

Ảnh hưởng của quá trình gia công nhiệt tới sự hình thành cấu trúc vật liệu chịu lửa xốp α -Al₂O₃ từ Al(OH)₃

Influence of Heat Treatment on the Formation of α -Al₂O₃ Porous Refractory Material from Al(OH)₃

Vũ Hoàng Tùng^{1*}, Mai Văn Dương²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Viện nghiên cứu sành sứ thủy tinh công nghiệp

Đến Tòa soạn: 13-6-2017; chấp nhận đăng: 25-01-2018

Tóm tắt

Vật liệu chịu lửa xốp cao nhôm là một trong những loại vật liệu được ứng dụng làm việc ở nhiệt độ cao (lên tới 1700°C). Nghiên cứu này sử dụng hydroxit nhôm vừa là nguyên liệu cung cấp Al₂O₃ vừa là tác nhân tạo xốp. Khi gia công nhiệt, nước trong cấu trúc hydroxit nhôm sẽ phân huỷ để lại lỗ xốp, đồng thời chuyển đổi từ hydroxit nhôm thành tập hợp cấu trúc tinh thể α -Al₂O₃. Trong nghiên cứu này sử dụng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, DTA, DTG để phân tích đặc tính của nguyên liệu đầu. Các phương pháp, nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM), và một số phương pháp phi tiêu chuẩn dùng để phân tích các tính chất và cấu trúc của vật liệu thu được ở các chế độ gia công nhiệt khác nhau, nhằm làm rõ ảnh hưởng của chế độ gia công nhiệt đến hình thái cấu trúc của tập hợp tinh thể α -Al₂O₃ và một số tính chất cơ lý của vật liệu.

Từ khóa: Gia công nhiệt, Al(OH)₃, α -Al₂O₃, vật liệu chịu lửa xốp.

Abstract

High alumina porous refractory material is one of the materials used in high temperature applications (up to 1700°C). This study uses both aluminum hydroxide as a feedstock for Al₂O₃ and as a foam agent. When heat treatment, the water in the aluminum hydroxide structure decomposes leaving the porous hole and converting from aluminum hydroxide to the α -Al₂O₃ crystalline structure. In this study, the use of differential thermal analysis, DTA, DTG to analyze the characteristics of the raw materials. Methods, X-ray diffraction (XRD), photographic scanning electron microscopy (SEM), and some non-standard methods used to analyze the physical properties and structure of materials obtained in the different thermal processing conditions are used to clarify the effect of heat treatment on the structural form of the α -Al₂O₃ crystalline aggregate and some physical properties of the material.

Keywords: Heat treatment, Al(OH)₃, α -Al₂O₃, porous refractory.

1. Mở đầu

Vật liệu oxit nhôm xốp là loại vật liệu chịu lửa xốp có thành phần chính là oxit nhôm (Al₂O₃) – tồn tại ở dạng anpha oxit nhôm (α -Al₂O₃).

Trên thực tế, phương pháp sản xuất vật liệu chứa α -Al₂O₃ rất đặc phổ biến và dễ thực hiện hơn rất nhiều so với vật liệu chứa α -Al₂O₃ có độ xốp cao mà vẫn có khả năng làm việc ổn định lâu dài ở nhiệt độ lên tới 1700°C. Vật liệu xốp và ổn định lâu dài ở nhiệt độ cao này sẽ rất hữu ích khi sử dụng để làm vật liệu cách nhiệt trong các lò nung làm việc ở nhiệt độ cao.

Với nguồn nguyên liệu và phương thức xử lý nhiệt khác nhau sẽ tạo ra oxit nhôm có các dạng thù hình α -Al₂O₃, β -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ [1]... Bằng cách phân huỷ nhiệt hydroxit nhôm sẽ nhận được 3 dạng thù hình chính: α , β , γ -Al₂O₃,

trong đó dạng α và γ -Al₂O₃ hình thành khi không có mặt của tạp chất [2], còn dạng β -Al₂O₃ chỉ tạo ra khi có mặt của tạp chất.

Hydroxit nhôm có công thức là Al₂O₃.nH₂O chúng được chia làm 3 loại: gibbsite (hydrargillite) Al₂O₃.3H₂O, boehmite và diaspor đều có công thức chung là Al₂O₃.H₂O [3].

