO_2 , các oxit hoá trị 2 và 3, oxit kim loại thuộc nhóm actinide và lantanite trong đó có ThO_2 , UO_2 v.v.. Ngoài ra, người ta còn phân loại theo phạm vi sử dụng chúng dựa trên tính năng kỹ thuật của chúng như loại dùng nấu chảy kim loại, loại dùng cho hàng không vũ trụ, nguyên tử v.v.

1.2. Nguyên liệu và phương pháp chuẩn bị

Trong thiên nhiên không có oxit tinh khiết vì vậy phải gia công hoá học rất phức tạp mới thu được các oxit theo yêu cầu về độ sạch. Đặc biệt loại dùng cho các lò phản ứng nguyên tử đều thuộc loại siêu tinh khiết. Do đó các oxit này thường rất đắt nhưng buộc phải làm theo yêu cầu kỹ thuật.

Một số nguyên liệu được chuẩn bị bằng cách nấu chảy và tinh luyện trong lò hồ quang điện như Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , ThO_2 . Để nghiền mịn các oxit người ta dùng các máy nghiền bi hay nghiền rung khô hoặc ướt. Nếu nghiền ướt có thể dùng nước hoặc dùng chất lỏng hữu cơ để tránh bị hidrat hoá. Để tránh các tạp chất người ta phải dùng máy nghiền với bi và tấm lót bằng kim loại hay gốm từ chính oxit đó ví dụ bi hay tấm lót được chế tạo bằng gốm ZrO_2 hoặc kim loại Zr dùng để nghiền ZrO_2 .

Trong trường hợp cần có một hỗn hợp hai oxit thì có thể nghiền chung hai oxit đó đến độ mịn cần thiết. Tốt hơn cả là áp dụng phương pháp sol – gel tức là dùng dung dịch của hai muối rồi cho kết tủa đồng thời bằng NH_4OH . Sau khi nung ta sẽ được hỗn hợp hai oxit với độ đồng nhất phân tử. Phương pháp này đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để phối liệu cũng như sản xuất những sản phẩm cần có độ đồng nhất cao.

1.3. Phương pháp tạo hình

Các oxit tinh khiết đều thuộc loại không dẻo, có nhiều loại có độ rắn cao và là loại vật liệu mài như Al_2O_3 , BeO . Do đó việc tạo hình các sản phẩm này gặp rất nhiều khó khăn. Hiện nay, vấn đề tạo hình các sản phẩm từ oxit có thể dùng các phương pháp sau: Đúc rót huyền phù nước, huyền phù với chất lỏng hữu cơ, huyền phù với chất nhiệt hoá dẻo, đùn, ép các kiểu. Tùy loại sản phẩm mà có thể áp dụng hay lựa chọn phương pháp tạo hình thích hợp.

1.4. Nung sản phẩm

Chế độ nung sản phẩm chịu lửa cao từ oxit tinh khiết rất khác nhau và phụ thuộc vào nhiệt độ nóng chảy của vật liệu, phương pháp tạo hình, kích thước của sản phẩm, độ co của phối liệu v.v.. Nói chung nhiệt độ kết khối của sản phẩm từ oxit tinh khiết nằm trong khoảng $0,8 t_c$ (nhiệt độ nóng

chảy) nghĩa là vào khoảng 1750 – 2000°C và cao hơn nữa. Thời gian duy trì ở nhiệt độ cao có thể một vài phút đến vài giờ. Tốc độ nâng nhiệt độ dao động từ 25 đến 500°C/h tùy theo loại sản phẩm. Tốc độ nâng nhiệt độ càng chậm khi kích thước sản phẩm lớn và độ co của chúng lớn.

Quá trình kết khối sản phẩm từ oxit tinh khiết thường không có pha lỏng nên phải tiến hành ở nhiệt độ cao và nó liên quan trực tiếp đến quá trình khuếch tán vật chất từ bề mặt tự do của tinh thể đến chỗ tiếp xúc, từ bề mặt vào sâu bên trong. Một vài trường hợp có thể xảy ra quá trình bốc hơi từ bề mặt và ngưng tụ vào chỗ tiếp xúc. Phụ gia đưa vào phối liệu cũng ảnh hưởng rất mạnh đến quá trình kết khối. Vì vậy, đối với mỗi loại sản phẩm cần lựa chọn loại và lượng phụ gia tương ứng nhằm nâng cao hiệu quả kết khối. Tuy nhiên cũng có loại phụ gia làm tăng kích thước tinh thể khi kết khối đồng thời cũng có loại phụ gia kết khối nhưng lại hạn chế kích thước tinh thể. Ví dụ phụ gia MgO đối với Al_2O_3 tuy tăng độ kết khối nhưng tinh thể corun không lớn lên đáng kể. Nhờ vậy mà sản phẩm loại này có cường độ cơ học rất cao và được dùng làm các loại dao cắt, dao tiện tốc độ cao.

Có rất nhiều loại lò nung nhiệt độ cao sử dụng để kết khối sản phẩm từ oxit cao nhiệt. Có loại lò đốt nhiên liệu khí bằng không khí giàu oxi, một số lò điện, một số lò dùng laser hay năng lượng mặt trời. Nhiệt độ trong lò có thể đạt tới 2000°C đến trên 3000°C. Việc lựa chọn kiểu lò tùy theo loại sản phẩm nung, nhiệt độ, môi trường khí yêu cầu v.v.

2. Sản phẩm corun từ oxit nhôm

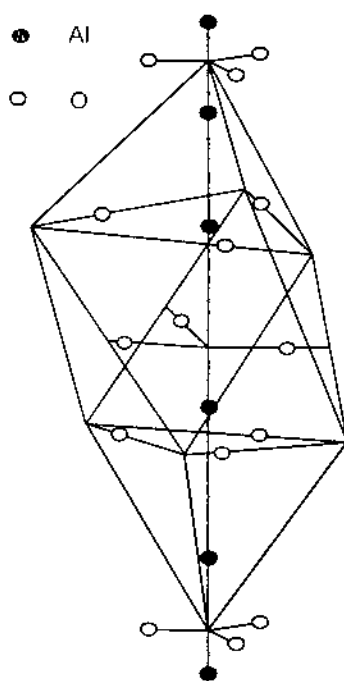
Sản phẩm từ oxit nhôm là loại tương đối phổ biến trong họ vật liệu chịu lửa oxit vì nguyên liệu để sản xuất chúng khá nhiều và rẻ hơn so với các loại oxit khác. Nguyên liệu chính để sản xuất chúng là oxit nhôm kỹ thuật, oxit nhôm tinh khiết hoá học, oxit nhôm điện nóng chảy. Trong thiên nhiên ta có thể gặp một số loại đá quý như rubin hay saphir với màu sắc rất đẹp, đó chính là tinh thể Al_2O_3 có lẫn tạp chất khác nhau như Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 . Như đã biết Al_2O_3 có 3 dạng thù hình là α , β và γ . Đặc tính của các dạng thù hình cũng như biến đổi của chúng cho trong bảng 1. Ngoài ra, một số tác giả còn cho rằng có thể có dạng thù hình khác nữa ví dụ khi phun bán Al_2O_3 trong dòng lửa của acetylen – oxi, nghĩa là trong những điều kiện rất đặc biệt.

Bảng 1. Đặc điểm khoáng của các dạng thù hình của Al_2O_3

Dạng tinh thể Al_2O_3	Đặc tính tinh thể						
	Hệ tinh thể	Hình dạng	Khối lượng riêng g/cm^3	N_o	N_e	Quang tính	Đặc tính khi nung
α	Lục phương	Tấm, thoi	3,99	1,768	1,760	(-)	Nóng chảy ở $2050^\circ C$
β	Lục phương	Tấm	3,30–3,40	1,680	1,650	(-)	Chuyển thành α ở $1600^\circ C$
γ	Lập phương	Bát diện	3,60	1,736	-	(-)	Trên $1200^\circ C$ chuyển thành α

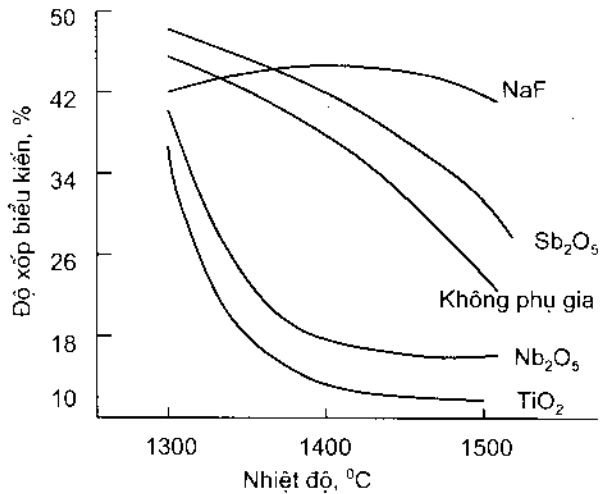
Cấu tạo của tinh thể corun có thể xem trong hình 1. Độ rắn của corun theo thang Mohs bằng 9 trong khi đó của kim cương bằng 10. Điều đó chứng tỏ corun có độ cứng rất cao, chính vì vậy mà nó được sử dụng trong công nghiệp cơ khí như vật liệu mài. Cường độ cơ học của corun cũng rất cao, với đơn tinh thể nếu ép theo hướng song song với trục tinh thể thì đạt 12700 kg/cm^2 , còn theo hướng thẳng góc với trục của nó thì đạt 16000 kg/cm^2 . Trong thực tế mẫu corun với mật độ $3,75 - 3,85 \text{ g/cm}^3$ có thể đạt cường độ chịu nén $10000 - 15000 \text{ kg/cm}^2$.

Với mục đích hạ nhiệt độ kết khối và điều chỉnh độ lớn của tinh thể corun người ta phải dùng thêm một ít phụ gia khoáng hoá. Các phụ gia xúc tiến kết khối và tăng độ lớn của tinh thể ở nhiệt độ thấp là TiO_2 , MnO , GeO , Cu_2O , Nb_2O_5 v.v.



Hình 1. Cấu tạo mạng tinh thể corun

Mạnh nhất là TiO_2 do chúng tạo dung dịch rắn giữa TiO_2 với Al_2O_3 và làm biến dạng tinh thể Al_2O_3 như trong hình 2. Vì vậy chỉ 1% TiO_2 đã làm sản phẩm bắt đầu kết khối ở $1300^\circ C$. Riêng phụ gia MgO hay MgF_2 hoặc $MgCl_2$ xúc tiến kết khối nhưng cản trở không cho tinh thể lớn lên làm vật liệu có cấu trúc là những tinh thể rất mịn. Chính vì vậy mà sản phẩm có cường độ cơ học rất cao và tính chất điện môi rất lớn cho nên những sản phẩm này được sử dụng trong ngành cơ khí và điện.



Hình 2. Tác dụng của 1% phụ gia đến nhiệt độ kết khối của corun.