Tùy thuộc vào điều kiện gia công nhiệt cụ thể mà hydroxit nhôm sẽ biến đổi thành các dạng tồn tại khác nhau.

Ở điều kiện gia nhiệt thông thường gibbsite (Al₂O₃.3H₂O) sẽ qua giai đoạn mất hai phân tử nước tại khoảng nhiệt độ 208 – 370°C (tạo ra dạng boehmite - Al₂O₃.H₂O) [4], mất tiếp một phân tử nước ở khoảng 500 – 700°C (tạo γ -Al₂O₃). Hai quá trình mất nước này làm giảm 36,43% khối lượng [4] và quá trình chuyển đổi dạng thù hình của Al₂O₃ từ γ sang α ở khoảng từ 900°C.

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 982678101
Email: vuhoangtung1971@yahoo.com

Bảng 1. Thành phần hóa học của hydroxit nhôm nguyên liệu

Thành phần hoá học	Hydroxit nhôm nguyên liệu								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
% khối lượng	-	65,92	0,03	-	-	0,05	-	-	34,00

Hydroxit nhôm khi gia công nhiệt xảy ra quá trình mất nước lý học, hóa học và quá trình kết khối co thể tích. Quá trình này thông thường sẽ kết thúc ở trạng thái sét đặc cao (khối lượng thể tích ~3,8 g/cm³). Để vật liệu có hệ lỗ xốp có cỡ micro và meso xen lẫn trong cấu trúc khung hình thành bởi tập hợp tinh thể α -Al₂O₃ thì phương pháp khống chế điều kiện gia công nhiệt hợp lý trên cơ sở tìm hiểu sâu về mối liên quan giữa nhiệt độ, thời gian lưu và hình thái cấu trúc của tập hợp tinh thể α -Al₂O₃ là phương pháp có hiệu quả và khả năng áp dụng thực tiễn cao. Chính vì vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình gia công nhiệt tới sự hình thành tập hợp cấu trúc α -Al₂O₃ có vai trò quan trọng trong sản xuất vật liệu oxit nhôm xốp đi từ nguyên liệu đầu là hydroxit nhôm (dạng khoáng gibbsite).

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1 Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

Nguyên liệu chính được sử dụng là: hydroxit nhôm có thành phần hoá học trong bảng 1.

Phôi liệu được chuẩn bị để tạo hình bằng phương pháp ép bán khô với độ ẩm 6% và phụ gia hóa dẻo PVA 1% tính theo khối lượng nhằm tăng cường độ dẻo.

Sau khi phôi liệu đã đồng nhất về độ ẩm và phụ gia hoá dẻo, mẫu được tạo hình trong khuôn hình trụ d_{xh}=25x25 (mm), áp lực ép: 80 (kg/cm²)

Mẫu thu được đem sấy khô ở 110°C trong 24h trước khi tiến hành gia công nhiệt.

Các mẫu nghiên cứu được tiến hành gia nhiệt với tốc độ (4°C/phút), tăng tốc độ chậm tại các giai đoạn (xác định trong mục 3.1) và thực hiện lưu ở các chế độ khác nhau. Trong nghiên cứu này xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến các mẫu có cùng thời gian lưu (gia công nhiệt một bậc), ảnh hưởng của thời gian lưu ở cùng nhiệt độ và ảnh hưởng của gia công nhiệt có thời gian lưu ở hai khoảng nhiệt độ khác nhau (gia công nhiệt hai bậc)

2.2 Phương pháp nghiên cứu

- Xác định sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phân hủy Al(OH)₃ bằng phân tích nhiệt vi sai DTA và nhiệt trọng lượng TG.

- Xác định thành phần khoáng của vật liệu bằng nhiễu xạ tia Ron-ghen (XRD).

- Xác định hình thái cấu trúc vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

- Xác định các tính chất cơ lý của vật liệu (khối lượng thể tích, độ co toàn phần) theo phương pháp phi tiêu chuẩn.

2.3 Thiết bị sử dụng nghiên cứu

- Lò nung điện cực Lenton – nhiệt độ tới 1700°C.

- Tủ sấy WiseVen – WOF – 105.