Độ giãn nở nhiệt của corun nhỏ hơn MgO nhưng lớn hơn nhiều so với mullite, do giãn nở nhiệt mà ảnh hưởng đến độ bền sốc nhiệt của chúng. Độ cách điện của corun rất cao và cao hơn sứ cao thể, sứ chứa ZrO_2 , steatite.

Về mặt công nghệ sản xuất sản phẩm loại này tương tự như sản xuất sản phẩm corun đã trình bày trong chương vật liệu chịu lửa cao alumin. Đầu tiên oxit nhôm phải được nung sơ bộ ở nhiệt độ $1400 - 1600^\circ C$ để dạng $\beta-Al_2O_3$ chuyển sang dạng α ổn định hơn và có khối lượng riêng cao hơn. Để đảm bảo hoạt tính và tái kết tinh được tốt, sau khi nung sơ bộ oxit nhôm được nghiền rất mịn đảm bảo kích thước hạt nhỏ hơn 3 micron trong đó hạt nhỏ hơn 1 micron phải đạt 80%. Thông thường phối liệu được nghiền mịn chung hoặc trộn đều trong máy nghiền bi với bi nghiền và tấm lót bằng corun hoặc ZrO_2 để đảm bảo không lẫn tạp chất. Sau khi tạo hình bằng các phương pháp khác nhau, sản phẩm được nung đến $1650 - 1750^\circ C$.

Tính chất kỹ thuật của corun kết khối có thể tham khảo trong bảng 2. Qua bảng này chúng ta thấy corun là loại vật liệu chịu lửa cao, chúng có nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2 đều trên $1860^\circ C$, độ bền uốn và nén ở nhiệt độ cao cũng khá lớn.

Bảng 2. Tính chất cơ nhiệt của sản phẩm corun kết khối

Tính chất	Loại sản phẩm với phụ gia				
	Không	1% TiO ₂	5% ZrO ₂	1% MnO ₂	1% TiO ₂ + 5% ZrO ₂
Khối lượng thể tích, g/cm ³	3,83	3,84	3,92	3,78	3,88
Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² , °C					
Bắt đầu	1900	1860	1930	1930	1900
Biến dạng 4%	1960	1930	1980	1960	1940
Biến dạng 10%	2000	1960	2010	1990	1990
Cường độ uốn, kg/cm ² ở nhiệt độ					
20°C	1470	1990	1500	1410	1420
1350°C	615	545	750	375	543
1550°C	250	206	445	98	223
1630°C	120	100	290	45	108
Cường độ chịu nén, kg/cm ² ở 1800°C	230	190	300	175	250

Corun được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau nhờ độ chịu lửa của chúng cao, nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng của chúng có thể trên 1900°C lại bền vững hoá học nên chúng có thể đáp ứng được những yêu cầu cơ bản của lò cao nhiệt. Corun cũng được sử dụng để làm các nồi nấu kim loại nóng chảy ở nhiệt độ cao và tinh khiết như Pt, Pd, Co, Mg với môi trường bảo vệ tương ứng. Các nồi nấu thuỷ tinh, đặc biệt thuỷ tinh quang học cần phải dùng đến nồi bằng corun mới đảm bảo độ ổn định về tính chất quang của chúng. Các ống của can đo nhiệt độ cao, các cặp nhiệt điện, bugi của động cơ nổ của ô tô, máy bay, các bộ phận trong công nghiệp hoá học v.v. cũng được sản xuất từ corun. Một số loại corun có cường độ cơ học rất cao lại có độ bền hoá và bền sốc nhiệt lớn cho nên chúng được dùng trong ngành cơ khí để làm dao cắt gọt kim loại với tốc độ cao. Cũng như một số oxit khác, oxit nhôm cũng được dùng để phủ các chi tiết kim loại của tên lửa bằng cách phun trong dòng lửa acetylen – oxi. Nếu lớp phủ dày 0,2 mm, chênh lệch nhiệt độ giữa bề mặt lớp phủ với bề mặt kim loại lên tới 400°C.

3. Sản phẩm từ ZrO_2

Như đã biết, ZrO_2 có 2 dạng thù hình: đơn tà – ổn định đến khoảng $1000^\circ C$, tam tà hoặc tứ phương – ổn định ở nhiệt độ cao hơn, dạng lập phương chỉ có khi nó là dung dịch rắn với phụ gia khác.

Dạng tam tà có thông số mạng $a/c = 1,018$ nghĩa là rất gần với dạng lập phương nên đôi khi gọi là giả lập phương. Khi chuyển thù hình từ dạng đơn tà sang dạng tam tà, thể tích sẽ giảm khoảng 7% và có tính thuận nghịch.

Việc ổn định hoàn toàn ZrO_2 bằng phụ gia CaO chẳng hạn hầu như đã thực hiện trong lò hồ quang điện. Trong trường hợp xuất phát từ ZrO_2 chưa ổn định thì phải tiến hành ổn định nó bằng cách nghiền mịn đồng đều chúng với phụ gia, sau đó đóng viên và nung đến nhiệt độ tối thiểu là $1700^\circ C$. Từ ZrO_2 đã ổn định người ta tiến hành đập nghiền và nghiền mịn trong máy nghiền được chế tạo bằng kim loại Zr hay gốm ZrO_2 để đảm bảo độ tinh khiết của sản phẩm. Phối liệu được trộn đều với phụ gia dẻo hữu cơ và nước sau đó được ép trong khuôn dưới áp suất $1000 - 1400 \text{ kg/cm}^2$. Tiếp theo là sấy và nung sản phẩm ở nhiệt độ $1750 - 2000^\circ C$

Cũng có thể áp dụng phương pháp đổ rót ZrO_2 đã được ổn định trong khuôn thạch cao. Trong trường hợp này có thể chuẩn bị huyền phù với độ ẩm khoảng 30%, độ pH = 1,5 – 2,0, mật độ huyền phù $2,8 \text{ g/cm}^3$, sau sấy và nung ở nhiệt độ cao như trên mật độ sản phẩm đạt tới $5,45 \text{ g/cm}^3$.

Dùng phương pháp huyền phù có thể tạo hai lớp và gọi là Biceramic. Nội dung của phương pháp này là đổ rót trong khuôn thạch cao lớp ZrO_2 ổn định sau đó đổ rót lớp thứ hai rẻ hơn và có tính cách nhiệt cao hơn. Như vậy, ta phải dùng 2 huyền phù khác nhau để tạo hai lớp gốm khác nhau trong cùng một sản phẩm, có cùng độ co khi nung kết khối đối với ZrO_2 ổn định. Tính chất sản phẩm đi từ ZrO_2 tinh khiết phụ thuộc rất nhiều vào công nghệ sản xuất nó. Chúng ta có thể tham khảo tính chất của chúng cho trong bảng 3 và 4. Qua bảng này chúng ta thấy rằng chúng có cường độ nén và uốn khá cao ngay ở nhiệt độ cao. Đây là ưu thế đặc biệt của ZrO_2 khi sử dụng chúng trong công nghiệp.

Bảng 3. Một số tính chất kỹ thuật của sản phẩm ZrO_2 tinh khiết với các loại phụ gia

Thành phần ban đầu, % khối lượng	Mật độ mẫu g/cm^3	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng $2 kg/cm^2$, °C			Cường độ uốn kg/cm^2 ở nhiệt độ...°C		Độ bền nén kg/cm^2 ở $1800^\circ C$
		Bắt đầu	4%	10%	20	1630	
92 ZrO_2 + 8 CaO	5,38	2260	2350	–	510	189	340
90 " + 10 "	5,29	2285	–	–	1530	75	270
88 " + 12 "	5,09	2250	–	–	1160	97	220
92 " + 8 MgO	5,37	2250	–	–	2050	483	440
90 " + 10 "	5,34	2270	2360	2470	2330	505	310
88 " + 12 "	5,28	2300	2390	–	1570	497	260
95** + 5 CaO	5,19	2090	2255	–	–	–	–
95** + 5 MgO	5,26	2100	2265	–	1620	95	200

* ZrO_2 kỹ thuật

Mật khác sản phẩm từ ZrO_2 rất bền vững hoá học và chịu mài mòn tốt so với nhiều loại oxit khác. Do cường độ cơ học rất cao ở nhiệt độ cao lại bền vững hoá học, chịu mài mòn tốt cho nên chúng được sử dụng phổ biến để chế tạo cốc rót cho các lò nấu rót thép liên tục lớn hoặc nhỏ với tuổi thọ rất cao.

Nhờ độ bền hoá cũng như độ chịu lửa cao nên chúng được dùng để chế tạo các nồi nấu kim loại hay hợp kim đặc biệt như Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Os...

Bảng 4. So sánh giới hạn nhiệt độ sử dụng cao nhất của vật liệu oxit dưới tải trọng

Oxit	Độ xốp thực%	Nhiệt độ phá huỷ, °C, dưới tải trọng	
		0,7 kg/cm^2	2,8 kg/cm^2
Al_2O_3	23	1925	1710
MgO	22	–	2415
ZrO_2	26	2110	1950
ZrO_2	20	2435	2120

Một trong những tính chất đặc biệt của ZrO_2 là độ dẫn điện của chúng cao nhất trong số các oxit khi nhiệt độ nâng cao. Điện trở riêng của ZrO_2 biến đổi theo nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ $^{\circ}C$	385	700	1200	2000
Điện trở riêng, $\Omega.cm$	1.10^6	$2,2. 10^4$	$3,6. 10^2$	10

Tuy nhiên, loại đã ổn định thì độ dẫn điện lại càng tăng theo nhiệt độ do điện trở riêng lại hạ rất thấp như sau:

Nhiệt độ $^{\circ}C$	700	1200	1300	1700	2000	2200
Điện trở riêng, $\Omega.cm$	2300	7,7	9,4	1,6	0,59	0,37

Nếu kết hợp với 15% Y_2O_3 hoặc CeO_2 hoặc hỗn hợp cả hai loại thì ZrO_2 trở nên ổn định và độ dẫn điện càng cao. Vì vậy mà chúng được sử dụng như là vật dẫn điện cho các lò làm việc đến nhiệt độ $2000^{\circ}C$ trong môi trường không khí không sợ bị oxi hoá. Tuy nhiên để chúng dẫn điện tốt thì phải khởi động bằng cách nâng nhiệt độ lên khoảng $1000^{\circ}C$ rồi mới cho dòng điện vào.

4. Vật liệu chịu lửa từ BeO

Berilium chiếm 0,0005% khối lượng vỏ trái đất nghĩa là tương đương với thiếc (0,0006%) và lớn hơn nhiều so với đồng, kẽm, chì, molipden. Vì vậy nguyên tố này không phải là nguyên tố hiếm. Sản phẩm từ BeO có tính chất hạt nhân đặc biệt nên được dùng trong các lò phản ứng nguyên tử.

Oxit berili ở trạng thái sạch trong thiên nhiên được phát hiện tại Thụy Điển dưới dạng khoáng hiếm bromelite, khoáng này theo thành phần hoá là BeO. Quặng chứa BeO có ở Nga, Mỹ, Ấn Độ, Colombia, Nam phi, Brasil, Achentina, Madagasca. Nước ta cũng phát hiện được quặng beril nằm lẫn trong trường thạch Phú Thọ với màu xanh trong. Trong thiên nhiên để sản xuất vật liệu chịu lửa từ oxit berili phải gia công khoáng chứa BeO mà chủ yếu là quặng beril. Thành phần hoá của nguyên liệu cho sản xuất sản phẩm BeO cho trong bảng 5.

Bảng 5. Thành phần hoá của oxit berili, % khối lượng

Loại oxit	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	BeO
Loại A	1,06	0,71	0,27	0,01	97,37
Loại B	0,49	0,71	0,25	0,00	98,53
Loại C	0,15	0,43	0,27	0,00	99,14

Để có được BeO tinh khiết hoá học dùng cho lò phản ứng hạt nhân nguyên tử, thì phải gia công hidroxit berilli bằng axit acetic thành $\text{BeO} \cdot \text{Be}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Sau đó cho chưng cất hai lần ở $300 - 400^\circ\text{C}$ rồi cuối cùng đem phân huỷ ở $600 - 700^\circ\text{C}$ để có bột mịn BeO tinh khiết. Sản phẩm này chứa tạp chất%: 0,001 – 0,003 Fe; 0,003 – 0,007 Al; 0,01 – 0,02 Si; $< 0,0003$ Mn; $< 0,002$ Ni; 0,0001 B. Lựa chọn phương pháp sản xuất BeO tùy thuộc vào các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật cũng như mục đích sử dụng sản phẩm cuối cùng.

Oxit Berilli tinh khiết không màu, kết tinh trong hệ lục phương với hằng số mạng tinh thể $a = 2,68$; $c = 4,37$ Å. Hằng số mạng tinh thể biến đổi theo nhiệt độ, ở 20°C a và c tương ứng là 2,69 Å và 4,39 Å; ở 1025°C là 2,72 Å và 4,43 Å. Tinh thể BeO không có biến đổi đa hình như một số oxit khác.

Độ rắn của BeO nung bằng 9, khối lượng riêng $3,02 \text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy $2520 - 2650^\circ\text{C}$ nhưng đáng tin cậy hơn là ở $2567 \pm 20^\circ\text{C}$, sôi ở $4120 \pm 17^\circ\text{C}$ (có số liệu $4260 \pm 160^\circ\text{C}$).

Độ dẫn nhiệt của BeO cao hơn nhiều so với oxit cao lửa khác và gấp 7 lần so với Al_2O_3 ở nhiệt độ thường. Độ dẫn nhiệt của chúng gần tương đương với một vài kim loại như thép, nhôm, chì. Khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn nhiệt của chúng lại giảm đi, ví dụ ở 100°C độ dẫn nhiệt là $0,525 \text{ cal/cm.s}$. độ khi nhiệt độ đạt 1000°C chỉ còn $0,0485 \text{ cal/cm.s}$.

Nhờ độ dẫn nhiệt của sản phẩm BeO tương đối lớn nên độ bền sốc nhiệt của chúng tương đối cao so với một số oxit khác. Độ bền dãn của BeO cũng rất lớn nên có thể dùng sản phẩm BeO trong các lò lớn ở nhiệt độ cao trong thời gian lâu dài.

Để sản xuất sản phẩm từ BeO ta có thể áp dụng các phương pháp tạo hình khác nhau như đúc rót từ huyền phù, đùn ép qua cửa khuôn, ép hay đầm trong khuôn. Trước khi tạo hình thì hidroxit hay oxit berilli phải được nung đến nhiệt độ 1400°C để loại trừ nước và kết tinh tinh thể BeO.

Nếu dùng phương pháp đúc rót, BeO phải được nghiền mịn trong các máy nghiền tới kích thước hạt < 25 micron trong đó hạt nhỏ hơn 5 micron phải chiếm tới hơn 60%. Huyền phù đổ rót cần có pH = 4,5 – 5, mật độ $1,9 - 2,0 \text{ g/cm}^3$, độ ẩm 33 – 37%.

Nếu dùng phương pháp ép, thì áp lực nén 1500 – 2000 kg/cm² đối với bột BeO trộn lẫn với ethylenglycol hoặc nhựa tổng hợp khác. Sau khi nén hoặc sấy có thể sửa hình và tiếp tục nung đến nhiệt độ 1800^oC. Sản phẩm đúc rót hay nén ép sau khi nung ở nhiệt độ trên có mật độ 2,9 g/cm³, độ co tổng đến 15 – 18%. Trong trường hợp nung sơ bộ BeO đến 1700 – 1800^oC rồi tiếp tục sản xuất như trên và nung đến 2000^oC với độ co tổng 8 – 9% nghĩa là thấp hơn rất nhiều so với phương pháp trên.

Dùng phương pháp ép nhiệt bột BeO trong khuôn graphit ở nhiệt độ 1600 – 1700^oC dưới áp suất 70 – 150 kG/cm² hoặc 15 – 20 kG/cm² trong chân không thì mật độ có thể đạt được 3,01 g/cm³ nghĩa là đạt gần mật độ lý thuyết. Tuy nhiên do lẫn graphit của khuôn nên nhiệt độ sử dụng tối đa của sản phẩm này bị hạn chế ở 1650^oC.

Nếu so sánh các phương pháp tạo hình và nung khác nhau có thể tổng kết chung như sau:

Đúc rót	mật độ đạt	90%	mật độ lý thuyết
Đùn ép	nt	95%	nt
Nén ép	nt	97%	nt
Nén ép nhiệt	nt	99%	nt

Sản phẩm được nung trong lò ở 1700^oC duy trì 60 phút có tính chất cho trong bảng 6.

Bảng 6. Tính chất sản phẩm từ BeO các loại

Loại sản phẩm BeO	Khối lượng thể tích, g/cm ³	Độ xốp hở (biểu kiến), %	Độ xốp kín, %	Độ xốp tổng, %
A	2,6 – 2,66	12,3 – 14,2	Không	12,3 – 14,2
B	2,53 – 2,56	15,6 – 16,5	0,0 – 0,1	15,7 – 16,5
C	2,41 – 2,48	18,1 – 20,3	0,0 – 0,3	18,1 – 20,6

Nếu nung ở 1825^oC sản phẩm sẽ có mật độ 2,94 – 2,97 g/cm³ và độ xốp hở gần bằng không. Sản phẩm có mật độ 2,84 g/cm³ có những tính chất sau:

Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm ² 2450°C		
Độ bền nén ở	1800°C	360 kg/cm ²
Độ bền uốn ở	20°C	1330 nt
	1350°C	275 nt
	1550°C	140 nt
	1600°C	95 nt

Sản phẩm có khối lượng thể tích 2,9 g/cm³ có cường độ chịu nén đến 14000 kg/cm². Độ bền sốc nhiệt của sản phẩm này cao hơn hẳn so với một vài loại từ oxit khác. Khi nung nóng đến 1400°C làm nguội bằng không khí sản phẩm từ BeO chịu được 12 lần, Al₂O₃ được 4 lần, MgO được 0 lần. Nếu nung đến 1600°C, BeO chịu được 5, Al₂O₃ được 2 và ZrO₂ chịu được 2 lần. Ngoài ra chúng có độ bền dãn lớn nên có thể sử dụng nó để xây lò lớn làm việc lâu dài ở nhiệt độ cao được.

Theo tính chất hoá học thì oxit berilli chiếm vị trí trung gian giữa Al₂O₃ và MgO và là loại sản phẩm kiềm yếu. Các nôi nấu từ BeO kết khối có thể dùng nấu chảy kiềm và muối carbonat của chúng, nó cũng bền vững chống lại xỉ phosphat canxi đến nhiệt độ 1600°C và duy trì một thời gian dài đối với oxit chì và borat nóng chảy. Tiếp xúc với ZrO₂ không có phản ứng nào đến 1850°C, tuy nhiên kim loại Zr, Mg, Ca có ái lực lớn đối với oxi nên khử BeO thành kim loại Be. BeO dễ phản ứng với flo và florua, ở 1800°C BeO cũng dễ bị khử thành Be₂C.

Phạm vi sử dụng sản phẩm từ BeO rất rộng như làm nôi nấu kim loại tinh khiết, kim loại hiếm, các chi tiết trong máy móc động cơ hiện đại, trong công nghệ điện tử, xây dựng các lò phản ứng nguyên tử v.v...

Điều đáng lưu ý là BeO rất độc, vì vậy các công việc liên quan đến BeO đều phải tuân thủ nghiêm khắc các quy định cũng như giám sát chặt chẽ của cơ quan y tế nhằm tránh những thương tổn đối với con người.

5. Sản phẩm từ MgO

Oxit magnesium MgO là một trong những oxit cao lửa phổ biến rộng rãi nhất và chỉ có một dạng thù hình đó là Periclase. Chúng kết tinh trong hệ lập phương với thông số mạng ổn định 4,20 Å, chỉ số chiết suất 1,736, khối lượng riêng 3,580 g/cm³, độ rắn bằng 6 theo thang Mohs, nhiệt độ nóng chảy 2800 ± 13°C, nhiệt độ sôi 2825°C.

Độ dẫn nhiệt của sản phẩm từ MgO giảm xuống khi tăng nhiệt độ và xuống thấp nhất ở 1400°C. Sau nhiệt độ này độ dẫn nhiệt lại tăng lên.

Hệ số giãn nở nhiệt của đơn tinh thể periclase MgO và của một loại sản phẩm từ MgO tương đối lớn như sau:

Nhiệt độ, °C	50	100	200	400	600	800	1000
Đơn tinh thể $\times 10^{-6}$	6,7	9,1	10,9	12,1	13,0	13,5	13,8
Sản phẩm, $\times 10^{-6}$	–	11,7	11,8	12,6	12,9	13,6	14,2

MgO thuộc loại dễ bốc hơi ở nhiệt độ cao. Theo L.Brewer và R.F. Porter thì áp suất hơi của MgO tăng theo nhiệt độ như sau:

2040 °K	$3,3 - 4,5 \cdot 10^{-5}$ atm
2140 °K	$14 \cdot 10^{-5}$ atm
2200 °K	$300 \cdot 10^{-5}$ atm

Theo tính chất hoá học thì MgO thuộc loại kiềm tính, nếu không nung nó dễ dàng phản ứng với nước và axit vô cơ. Ngược lại nếu nung chét ở nhiệt độ cao nó có thể bền vững trong thời gian nhất định đối với hơi ẩm, hơi axit, axit hữu cơ. MgO cũng bền vững đối với các muối trung tính ở nhiệt độ cao. Dưới 1800°C nó không tác dụng với cacbon, nhưng ở 2000°C nó tác dụng rất mạnh. Do nó có tính kiềm vì vậy nó sẽ tác dụng mạnh với oxit có tính axit ở nhiệt độ cao như Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 v.v.