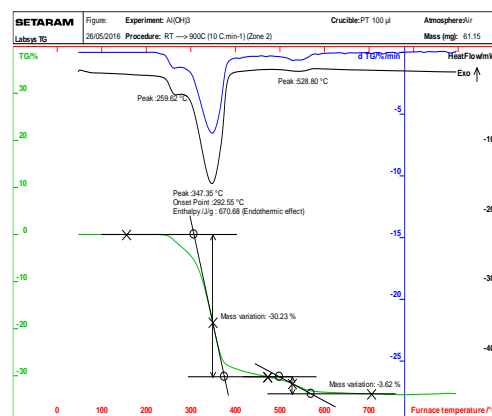
- Máy ép thủy lực.

- Hệ thống thiết bị, dụng cụ phân tích, đo lường:

- Máy kiểm tra cỡ hạt Horiba LA – 300.
- Cân kỹ thuật độ chính xác 10⁻² g.
- Máy phân tích thành phần hóa MESA.
- Máy phân tích thành phần khoáng D8 – advance.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phân hủy Al(OH)₃



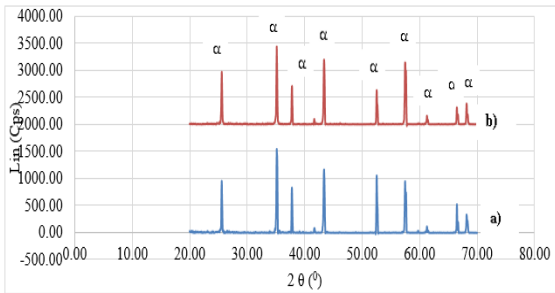
Hình 1. Biểu đồ phân tích nhiệt vi sai của hydroxit nhôm

Qua biểu đồ ta thấy xuất hiện ba peak thu nhiệt tại 259°C, 347°C và tại 528°C tương ứng với quá trình mất nước hóa học, chuyển từ hydroxit nhôm dạng gibbsite (Al₂O₃.3H₂O) sang hydroxit nhôm dạng beohmite (Al₂O₃.H₂O), cuối cùng là sang Al₂O₃ với tổng khối lượng mất khí đến nhiệt độ 700°C là 33,85%.

Như vậy, mẫu khảo sát cần được gia nhiệt với tốc độ chậm tại các điểm xảy ra quá trình mất nước hóa học nhằm đảm bảo cho mẫu không bị nứt vỡ khi hơi nước thoát ra mạnh. Trong nghiên cứu tiếp theo,

tất cả các mẫu được gia nhiệt chậm (1°C/phút) tại khoảng 250°C - 400°C và 500°C - 550°C.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu đến sự hình thành khoáng



Hình 2. Biểu đồ XRD của mẫu: a) lưu một bậc tại 1250°C: 3h, b) Lưu một bậc tại 1450°C: 3h

Các tài liệu tham khảo đã cho biết, sau khi phân hủy nhiệt thành $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, quá trình biến đổi thù hình sang dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sẽ diễn ra trước khi đến nhiệt độ 1250°C. Kết quả kiểm tra XRD đối với mẫu nghiên cứu cho thấy, khi lưu 3h ở 1250°C, vật liệu đã chuyển đổi hoàn toàn sang dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hình 3). So sánh biểu đồ XRD của hai mẫu lưu cùng thời gian 3h ở nhiệt độ 1250°C và 1450°C không cho thấy sự khác nhau, vì vậy có thể nói trong khoảng nhiệt độ này $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã ổn định cấu trúc cơ bản của nó.

3.3 Ảnh hưởng của chế độ gia nhiệt đến độ xốp và độ co toàn phần

3.3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu đối với mẫu gia công nhiệt một bậc