Để sản xuất sản phẩm MgO tinh khiết có thể đi từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Tuy nhiên, kết khối tốt nhất cũng như tái kết tinh tốt nhất tinh thể periclase MgO là từ nguyên liệu $Mg(OH)_2$, kém nhất là từ cacbonat và clorua. Cũng cần lưu ý là nhiệt độ phân huỷ $Mg(OH)_2$ thành MgO cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ kết khối của sản phẩm. Tốt nhất là nung sơ bộ ở 800 – 1000°C. Ngoài nguồn nguyên liệu trên, bột mịn MgO cũng có thể thu được bằng cách cho oxi hoá hơi kim loại Mg ở nhiệt độ cao. Bột này có khả năng kết khối cao do độ hoạt tính cao.

Bột MgO thu được sau khi nung $Mg(OH)_2$ ở 700°C, nếu ép thành sản phẩm và nung ở 1750°C thì kích thước tinh thể periclase đạt 20 – 25 micron. Điều đó có nghĩa là kích thước tinh thể periclase tăng lên 1000 lần.

Để tăng quá trình kết khối MgO lên nữa thì một mặt phải tăng nhiệt độ, mặt khác phải dùng phụ gia kết khối. Đầu tiên phải kể đến phụ gia Li_2O cho vào dưới dạng LiF, LiCl, LiBr. Với lượng 0,5% LiCl sản phẩm từ

MgO đã kết khối tốt ở 1400°C duy trì 1 giờ đạt mật độ 3,46 g/cm³. Phụ gia tiếp theo phải kể đến TiO₂ và ZrO₂. Nếu dùng 99% MgO + 1% TiO₂, nhiệt độ nung 1500°C lưu 1 giờ đã đạt 91% mật độ lý thuyết. Nhờ có mặt Zr⁴⁺ với lượng 0,2 – 1,8% sản phẩm đã kết khối ở 1320 °C lưu 1,5 giờ đạt 98% mật độ lý thuyết.

Phương pháp sản xuất sản phẩm từ MgO tinh khiết là ép, đầm phối liệu với chất hoá dẻo hữu cơ hoặc vô cơ. Để giảm độ co có thể dùng MgO điện nóng chảy và loại nguyên liệu này dễ dàng cho ta thành phần hạt cần thiết. Cuối cùng phối liệu được trộn với 2% MgCl₂ dưới dạng dung dịch rồi ép tạo hình, nung ở 2000°C. Sản phẩm đó có mật độ cao và đạt tới 3,54 g/cm³ nghĩa là gần mật độ lý thuyết. Sản phẩm từ oxit tinh khiết với mật độ 3,40 g/cm³ sẽ có những chỉ tiêu kỹ thuật sau:

Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng

2 kg/cm ² trong chân không		2300°C
Độ bền nén khi nén ở nhiệt độ	1800°C	340 kg/cm ²
Độ bền uốn ở nhiệt độ	20 °C	910 nt
	1350 °C	445 nt
	1550 °C	200 nt
	1630 °C	95 nt

Sản phẩm từ MgO tinh khiết được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp luyện kim để nấu những kim loại tinh khiết ở nhiệt độ cao như Mo, Ni, Sn, Zn, Cu, Al... Sản phẩm này cũng dùng để xây những lò làm việc đến 2200°C trong môi trường N₂. Nó cũng được dùng để nấu thép 1% cacbon, thép dùng trong biến thế chứa 4% Si. Sản phẩm này cũng được sử dụng trong các lò cảm ứng để nấu các kim loại hay hợp kim đặc biệt. Từ đơn tinh thể MgO có thể được sử dụng trong những công nghệ đặc biệt kể cả trong công nghiệp vũ trụ.

6. Sản phẩm từ oxit canxi

Nguồn nguyên liệu để sản xuất sản phẩm từ CaO tinh khiết hoá học là các muối tinh khiết như CaCO₃, Ca(OH)₂..., chúng được nung đỏ đến nhiệt độ phân huỷ.

Oxit canxi CaO kết tinh dạng lập phương giống muối ăn NaCl. Hằng số mạng $a = 4,799 \text{ \AA}$, chỉ số chiết quang $- 1,837$, khối lượng riêng $3,35 \text{ g/cm}^3$, độ rắn theo thang Mohs bằng $4,5$, nhiệt độ nóng chảy $2570 \pm 10^\circ\text{C}$.

Nhược điểm cơ bản của CaO là dễ bị hidrat hóa ngay cả trong không khí tương đối khô. Do đó các nguyên liệu, bán thành phẩm và sản phẩm nung cuối cùng đều được bảo vệ trong thùng hay bao kín. Để ổn định CaO người ta dùng các loại phụ gia với lượng $1 - 5\%$. Các loại phụ gia đó là MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃ hoặc hỗn hợp của chúng. Tuy nhiên, trong công nghiệp, người ta hay dùng TiO₂ và ZrO₂ và khi đó sản phẩm kết khối ở 1500°C nhưng phải nung đến 1700°C hoặc hơn để đảm bảo mật độ sản phẩm cao hơn.

Công nghệ sản xuất sản phẩm này tương đối đặc biệt và không bao giờ được tiếp xúc với nước. Do đó, quá trình đập nghiền sàng phải được tiến hành trong chất lỏng hữu cơ không lẫn nước. Các chất kết dính hay huyền phù đều là chất hữu cơ như PVC, PVA, paraffin trong dung môi hữu cơ. Các phương pháp tạo hình thông thường đều có thể ứng dụng như ép nén, đổ rót huyền phù trong rọ, paraffin v.v... trong khuôn. Sau khi tạo hình sản phẩm được nung sơ bộ để loại trừ chất hữu cơ như paraffin hoặc có thể nung một lần đến nhiệt độ kết khối nếu chất kết dính không phải là paraffin. Thông thường nhiệt độ nung sản phẩm này đều trên 1700°C . Sản phẩm sau khi nung chín và làm nguội sẽ được cách ẩm ngay bằng cách bọc màng bảo vệ. Có thể dùng nhiều loại màng bảo vệ khác nhau, ví dụ có thể dùng dung dịch PVC trong tricresol phosphat phủ trên mặt sản phẩm sau đó đem sấy ở nhiệt độ 150°C .

Theo tính chất nhiệt cũng như hoá học thì sản phẩm từ CaO thuộc loại chịu lửa cao và độ bền kiềm lớn. Vì vậy, sản phẩm loại này được dùng để nấu kim loại đặc biệt là kim loại màu. Chúng có thể dùng để nấu kim loại cao lửa như Pt và các kim loại khác thuộc nhóm này. Để luyện uran tinh khiết có thể dùng nồi nấu từ CaO tinh khiết. Sản phẩm từ CaO cũng rất bền vững đối với tác dụng của phosphat nên có thể dùng lót lò quay nấu chảy quặng phosphat. Sản phẩm từ CaO với phụ gia ổn định dùng rất tốt cho zôn nung lò quay nung clinke xi măng.

7. Sản phẩm từ oxit thorium (ThO₂), oxit uranium (UO₂)

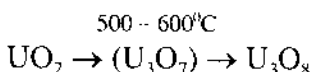
Thorium thuộc nhóm nguyên tố nặng nhất trong bảng tuần hoàn các nguyên tố của Mendeleev. Nguyên tố này chỉ chiếm 6.10⁻⁵% khối lượng vỏ trái đất. Mặc dù nó được phát hiện từ năm 1828 nhưng sau này người ta mới thấy nó có quan hệ với U²³³ và đã sử dụng thorium trong năng lượng hạt nhân. Thorium thuộc loại nguyên tố phóng xạ và phân tán trong rất nhiều khoáng khác nhau.

Uranium là nguyên tố phóng xạ và nặng như thorium. Nó được phát hiện từ năm 1789 và chiếm 2.10⁻⁶% khối lượng vỏ trái đất. Đây cũng là nguyên tố phổ biến trong thiên nhiên, khối lượng của nó còn lớn hơn Sc, Ag, Hg, J, Bi. Trong nước biển cũng chứa đến 2,3.10⁻⁶ g/lit. Uranium có 6 dạng oxit khác nhau đó là UO, UO₂, U₂O₃, U₃O₈, UO₃ và UO₄. Tuy nhiên bền vững hơn cả là UO₂, trong môi trường khí trơ nó bền vững đến 2800⁰C.

Với oxit thori chỉ có một hợp chất duy nhất là ThO₂, chúng kết tinh trong hệ lập phương với hằng số mạng 5,57– 5,60 Å, khoảng cách Th–O bằng 2,414 Å. ThO₂ là loại oxit nặng nhất, khối lượng riêng 9,3–10,05 g/cm³ đáng tin cậy hơn là 9,69 g/cm³, độ rắn bằng 7 theo thang Mohs. Nhiệt độ nóng chảy của ThO₂ là 3050 ± 50⁰C song có tài liệu lại cho là 3200 ± 50⁰C. Độ bay hơi ở nhiệt độ cao của chúng thuộc loại thấp nhất. Tại 2000 và 3000⁰C áp suất hơi tương ứng chỉ là 3.10⁻³ và 16.10⁻³ mm Hg

Sản phẩm từ ThO₂ nói chung có độ giãn nở nhiệt lớn, độ dẫn nhiệt thấp lại rất giòn nên độ bền sốc nhiệt tương đối thấp.

UO₂ có mật độ 10,95 g/cm³ (hơn ThO₂), trong khi các oxit khác của uranium có mật độ thấp hơn. Nhiệt độ nóng chảy của chúng bằng 2800 ± 100⁰C (thua ThO₂ 3200⁰C). Khi nung trong không khí UO₂ sẽ chuyển thành dạng khác:



Để sản xuất sản phẩm từ ThO₂ và UO₂ có thể áp dụng các phương pháp chung cho sản phẩm từ oxit. Tuy nhiên, do khối lượng riêng của chúng tới 9,69 g/cm³ 10,95 g/cm³ nên khó chống lắng, vì vậy phải dùng huyền phù trong PVA với oxit đã nung sơ bộ ở 1700⁰C và nghiền mịn < 5 micron. Sau khi tạo hình, sản phẩm có thể loại trừ dễ dàng PVA rồi nung đến 1800⁰C.

Tạo hình sản phẩm có thể dùng phương pháp đầm, ép trong khuôn, ép thủy tĩnh nhằm đảm bảo mặt ban đầu có mật độ cao và kết khối tốt.

Để hạ thấp nhiệt độ kết khối có thể thêm khoảng 10% mol CaO (tương đương 0,5% khối lượng) vào ThO_2 . Sau khi tạo hình sấy và nung ở nhiệt độ 1700°C lưu 1 – 2 giờ, mật độ có thể đạt 97% mật độ lý thuyết. Ngoài CaO người ta có thể dùng các phụ gia khác như CaF_2 , SrF_2 , SnO_2 , Bi_2O_3 , V_2O_5 ...

Phạm vi sử dụng của vật liệu chịu lửa ThO_2 và UO_2 rất rộng do độ chịu lửa của chúng rất cao. Vì vậy, trước hết chúng được dùng để nấu các kim loại cao lửa như Pt, Rh, Ir v.v. Đặc biệt chúng được dùng nhiều trong công nghiệp năng lượng nguyên tử như các thanh nhiên liệu hạt nhân. Việc nghiên cứu cũng như sản xuất sản phẩm từ ThO_2 và UO_2 phải tuân thủ nghiêm khắc các quy định và giám sát chặt chẽ của cơ quan có trách nhiệm.

II. VẬT LIỆU CHỊU LỬA CARBIDE, NITRIDE, BORIDE VÀ COMPOSITE

Các loại sản phẩm đi từ carbide, nitride và boride đã được phát triển rất mạnh trong thời gian gần đây. Nguyên nhân chủ yếu là do chúng có rất nhiều ưu việt và nhiều ứng dụng quan trọng trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao. Cách đây nửa thế kỷ sản phẩm này chỉ được ứng dụng trong phạm vi hẹp thì ngày nay nhiều chủng loại sản phẩm đã trở thành thương phẩm và được bán rộng rãi trên thị trường.

1. Tính chất cơ bản

Để tham khảo các tính chất của một số kim loại cũng như carbide, nitride và boride của chúng, ta có thể xem trong bảng 7. Qua bảng này chúng ta nhận thấy hầu hết đều có nhiệt độ nóng chảy rất cao. Cao nhất là các loại carbide của Ta, Nb, V, W, chỉ duy nhất carbide của Cr là có điểm nóng chảy ở 1810°C và Si_3N_4 ở 1900°C .

Các loại carbide thường có độ rắn rất cao, ví dụ SiC có độ rắn theo thang Mohs bằng 9 (kim cương bằng 10) nên chúng được sử dụng như những vật liệu mài, vật liệu chịu lửa chống mài mòn. Carbide wolfram WC có độ rắn kém hơn so với SiC nhưng modul đàn hồi (hay Young modulus) của chúng lại cao hơn. Chính vì vậy mà WC không những được dùng như những vật liệu chịu lửa cao mà còn được dùng để chế tạo các vật liệu cắt gọt, khoan và dùng trong những thiết bị công nghệ cao. Đặc biệt BN có độ rắn

gần như kim cương nên chúng có thể thay thế kim cương khi làm việc ở nhiệt độ cao với tốc độ lớn. BN dạng lục phương có cấu tạo giống như graphite nghĩa là nó cũng mềm và trơn như graphite. Chính vì vậy mà đôi khi người ta gọi nó là “graphit” trắng. Độ rắn của chúng theo thang Mohs chỉ bằng 1 – 2 nghĩa là rất mềm. BN chỉ bắt đầu bị oxi hoá ở 750°C, khi nhiệt độ đạt tới 1600°C mức độ oxi hoá tăng lên nhưng chỉ bằng 1/10 so với graphite. Vì vậy mà BN được sử dụng rộng rãi làm chất bôi trơn cho những thiết bị đặc biệt làm việc ở nhiệt độ cao và tỏ ra có nhiều ưu việt hơn hẳn so với graphite. Hợp chất Si_3N_4 có độ rắn thua kém so với SiC nhưng nó lại có một loạt tính chất khác nổi trội. Vì vậy, người ta đã sản xuất những sản phẩm từ 100% Si_3N_4 hoặc sản xuất composite Si_3N_4 -SiC như đã trình bày trong chương vật liệu chịu lửa carborun.

Bảng 7. Một số tính chất của carbide, nitride và boride

Vật liệu	Mật độ, g/cm ³	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Độ rắn Vickers GPa	Modul đàn hồi, GPa
B	2,35	2050	–	–
B ₄ C	2,52	2450	27,4 – 34,3	290 – 450
BN lục phương	2,25	3000 p.hủy	0,08–0,09	46,9 – 73,5
BN lập phương	3,48	3000	29,9 – 43,1	650
Si	2,329	1414	–	–
SiC	3,214	2545 (P.hủy)	24,5 – 28,2	475
SiC	3,211	–	–	–
Si ₃ N ₄	3,18	1900	16 – 18	260 – 300
Cr	7,20	1865	–	–
Cr ₃ C ₂	6,68	1810	10 – 18	344 – 400
Mo	10,3	2620	–	–
Mo ₂ C	9,06	2520	15,5 – 24,5	535
W	19,3	3410	–	–
WC	15,8	2870	22	620 – 720
V	6,11	1890	–	–
VC	5,65	2870	27,2	430
V ₂ C	5,75	2187	–	–
VN	6,00	2177	14,2	357
VB ₂	5,10	2100	20,9	26,1

Vật liệu	Mật độ, g/cm ³	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Độ rắn Vickers GPa	Modul đàn hồi, GPa
Nb	8,56	2468	—	—
NbC	7,79	3600	19,6	338 – 580
Nb ₂ C	7,85	3080	—	—
NbN	7,30	2400	13,3	493
NbB ₂	7,21	3050	23,2	—
Ta	16,6	2996	—	—
TaC	14,5	3950	16,7	285 – 560
Ta ₂ C	14,8	3330	—	—
TaN	14,3	3093	11,0	—
TaB ₂	12,6	3200	22,6	248

Nói chung boride rất bền vững đối với tác dụng của các axit vô cơ. Riêng CrB₂ bền vững ngay cả đối với HF. Tuy nhiên các boride lại dễ bị phân huỷ bởi kiềm và sulphat kiềm nóng chảy. Độ bền của boride đối với kiềm có thể sắp xếp theo dãy như sau: TiB₂ > ZrB₂ > NbB₂ > TaB₂ > W₂B₅.

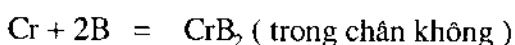
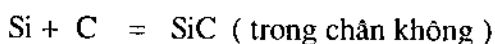
Boride khi bị oxi hoá ở nhiệt độ cao để trở thành thủy tinh chứa bor và kim loại đó. Boride cũng có khả năng phản ứng với nitơ ở nhiệt độ cao thành nitride nếu phản ứng đi đến tận cùng có thể tạo ra 2 loại nitride với boride ban đầu.

2. Phương pháp sản xuất carbide, nitride và boride

Do họ của sản phẩm này rất rộng nên ở đây chỉ trình bày phương pháp chung cho các dạng trên và mang tính chất tham khảo.

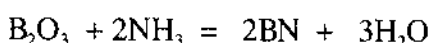
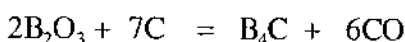
– Tác dụng trực tiếp kim loại hoặc nguyên tố với cacbon, nitơ hay bo.

Phương pháp này tương đối đơn giản như ví dụ dưới đây.

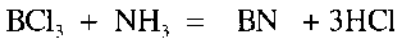
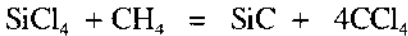


– Tác dụng giữa các hợp chất

1. Tác dụng của oxit kim loại với cacbon hoặc NH₃, ví dụ:



2. Tác dụng hợp chất của kim loại với CH_4 , NH_3 ví dụ:



Ngoài các phương pháp nêu trên còn có một số phương pháp đặc biệt khác nữa. Các phản ứng ở dạng khí, khi pha rắn tách ra khỏi khí chúng có kích thước tinh thể rất mịn và chỉ bằng 0,05 – 0,1 micron. Để cung cấp nhiệt cho những phản ứng này có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như điện năng, laser, plasma v.v. Mỗi phương pháp đều đòi hỏi chế độ và phụ gia xúc tác riêng cho từng loại sản phẩm.

3. Phương pháp kết khối sản phẩm

Sản phẩm được tạo hình với chất liên kết hữu cơ và được kết khối theo phương pháp kết khối phản ứng hoặc kết khối thông thường hay ép nhiệt. Ví dụ SiC mật độ cao có thể sản xuất từ hỗn hợp $\text{SiC} + \text{C}$ ép thành viên và nung trong môi trường hơi kim loại Si, kim loại Si sẽ tác dụng với C để trở thành SiC. Để sản xuất các sản phẩm từ carbide, nitride cũng như boride người ta cũng tiến hành tương tự.

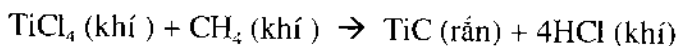
III. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO COMPOSITE

Khái niệm composite tương đối rộng và có thể hiểu đó là một vật thể có cấu tạo từ nhiều hợp chất hay vật chất hoặc tinh thể khác nhau. Trong composite trình bày ở đây là loại vật liệu được cấu thành ít nhất từ 2 trong 5 vật liệu sau: nitride – carbide – boride – oxit – kim loại.

1. Phủ carbide, nitride, boride trên kim loại

Phủ carbide, nitride hay boride trên bề mặt kim loại là phương pháp phổ biến và được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp để chế tạo các loại dụng cụ cắt gọt kim loại tốc độ cao, cánh tuốc bin v.v.. Thực tế trên bề mặt kim loại đã tạo ra một composite, chúng có những tính năng đặc biệt như độ cứng, độ chịu lửa, độ chịu ma sát, độ chống oxi hoá cao v.v. Nhờ những tính năng đó mà các chi tiết này có thể làm việc lâu dài ở nhiệt độ cao với tốc độ cao.

Cơ sở khoa học của phương pháp này là gắn lên kim loại các hạt carbide, nitride hay boride vô cùng nhỏ được tách ra từ các phản ứng dạng khí ở nhiệt độ cao (chemical vapor deposition – CVD). Ví dụ để tạo lớp hạt TiC trên bề mặt kim loại người ta dùng phản ứng sau:



Phản ứng này tiến hành ở nhiệt độ 850 – 1050°C trong môi trường H₂ dưới áp suất 100Pa đến 1 atm. Các hạt TiC tạo ra sẽ gắn chặt vào bề mặt kim loại đặt trong lò phản ứng. Toàn bộ chế độ phủ được điều khiển theo chương trình tùy theo loại sản phẩm.

Ngoài phương pháp CVD ở trên người ta còn dùng phương pháp gắn lý học trong khí PVD (physical vapor deposition). Theo phương pháp này các hạt carbide, nitride hay boride được tạo thành do bay hơi ở nhiệt độ cao trong môi trường chân thiết hoặc trong plasma hoặc trong dòng khí cháy (C₂H₂ + O₂) với N₂ hoặc trong môi trường chân thiết có kiểm soát chặt chẽ. Thực tế đây là vấn đề công nghệ cao và đòi hỏi nhiều vấn đề kỹ thuật phức tạp trong quy trình sản xuất các vật liệu này.

2. Phương pháp chế tạo composite gốm – kim loại (CERMET)

Gốm có những tính chất cao như độ cứng, độ chịu lửa, độ chống bào mòn và độ bền hoá học. Tuy nhiên, gốm lại có nhược điểm lớn là giòn dễ vỡ, độ dẫn điện dẫn nhiệt kém, cường độ uốn xoắn kém. Ngược lại kim loại rất dẻo dai, chịu uốn xoắn tốt, độ dẫn nhiệt dẫn điện cao. Chính vì vậy, người ta đã sản xuất composite giữa gốm và kim loại và được gọi là gốm kim hay CERMET. Gốm ở đây cần phải hiểu là các oxit, carbide, nitride hay boride có độ chịu lửa và độ cứng cao. Kim loại hay dùng như W, Mo, Cr, Ni, V, Ti, Zr, Ta, Nb, tùy thuộc vào mục đích sử dụng mà lựa chọn loại tương ứng. Gốm – kim là loại vật liệu mới, chúng có những tính chất kết hợp các ưu việt của gốm và kim loại. Vì vậy, chúng sẽ tốt hơn nhiều nếu so sánh với gốm hay kim loại riêng rẽ.