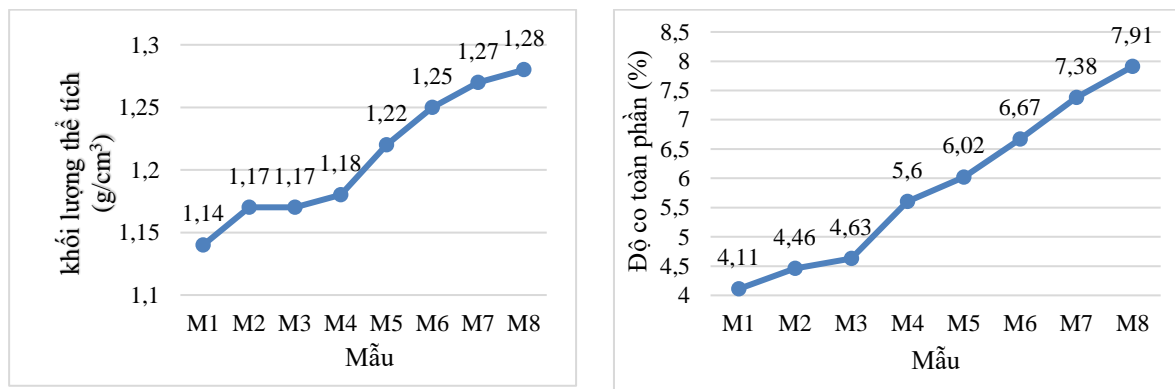
Quá trình biến đổi thù hình sang dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diễn ra hoàn toàn và ổn định cấu trúc cơ bản khi lưu 3h ở nhiệt độ 1250°C vì vậy nghiên cứu lựa chọn lưu mẫu tại các mốc nhiệt độ từ 1250°C để xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ xốp, độ co toàn phần của mẫu (bảng 2). Lưu mẫu ở các nhiệt độ khác nhau (1250°C - 1300°C - 1350°C - 1400°C - 1450°C - 1500°C - 1550°C - 1600°C) với cùng thời gian lưu (3h).

Kết quả kiểm tra khối lượng thể tích của các mẫu cho thấy rõ ràng, khối lượng thể tích tăng khi nung mẫu ở nhiệt độ cao hơn. Vật liệu có khối lượng thể tích từ 1,14 (g/cm³) khi gia nhiệt ở 1250°C và 1,28 (g/cm³) khi gia nhiệt ở 1600°C. Điều này được giải thích là do nhiệt độ nung càng tăng thì sự dao động của các ion tại các nút mạng càng lớn, dẫn tới khả năng khuếch tán vật chất tăng lên, làm tăng mức độ kết khối đồng thời tăng khối lượng thể tích. Kết quả song hành về độ co toàn phần là tương thích với kết quả kiểm tra khối lượng thể tích, khi khối lượng thể tích tăng thì độ co toàn phần tăng. Mức độ chênh lệch về độ co toàn phần giữa mẫu lưu ở 1250°C và 1600°C tương đối lớn (4,11% và 7,91%), điều này sẽ hạn chế khả năng sử dụng vật liệu do sự mất ổn định gây ra.

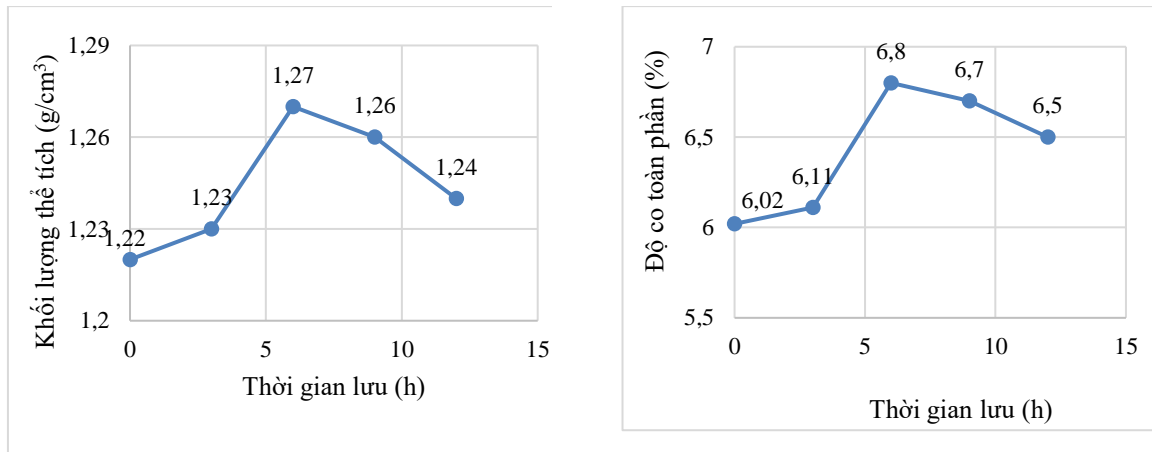
Bảng 2. Chế độ gia công nhiệt lưu một bậc ở các nhiệt độ cuối khác nhau

Mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Nhiệt độ nung cuối (°C)	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
Thời gian lưu (giờ)	3	3	3	3	3	3	3	3