Một vấn đề rất quan trọng khi chế tạo composite gốm kim là khả năng thấm ướt kém của kim loại đối với oxit, do đó cần tìm cách cải thiện khả năng liên kết trên cơ sở oxit – kim loại. Để thực hiện nhiệm vụ đó người ta phải tìm ra loại phụ gia tương ứng để tạo lớp trung gian, lớp trung gian này liên kết tốt với oxit và kim loại. Ví dụ, gốm kim hệ MgO – Ni phải cho thêm phụ gia TiN. Tương tự như vậy gốm kim hệ Al₂O₃ – Cr người ta dùng thêm Mo hoặc hệ Al₂O₃ – Ni người ta cho thêm một ít Ti.

Carbide thấm ướt tốt các kim loại khó nóng chảy, trong đó Ni, Co và Fe có khả năng hoà tan carbide. Kim loại Cr, Ti, Mo, Nb, Zr có khả năng hoà tan một phần carbide để tạo thành lớp trung gian. Ví dụ, TiC thấm ướt

bằng Ni, Si, Zr chúng sẽ tạo thành một lớp SiC, ZrC trung gian và một dãy dung dịch rắn từ TiC đến TiC₃. Nhờ vậy mà kim loại thấm ướt tốt TiC.

Để sản xuất composite gồm kim từ oxit, carbide, nitride, boride với kim loại, người ta phải dùng hỗn hợp bột mịn của gốm với kim loại cùng các phụ gia cần thiết. Hỗn hợp này được trộn đều trong dung môi hữu cơ để tránh bị oxi hoá. Chất kết dính để tạo hình là PVA, ethylen glycol, paraffin với lượng 0,25 – 3%. Có thể áp dụng các phương pháp tạo hình khác nhau như ép trong khuôn, ép đẳng tĩnh, đúc rót, đùn ép. Tiếp theo là phải nung sơ bộ ở 550⁰C để loại trừ chất liên kết rồi tiếp tục nung đến nhiệt độ cuối cùng ở 1700 – 1800⁰C lưu 2 – 3 giờ trong môi trường chân không hoặc khí trơ như Ar, He hoặc H₂. Mỗi nước đều có công nghệ riêng cũng như những bí quyết riêng, vì chất lượng sản phẩm là một hàm số của nhiều thông số công nghệ.

3. Phương pháp chế tạo composite carbide – nitride – boride

Đây là loại composite chứa 2 trong 3 hợp chất carbide, nitride và boride. Để tạo ra composite này người ta thực hiện tách đồng thời các hợp chất trên trong dòng khí hoặc trong môi trường khí ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên có thể dùng phương pháp trộn đều một loại carbide với kim loại, sau đó nén ép thành hình rồi tiến hành nitride hoá. Ví dụ điển hình là SiC + Si, hỗn hợp sau khi tạo hình sẽ được nitride hoá trong môi trường N₂.

Với phương pháp này người ta cũng có thể tạo ra một loạt sản phẩm trong hệ với những nitride hay boride khác nhau khi có mặt một carbide khác. Composite dạng này tương đối phổ biến trong công nghiệp và có nhiều ứng dụng trong thực tế vì vậy sẽ có nhiều sản phẩm dạng này đã trở thành sản phẩm thương mại.

4. Sử dụng

Phạm vi sử dụng các sản phẩm carbide, nitride, boride cũng như các loại composite này rất rộng từ những ngành công nghệ thông dụng đến công nghệ cao. Chúng ta có thể nêu lên một số ứng dụng quan trọng của chúng trong một số phạm vi như lò công nghiệp, cơ khí, chế tạo máy, hoá học, điện tử, hàng không vũ trụ, năng lượng hạt nhân v.v. Trong mỗi ngành mỗi chi tiết cụ thể đều có những yêu cầu riêng rất đặc biệt, vì vậy người sản xuất cũng phải nghiên cứu phương pháp công nghệ cho phù hợp. Một ví dụ điển hình là bông sợi từ oxit, carbide, nitride, boride đã được sản xuất với những công nghệ đặc biệt.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Độ chịu lửa (°C) tương ứng với côn ISO, SEGER, ORTON và H.P.C

Theo TCVN 6530 – 4: 1999 và ISO 1146: 1988 (E)

Nhiệt độ °C	Côn Seger	Côn H.P.C	Nhiệt độ °C	Côn ISO	Côn Seger	Côn Orton	Côn H.P.C	Nhiệt độ °C	Côn ISO	Côn Seger	Côn Orton	Côn H.P.C
605	022	022	1315		9	–	11	1665			30	30
650	021	021	1330		10	–	–	1680	168	30	31	
675	020	020	1340		–	12	–	1690				31
695	019	019	1350		11	13	12					
715	018	018						1700	170	31	311/2	
735	017	017	1375		12	–	13	1710		32		32
760	016	016	1395		13	14	–					
785	015a	015a						1720	172	321/2	321/2	
815	014a	014a	1410		14	–	14					
835	–	013a										
845	013a	–	1430		–	15	15	1730		33	–	33
855	–	012a										
880	–	011a										
890	012a	–	1440		15	–	–	1740	174	331/2	33	–
			1460		–	–	16					
900	011a	010a	1470		16	–	–					
			1480		–	–	17	1750				34
925	010a	09a	1490		–	16	–	1760	176	34	34	–
940	09a	08a	1500	150	17	–	18					
								1770				35
965	08a	07a	1510	–	–	17	–	1780	178	35		
975	07a	06a	1520	152	18	18	19	1785		35	35	36
								1800	180	36	36	
995	06a	05a	1530	–	–	–	20					
1010	05a	–	1540	154	19	19	–					
1020	–	04a										
1040	–	03a										
1055	04a	02a						1820			37	37
1070	03a	–	1560	156	20	20	–	1830		37		37
1080	–	01a										
1100	02a	1a						1835			38	
								1850				38
1125	01a	2a	1580	158	26	–	26	1860		38	39	
1145	1a	3a	1600	160	27	–	–					
1165	2a	4a	1605	–	–	23	27	1880		39	40	39
1185	3a	5a	1620	162	271/2	26	–					
1200	–	6a										
1220	4a	–						1900		40		
			1630	–	–	–	28	1920				40
1230	5a	7	1640	164	28	27	–	1940		41		
1250	–	8						1960				41
1260	6a	–	1645	–	–	28	29	1970			41	
1270	7	–						1980		42		
1280	–	9						2000				42
1290	8	10	1660	166	29	29	–	2015			42	
			16									

Phụ lục 2. Công thức của côn seger và màu sắc trong lửa

Số của côn	Thành phần	Nhiệt độ °C và màu sắc trong lò
022	$\left. \begin{array}{l} 0,50 \text{ PbO} \\ 0,50 \text{ Na}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2,00 \text{ SiO}_2 \\ 1,00 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	600°C bắt đầu có màu
020	$\left. \begin{array}{l} 0,50 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,25 \text{ CaO} \\ 0,25 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0,04 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 1,02 \text{ SiO}_2 \\ 1,00 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	670°C bắt đầu có màu
016	$\left. \begin{array}{l} 0,50 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,25 \text{ CaO} \\ 0,25 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0,31 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 1,61 \text{ SiO}_2 \\ 1,00 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	790 °C đỏ sẫm
011a	$\left. \begin{array}{l} 0,349 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,340 \text{ CaO} \\ 0,311 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0,40 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 2,38 \text{ SiO}_2 \\ 0,68 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	880°C đỏ anh đào
06a	$\left. \begin{array}{l} 0,085 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,228 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,429 \text{ CaO} \\ 0,258 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0,55 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 3,478 \text{ SiO}_2 \\ 0,468 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	980°C đỏ anh đào sáng
01a	$\left. \begin{array}{l} 0,174 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,134 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,541 \text{ CaO} \end{array} \right\} 0,62 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 4,93 \text{ SiO}_2 \\ 0,27 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	1080 °C đỏ da cam thẫm
5a	$\left. \begin{array}{l} 0,296 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,030 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0,670 \text{ CaO} \\ 0,026 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0,68 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 6,59 \text{ SiO}_2 \\ 0,05 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$	1180 °C đỏ da cam sáng
7	$\left. \begin{array}{l} 0,30 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,70 \text{ CaO} \end{array} \right\} 0,70 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 7,0 \text{ SiO}_2 \end{array}$	1230°C lửa vàng
9	$\left. \begin{array}{l} 0,30 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,70 \text{ CaO} \end{array} \right\} 0,90 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 9,00 \text{ SiO}_2 \end{array}$	1280°C vàng nhạt sáng trắng
13	$\left. \begin{array}{l} 0,30 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,70 \text{ CaO} \end{array} \right\} 1,60 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 16,00 \text{ SiO}_2 \end{array}$	1380 °C trắng sáng
17	$\left. \begin{array}{l} 0,30 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,70 \text{ CaO} \end{array} \right\} 2,70 \text{ Al}_2\text{O}_3 \begin{array}{l} 27,00 \text{ SiO}_2 \end{array}$	1480°C trắng sáng hơi phớt xanh

Phụ lục 3. Nhiệt độ gục của côn (dạng tiêu chuẩn)

Côn phần mười (Decimal theo kiểu ISO)

Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h
60	600	86	860	112	1120	138	1380
62	620	88	880	114	1140	140	1400
64	640	90	900	116	1160	142	1420
66	660	92	920	118	1180	144	1440
68	680	94	940	120	1200	146	1460
70	700	96	960	122	1220	148	1480
72	720	98	980	124	1240	150	1500
74	740	100	1000	126	1260	152	1520
76	760	102	1020	128	1280	154	1540
78	780	104	1040	130	1300	156	1560
80	800	106	1060	132	1320		
82	820	108	1080	134	1340		
84	840	110	1100	136	1360		

Côn Rhône Poulenc

Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 300 °C/h
022	600	011 a	880	1 a	1100	12	1350
021	650	010 a	900	2 a	1120	13	1380
020	670	09 a	920	3 a	1140	14	1410
019	690	08 a	940	4 a	1160	15	1435
018	710	07 a	960	5 a	1180	16	1460
017	730	06 a	980	6 a	1200	17	1480
016	750	05 a	1000	7	1230	18	1500
015 a	790	04 a	1020	8	1250	19	1520
014 a	815	03 a	1040	9	1280	20	1530
013 a	835	02 a	1060	10	1300		
012 a	855	01 a	1080	11	1320		

Tiếp phụ lục 3

Côn Orton

Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt		Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt		Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt	
	150°C/h	20 °C/ h		150°C/h	20°C/h		150°C/h	20°C/h
022	605	585	08	950	945	7	1250	1210
021	615	595	07	990	975	8	1260	1225
020	630	625	06	1015	1005	9	1285	1250
019	660	630	05	1040	1030	10	1305	1260
018	720	670	04	1060	1050	11	1325	1285
017	770	720	03	1115	1080	12	1335	1310
016	795	735	02	1125	1095	13	1350	1350
015	805	770	01	1145	1110	14	1400	1390
014	830	795	1	1160	1125	15	1435	1410
013	860	825	2	1165	1135	16	1465	1450
012	875	840	3	1170	1145	17	1475	1465
011	885	875	4	1190	1165	18	1490	1485
010	900	890	5	1205	1180	19	1520	1515
09	930	930	6	1230	1190	20	1530	1520

Côn HARRISSON

Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4 °C/ phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4 °C/ phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4 °C/ phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4 °C/ phút
022	600	011	880	1	1100	12	1350
021	650	010	900	2	1120	13	1380
020	670	09	920	3	1140	14	1410
019	690	08	940	4	1160	15	1435
018	710	07	960	5	1180	16	1460
017	730	06	980	6	1200	17	1480
016	750	05	1000	7	1230	18	1500
015	790	04	1020	8	1250	19	1520
014	815	03	1040	9	1280	20	1530
013	835	02	1060	10	1300		
012	855	01	1080	11	1320		

* Còn có côn 07a nằm giữa côn số 07 và 06

** Còn có côn 6a nằm giữa côn số 6 và 7

*** Còn có côn nằm giữa côn số 8 và 9

Tiếp phụ lục 3

Nhiệt độ gục của côn đo nhiệt độ có kích thước nhỏ

CÔN PHẦN MƯỜI							
Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *
158	1577	167	1666	175	1746	188	1875
161	1607	169	1686	177	1765	192	1914
163	1627	171	1706	182	1815	196	1954
165	1647	173	1726	185	1845	200	1994
CÔN RHÔNE POULENC							
Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt *
26	1577	31	1686	35	1765	39	1875
27	1697	32	1706	36	1785	40	1914
28	1627	33	1726	37	1820	41	1954
29	1647	34	1746	38	1845	42	1994
30	1666						
CÔN ORTON							
Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 100°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 100°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 100°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 100°C/phút
23	1580	30	1650	34	1760	39	1865
26	1595	31	1680	35	1785	40	1885
27	1605	32	1700	36	1810	41	1970
28	1615	32 $\frac{1}{2}$	1725	37	1820	42	2015
29	1640	33	1745	38	1835		
CÔN HARRISSON							
Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4°C/phút	Số của côn	Tốc độ nâng nhiệt 4°C/phút
26	1580	31	1690	35	1770	39	1880
27	1610	32	1710	36	1790	40	1920
28	1630	33	1730	37	1825	41	1960
29	1650	34	1750	38	1850	42	2000
30	1670						

* Đối với các côn phần mười và côn Rhône-Poulenc kích thước nhỏ, nhiệt độ gục của côn số 26 (1577) đạt được sau một giờ. Tốc độ nâng nhiệt từ 180 đến 300°C/h, khoảng cách gục của 2 côn tương ứng từ 4 đến 7 phút.

Phụ lục 4. Chuyển đổi nhiệt độ °C sang nhiệt độ °F và ngược lại

Chuyển đổi			Chuyển đổi		
Thành độ °C	←°F °C→	Thành độ °F	Thành độ°C	←°F °C→	Thành độ°F
-17,7	0	32	315,6	600	1112
- 12,22	10	50	326,7	620	1148
- 6,67	20	68	337,8	640	1184
- 1,11	30	86	348,9	660	1220
0,00	32	90	360,0	680	1256
4,44	40	104	371,1	700	1292
10,00	50	122	398,9	750	1382
15,56	60	140	426,7	800	1472
21,11	70	158	454,4	850	1562
26,67	80	176	482,2	900	1652
32,22	90	194	510,0	950	1742
37,78	100	212	537,9	1000	1832
43,33	110	230	565,6	1050	1922
48,89	120	248	593,3	1100	2012
54,44	130	266	621,1	1150	2102
60,00	140	284	648,9	1200	2192
65,56	150	302	676,7	1250	2282
71,11	160	320	704,4	1300	2372
76,67	170	338	732,2	1350	2462
82,22	180	356	760,0	1400	2552
87,78	190	374	787,8	1450	2642
93,33	200	392	815,6	1500	2732
98,89	210	410	843,3	1550	2822
100,0	212	414	871,1	1600	2912
104,4	220	428	898,9	1650	3002
110,0	230	446	826,7	1700	3092
115,6	240	464	954,4	1750	3182
121,1	250	482	982,2	1800	3272
126,7	260	500	1010	1850	3362
132,2	270	518	1038	1900	3452
137,8	280	536	1066	1950	3542
143,3	290	554	1093	2000	3632
148,9	300	572	1121	2050	3722
154,4	310	590	1149	2100	3812
160,0	320	608	1177	2150	3902
165,6	330	626	1204	2200	3992
171,1	340	644	1232	2250	4082
176,7	350	662	1260	2300	4172
182,2	360	680	1288	2350	4262
187,8	370	698	1316	2400	4352
193,3	380	716	1343	2450	4442
198,9	390	734	1371	2500	4532
204,4	400	752	1427	2600	4712
215,6	420	788	1482	2700	4892
226,7	440	824	1538	2800	5072
237,8	460	860	1593	2900	5252
248,9	480	896	1649	3000	5432
260,0	500	932	1704	3100	5612
271,1	520	968	1760	3200	5792
282,2	540	1004	1816	3300	5972
293,3	560	1040	1871	3400	6152
304,4	580	1076	1927	3500	6332
			1982	3600	6512

Phụ lục 5. Chuyển đổi hệ đơn vị hệ Anh Mỹ sang đơn vị hệ mét

<i>Hệ mét sang hệ Anh Mỹ</i>	<i>Hệ Anh Mỹ sang hệ mét</i>
<p>Chiều dài</p> <p>1 mm = 0,10 cm = 0,039 in = 0,003281 ft</p> <p>1 m = 1000 mm = 39,37 ft = 3,281 ft</p> <p>1 km = 0,6214 mile (dặm)</p>	<p>1 in = 25,4 mm = 2,54 cm = 0,0254 m</p> <p>1 ft = 304,8 mm = 0,3048 m</p> <p>1 mile = 5280 ft</p> <p>1 micron = 1 μ = 10^{-6} m</p> <p>1 Angstrom = 1 Å = 10^{-10} m</p>
<p>Diện tích</p> <p>1 mm² = 0,00155 in² = 0,00001076 ft²</p> <p>1 cm² = 0,155 in² = 0,001076 ft²</p> <p>1 m² = 1550 in² = 10,76 ft²</p>	<p>1 in² = 645,2 mm² = 6,452 cm²</p> <p>1 ft² = 92 903 mm² = 0,0929 m²</p>
<p>Thể tích</p> <p>1 cm³ (cc) = 0,0610 in³</p> <p>1 l (dm³) = 61,02 in³ = 0,03531 ft³</p> <p style="padding-left: 20px;">= 0,2642 US gal (galông Mỹ)</p> <p>1 m³ = 61 020 in³ = 35,31 ft³</p> <p style="padding-left: 20px;">= 264,2 US gal = 220,0 Br gal (Anh)</p>	<p>1 in³ = 16,39 cm³ = 0,01639 l</p> <p>1 ft³ = 1728 in³ = 7,481 US gal</p> <p style="padding-left: 20px;">= 6,229 Br gal = 28 320 cm³</p> <p>1 US gal = 3,785 l = 0,8327 Br gal</p> <p style="padding-left: 20px;">= 231,0 in³ = 0,1337 ft³ = 1/42 Barrel(dầu)</p> <p>1 Br gal = 4,546 l = 1,201 US gal</p>
<p>Khối lượng</p> <p>1 g = 0,03527 oz kl (khối lượng)</p> <p>1 kg kl = 1000 g kl = 35,27 oz kl</p> <p style="padding-left: 20px;">= 2,205 lb kl</p> <p>1 kg lực = 1000 g lực = 9,807 N</p> <p>1 Tấn (metric ton) = 1000 kg = 2205 lb</p>	<p>1 oz kl = 28,35 g = 0,02835 kg</p> <p>1 lb kl = 453,6 g = 0,4536 kg</p> <p>1 lb lực = 0,4356 kg lực = 4,448 N</p> <p>1 short ton = 2000 lb = 907,2 kg</p> <p>1 long ton = 2240 lb = 1015,9 kg</p>
<p>Áp suất</p> <p>1 N/m² = 1,0 Pa = 0,001 kPa</p> <p>1 mm H₂O = 0,0098 kPa</p> <p>1 mm Hg = 0,1333 kPa = 13,60 mm H₂O</p> <p>1 kg/cm² = 98,07 kPa = 10 000 mm H₂O</p> <p style="padding-left: 20px;">= 394,1 in. H₂O = 735,6 mm Hg</p> <p style="padding-left: 20px;">= 28,96 in.Hg = 0,9807 bar</p> <p>1 bar = 100,0 kPa = 1,020 kg/cm²</p> <p style="padding-left: 20px;">= 10 200 mmH₂O = 29,53 in.Hg</p> <p style="padding-left: 20px;">= 100 000 N/m²</p>	<p>1 in.H₂O = 0,2488 kPa = 25,40 mmH₂O</p> <p style="padding-left: 20px;">= 1,866 mm Hg = 0,00254 kg/cm²</p> <p>1 in.Hg = 3,386 kPa = 25,40 mm Hg</p> <p style="padding-left: 20px;">= 345,3 mm H₂O = 25,4 torr</p> <p>1 lb/in² = 6,895 kPa = 6895 N/m²</p> <p style="padding-left: 20px;">= 703,1 mm H₂O = 51,72 mm Hg</p> <p style="padding-left: 20px;">= 0,0703 kg/cm² = 16,00 oz/in²</p> <p style="padding-left: 20px;">= 0,06897 bar</p>