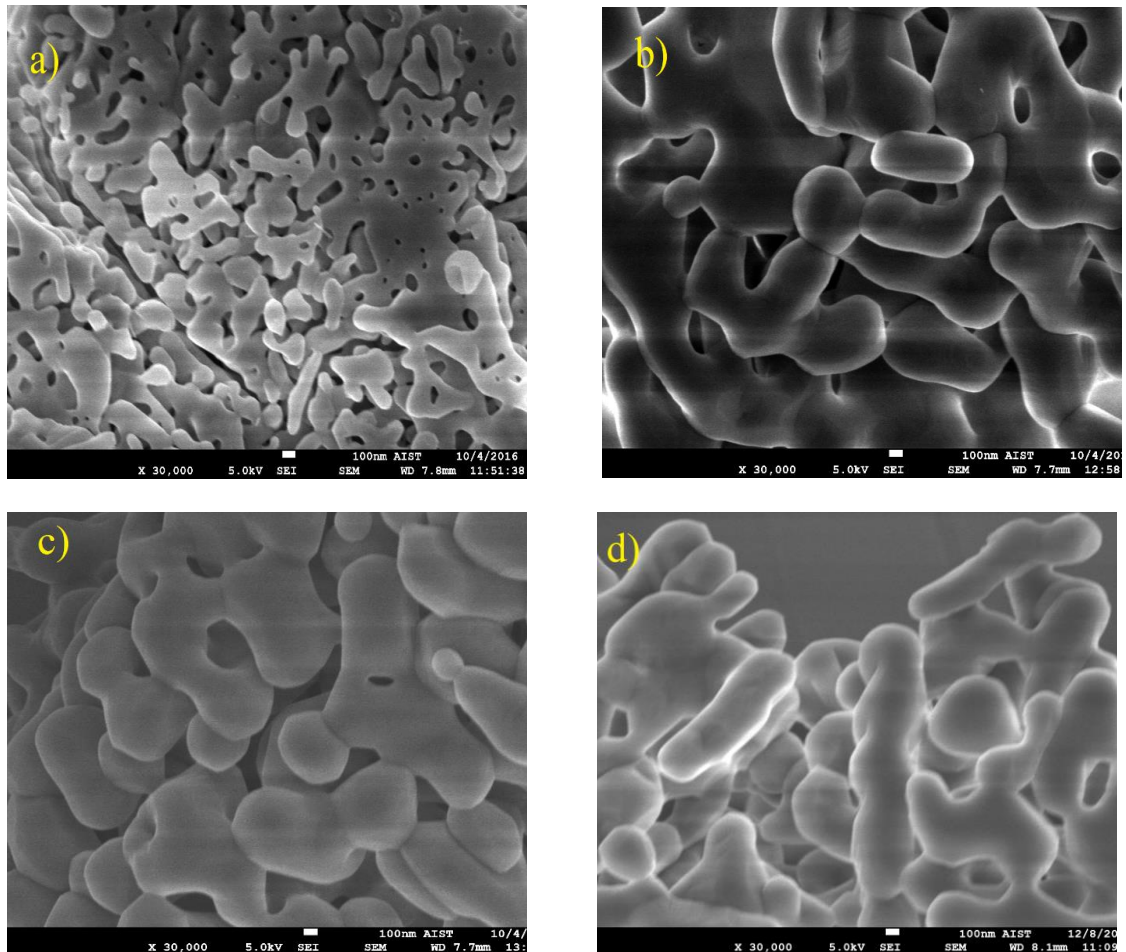
Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu đến khối lượng thể tích và độ co toàn phần



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu đến khối lượng thể tích và độ co toàn phần đối với các mẫu gia công nhiệt một bậc



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu đến khối lượng thể tích và độ co toàn phần đối với các mẫu gia công nhiệt hai bậc



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu: a) 1250°C – 3h, b) 1450°C – 3h, c) 1250°C – 3h và 1450°C – 3h, d) 1250°C – 12h và 1450°C – 3h

3.3.2 Ảnh hưởng của chế độ gia nhiệt đối với mẫu gia công nhiệt hai bậc

Mẫu được gia công nhiệt theo chế độ lưu hai bậc: bậc một lưu tại điểm nhiệt độ chuyển đổi hoàn toàn dạng thù hình từ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tại 1250°C , các mẫu lưu 0h, 3h, 6h, 9h, 12h) và bậc hai lưu 3(h) tại nhiệt độ nung cuối (1450°C).