Tiếp phụ lục 5

<i>Hệ mét sang hệ Anh Mỹ</i>	<i>Hệ Anh Mỹ sang hệ mét</i>
Mật độ $1 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3 = 0,03613 \text{ lb/in}^3$ $= 1 \text{ kg/l} = 62,43 \text{ lb/ft}^3 = 8,345 \text{ lb/US gal}$	$1 \text{ lb/in}^3 = 27,68 \text{ g/cm}^3 = 27 \text{ 680 kg/m}^3$ $1 \text{ lb/ft}^3 = 0,0160 \text{ g/cm}^3 = 16,02 \text{ kg/m}^3$ $= 0,0160 \text{ kg/l}$
Nhiệt $1 \text{ kcal} = 3,968 \text{ Btu} = 4186 \text{ J}$ $= 0,004186 \text{ MJ}$ $1 \text{ J} = 1 \text{ N.m} = 1 \text{ W.s} = 0,239 \text{ cal}$ $= 0,000948 \text{ Btu}$	$3413 \text{ Btu} = 1 \text{ kWh}$ $1 \text{ Btu} = 0,2929 \text{ Wh} = 0,252 \text{ kcal}$ $= 1055 \text{ J} = 0,001 \text{ 055 MJ}$
Hàm nhiệt, Nhiệt dung (tỷ nhiệt) $1 \text{ cal/g} = 1,80 \text{ Btu/lb} = 4187 \text{ J/kg}$ $1 \text{ cal/cm}^3 = 112,4 \text{ Btu/ft}^3$ $1 \text{ kcal/m}^3 = 0,1124 \text{ Btu/ft}^3 = 4187 \text{ J/m}^3$ $1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} = 1 \text{ Btu/lb}^{\circ}\text{F} = 4187 \text{ J/kg}^{\circ}\text{K}$	$1 \text{ Btu/lb} = 0,5556 \text{ cal/g} = 2326 \text{ J/kg}$ $1 \text{ Btu/ft}^3 = 8,899 \text{ kcal/cm}^3$ $= 0,0373 \text{ MJ/m}^3$ $1 \text{ Btu/lb}^{\circ}\text{C} = 1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} = 4187 \text{ J/kg}^{\circ}\text{K}$
Độ dẫn nhiệt $1 \text{ W/m}^{\circ}\text{K} = 0,5778 \text{ Btu/ft.h}^{\circ}\text{F}$ $= 6,934 \text{ Btu.in/ft}^2 \text{ h}^{\circ}\text{F}$ $1 \text{ cal/cm.s}^{\circ}\text{C} = 241,9 \text{ Btu/ft}^2 \text{ h}^{\circ}\text{F}$ $= 2903 \text{ Btu.in/ft}^2 \text{ h}^{\circ}\text{F}$ $= 418,7 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$	$1 \text{ Btu/ft.h}^{\circ}\text{F} = 1,730 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ $= 1,488 \text{ kcal/m.h}^{\circ}\text{K}$ $1 \text{ Btu.in/ft}^2 \text{ h}^{\circ}\text{F} = 0,1442 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ $= 0,0003445 \text{ cal/cm.s}^{\circ}\text{C}$
Tốc độ $1 \text{ cm/s} = 0,3937 \text{ in/sec} = 0,03281 \text{ ft/sec}$ $1 \text{ m/s} = 39,37 \text{ in/sec} = 3,281 \text{ ft/sec}$ $= 3600 \text{ km/h} = 196,9 \text{ ft/min}$	$1 \text{ in/sec} = 25,4 \text{ mm/s}$ $1 \text{ ft/sec} = 304,8 \text{ mm/s}$ $1 \text{ ft/min} = 5,08 \text{ mm/s} = 0,0183 \text{ km/h}$

$1 \text{ \AA} = \text{angstrom} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10 \text{ nm}$ $1 \text{ in} = \text{inch} = 2,54 \text{ cm}$

$1 \text{ m} = 10^{10} \text{ \AA} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 3,28 \text{ ft}$ $1 \text{ ft} = \text{foot} = 0,3048 \text{ m}$

Phụ lục 6. Tên gọi và ký hiệu của bội số

Bội số	Tên gọi	Ký hiệu	Ví dụ	Bội số	Tên gọi	Ký hiệu	Ví dụ
10^{18}	Exa	E		10^{-3}	Milli	m	mm, mA, mV
10^{15}	Peta	P		10^{-6}	Micro	μ	μ m micromet
10^{12}	Tera	T		10^{-9}	Nano	n	nm nanomet
10^9	Giga	G		10^{-12}	Pico	p	pm picomet
10^6	Mega	M	MJ, MPa	10^{-15}	Femto	f	fm femtomet
10^3	Kilo	k	kcal, kW, km	10^{-18}	Atto	a	am attomet
10^{-2}	Centi	c	cm, cm ³				

Phụ lục 7. Kích thước sàng Mỹ và Tyler theo Mesh và mm

N ^o Tyler	N ^o U.S	Kích thước sàng		N ^o Tyler	N ^o U.S	Kích thước sàng	
		mm	in			mm	in
—	1/2in	12,70	0,500	32	35	0,500	0,0195
—	3/8in	9,52	0,375	35	40	0,420	0,0164
—	3	6,35	0,250	42	45	0,350	0,0136
4	4	4,76	0,185	48	50	0,297	0,0116
5	5	4,00	0,156	60	60	0,250	0,0097
6	6	3,36	0,131	65	70	0,210	0,0082
7	7	2,83	0,110	80	80	0,177	0,0069
8	8	2,38	0,093	100	100	0,149	0,0058
9	10	2,00	0,078	115	120	0,125	0,0049
10	12	1,68	0,065	150	140	0,105	0,0041
12	14	1,41	0,055	170	170	0,088	0,0035
14	16	1,19	0,046	200	200	0,074	0,0029
16	18	1,00	0,039	250	230	0,062	0,0024
20	20	0,84	0,0328	270	270	0,053	0,0021
24	25	0,71	0,0276	325	325	0,044	0,0017
28	30	0,59	0,0232	400	400	0,037	0,0015

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đăng Hùng. *Kỹ thuật sản xuất vật liệu chịu lửa*, NXB Giáo dục 1966.
2. Nguyễn Đăng Hùng, Đào Xuân Phái, Trần Thị Doan. *Kỹ thuật hoá học vật liệu chịu lửa*, Đại học Bách khoa Hà Nội 1978.
3. Michel W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. McGraw – Hill international Edition 2000.
4. *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
5. Nhiều tác giả, *Matériaux composites pour applications a hautes températures*, AMAC & CODEMAC, Bordeaux 1990.
6. N.M.Bobkova, *Physicheskaya khimiya silicátov*, Vursaiya skola, Minsk 1977.
7. I.S. Kainárkiy, E.V. Degtjareva, *Osnovnure ogneuporur*, Metallurgiya, Moskva 1974.
8. R.A. Popilskiy, F.V. Kpnnarasov, *Pressovanie keramiseskic porosov*, Metallúrgiya, Moskva 1968.
9. A.K. Karklit, A.I. Larin,... *Proizvodstvo ogneuporov pofusukhim sposobom*, Metallurgiya Moskva 1972.
10. J.P.Sutton, S.W. Thrower, *Moderne refractory practice*, Harbison –Walker Refractories, Pittsburg fifth edition.
11. P.P. Budnikov, L.B. Khorosavin, *Ogneupornure betonur na fosfatnure sviazkac*, Metallurgiya, Moskva 1971.
12. K. Konopisky, *Les matériaux de construction réfractaires*, SESTA, Paris 1961.
13. VL. Satava, *Uvod do fyzikální chemie silicátu*, SNTL, Praha 1965.
14. G.V. Samsonov, *Nitridur*, Naukova Dumka, Kiev 1969.
15. I.S. Kainarskii, E.V. Degtiyareva, *Karborundovure ogneuporur*, Metallurgizdat, Kharkov 1963.
16. Eiji Horie, *Ceramic fibre insulation, theory and pratice*, The energy conservation center, Tokyo 1991.
17. P.P. Budnikov, V.L. Balkevic, *Khimiseskaiya tehnologiya keramiki i ogneuporov*, Izdatelstvo literaturur po stroitelstvu, Moskva 1972.

18. C.A. Jouenne, *Traité de céramique et matériaux minéraux*, SEPTINA, Paris 1984.
19. Hugh O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Noyes Publication, New Jersey, USA 1996.
20. V. Detjareva, I.S. Kainarskii, *Magnesiaino– Silicatnue i spinelnue ogneporur*, Metallurgia, Moskva 1977.
21. Allen M. Alper, *High temperature oxides*, Part IV, Academic Press, New York and London 1971.
22. Zhong Xiangchong, *Refractories research by Zhong Xiangchong*, Hongkong Press 2001.
23. iU. L. Krasulina, *Poristaja kosntrukcionaja keramika*, Metallurgija, Moskva 1980.
24. Hans – Jurgen Klischat, Peter Bartha, *Further development of magnesia–spinel bricks with their own specific properties for lining the transition and sintering zones of rotary cement kilns*, Refratechnik Report No. 37.
25. U.V. Bongers, J. Stradmann, *Dolomite, the successful approach for the burning zone of the cement rotary kiln*, 3rd BISCC, Beijing China, Oct 1993.
26. Nguyễn Đình Nghị, *Nghiên cứu sản xuất bê tông chịu lửa cao cấp cho công nghiệp xi măng*, Báo cáo đề tài nhà nước Viện VLXD 1998.
27. U.Bonger, J. Hartenstein. R. Prange, J. Stradtmann, *Amélioration de la résistance aux chocs thermiques des briques basiques par le bioxide de zirconium*, Ciments Béton Plâtre Chaux No 3/1994.
28. U.V. Bongers, J. Hartenstein, R. Prange, J. Stradtmann, *Improvement of thermal shocks resistance of basic fired bricks for the cement rotary kiln by zircon dioxide*, Report 4/94E, VDZ– Kongress 93, Dusseldorf Germany 1993.
29. U.V. Bongers, J. Hartenstein, R. Prange, J. Stradtmann, *Basic refractories for the cement kiln*, Report 2/94E, 11th " Industrial minerals" International Congress Berlin Germany 1994.
30. U.V. Bongers, J. Hartenstein, R. Prange, J. Stradtmann, *Elastic fantastic– High thermal– elasticity basic refractories for the cement kiln*, Cement Review 4/1995
31. Tạ Ngọc Dũng, *Luận án Tiến sĩ*, Đại học Bách Khoa Hà nội, 1998.
32. Jon G.P. Binner, *Advanced ceramic processing and technology*, Noyes Publication, New Jersey USA 1990.
33. Stephen C. Carniglia, Gordon L. Barna, *Handbook of industrial refractories technology*, Noyes Publication, New Jersey USA 1992.

34. S. Ramarathan, *Liquid phase sintering of Yttria- Stabilised zirconia*, Interceram No 4, 1994.
35. M.P. Albano, *Mechanical strength of Si_3N_4 – Bonded SiC refractories*, Interceram No 3, 1994.
36. S. Yuan, *Self – Flowing castables with ultra – low cement content*, Interceram No 4, 1996
37. C. Taffin, J. Poirier, *The behaviour of metal additives in MgO –C and Al_2O_3 – C refractories*, Interceram No 5, 1994.

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHỊU LỬA

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Số 1 – Đại Cồ Việt – Hà Nội

ĐT: 04. 8684569; Fax: 04. 8684570

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: LÊ CỘNG HOÀ

Tổng biên tập: TỐNG ĐÌNH QUỲ

Biên tập: NGUYỄN THỊ LIỄU

VŨ THU THỦY

Chế bản và trình bày bìa: TRẦN THỊ PHƯƠNG

In 1.000 cuốn khổ 16 x 24 cm tại Trung tâm in tranh tuyên truyền cổ động.
Giấy phép xuất bản số: 272-2006/CXB/04-28/BKHN cấp ngày 17/04/06.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2006.