Kết quả khảo sát cho thấy, thời gian lưu bậc một ở nhiệt độ 1250°C tăng (0,3,6h) làm khối lượng thể tích và độ co toàn phần tăng và cao hơn so với lưu một bậc cùng thời gian ở 1450°C . Như vậy, tại 1250°C , quá trình kết khối tạo ra tập hợp các tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dù chậm nhưng vẫn đóng góp vào quá trình chung khi nung tiếp vật liệu ở 1450°C . Với các mẫu có thời gian lưu bậc một dài hơn (9,12h) khối lượng thể tích và độ co toàn phần không tiếp tục tăng mà có xu hướng giảm, như vậy việc tăng thời gian lưu kết khối ở nhiệt độ thấp đến mức nào đó sẽ làm tăng tính ổn định của tập hợp tinh thể và giảm khả năng tập hợp kết khối ở nhiệt độ cao hơn.

3.4 Ảnh hưởng của chế độ gia nhiệt đến hình thái cấu trúc vật liệu

Ảnh SEM của tất cả các mẫu có chế độ gia nhiệt khác nhau đều cho thấy hình thái cấu trúc tương tự, các lỗ xốp phân bố đồng đều giữa tập hợp tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Mẫu lưu 3h ở 1250°C , tập hợp các tinh thể có kích thước nhỏ từ 100nm đến 300nm (a). Khi lưu cùng thời gian ở 1450°C , tập hợp tinh thể có kích thước tăng mạnh đến cỡ μm , đồng thời kích thước lỗ xốp cũng tăng tương ứng (b).

Mẫu lưu 3h ở 1250°C và 3h ở 1450°C (c) cho thấy kích thước của tập hợp tinh thể không tăng so với lưu một bậc tại 1450°C (b) nhưng có thể nhận thấy sự giảm xuống của kích thước lỗ xốp. Thời gian lưu dài hơn ở 1250°C (d) cho thấy tập hợp tinh thể có xu hướng tăng kích thước theo chiều dài và tăng khả năng đan xen giữa chúng trong cấu trúc.

Kết luận

Khi gia công nhiệt hydroxit nhôm, từ 1250°C vật liệu đã hoàn toàn ở dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tăng nhiệt độ nung, khối lượng thể tích và độ co toàn phần tăng. Mức độ tăng rõ rệt nhất tại khoảng 1250°C đến 1450°C và tăng yếu dần trong khoảng 1450°C - 1600°C .

Chế độ gia nhiệt hai bậc ở 1250°C và 1450°C -3h làm tăng khối lượng thể tích của vật liệu so với gia nhiệt một bậc ở 1450°C -3h. Khi thời gian lưu bậc một ở 1250°C đủ dài (9h, 12h) thì khối lượng thể tích của vật liệu lại giảm xuống so mẫu lưu ở 1250°C -6h và 1450°C -3h. Chênh lệch về khối lượng thể tích của vật liệu khi lưu hai bậc với thời gian lưu bậc một khác nhau là rất nhỏ.

Nhiệt độ tăng làm tăng kích thước của tập hợp tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thời gian lưu bậc một dài hơn sẽ làm tập hợp tinh thể tăng mạnh kích thước theo chiều dài và mức độ đan xen trong cấu trúc.

Tài liệu tham khảo

- [1] Misra, K.W.C., Oxides and Hydroxides of Aluminum. 1987: Alcoa Laboratories
- [2] Đ.N.Pôlubôiarinôp, V.L.B., R.Ia. Papinxki, Vật liệu chịu lửa và gốm cao nhôm. 1993, Hà Nội: Nhà xuất bản Xây Dựng.
- [3] Hùng, P.T.N.Đ., Công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa. 2013, Hà Nội: nhà xuất bản bách khoa.
- [4] Souza, A.D., et al., Characterization of aluminum hydroxide (Al (OH) 3) for use as a porogenic agent in castable ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(2): p. 803-812.
- [5] Yen, F.S., et al., θ -to α -phase transformation subsystem induced by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -seeding in boehmite-derived nano-sized alumina powders. Journal of crystal growth, 2003. 249(1): p. 283-293.