

CHẤT KẾT DÍNH MANHÊZI PHÓTH PHÁT ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU CHO CÁC GIẢI PHÁP CHỐNG CHÁY BỊ ĐỘNG

KS. NGUYỄN PHƯỚC VINH, KS. NGUYỄN HOÀNG,
KS. NGUYỄN THANH NHÂN, TS. NGUYỄN KHÁNH SƠN
Đại học Bách khoa Tp. Hồ Chí Minh (HCMUT)

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung đánh giá ứng dụng chất kết dính manhêzi photphát (MPB) làm vật liệu ngăn cháy, chống cháy bị động trong các hệ thống cửa ngăn cháy (fire door), bảo vệ (fireshield) kết cấu chịu lực bê-tông, thép, ống gen kỹ thuật. Thành phần cấu tạo gồm khoáng kết tinh ngậm nước kiểu K-struvite, biểu hiện tính chịu lực, bền và nhiệt ẩn phản ứng cao. Thành phần pha phân tán gồm các chất độn tro bay, cát, sợi thủy tinh bổ sung để tổng hợp sản phẩm compôzít. Kết quả biểu hiện truyền nhiệt với mẫu panel 150x150x30mm theo thời gian cho thấy tính bền-ổn định nhiệt cũng như khả năng cách nhiệt nhiệt độ cao qua bề dày 30mm đáp ứng tiêu chí vật liệu chống cháy TCVN 9311-1-2012. Mục tiêu ứng dụng giải pháp chống cháy bị động cho các công trình xây dựng, giao thông có thể được dự kiến.

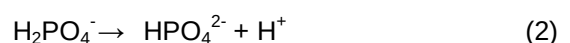
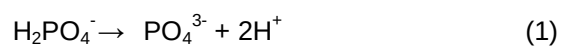
Từ khoá: Chất kết dính manhêzi photphát, chống cháy bị động, nhiệt ẩn chuyển pha, truyền nhiệt, ISO 834.

1. Giới thiệu và cơ chế phản ứng dính kết

Thống kê trên thế giới và ở nước ta đều cho thấy các vụ cháy lớn xảy ra trong các công trình nhà cao tầng, trung tâm thương mại, công nghiệp hay các hầm ngầm giao thông, để xe để lại những hậu quả khủng khiếp. Kiểm soát, khống chế hiệu quả đám cháy cũng như duy trì công trình bền vững khi cháy là những yêu cầu chính trong thiết kế giải pháp phòng cháy chữa cháy [1]. Các loại vật liệu biến hiện nhiệt ẩn chuyển pha lớn như thạch cao, silicat canxi đang được dùng phổ biến cấu tạo các bộ phận cửa ngăn cháy (fire door), lớp bảo vệ cách nhiệt cháy (fireshield) cho kết cấu chịu lực bê-tông, thép hay bọc bảo vệ cách nhiệt cháy ống gen kỹ thuật thông gió, thoát khói, cáp điện. Nhược điểm của chúng là tính ổn định nhiệt không cao, cũng như có thể bị phá hủy ở nhiệt độ trên 1200°C. Vật liệu manhêzi nói chung, vốn được sử dụng trong các ứng dụng chịu lửa lò công nghiệp nhiệt độ rất cao, có thể xem xét ứng dụng trong xây dựng nếu đáp ứng các tiêu chí kinh tế kỹ thuật.

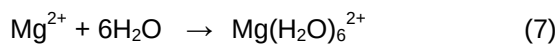
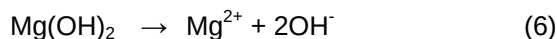
Chất kết dính hay xi-măng manhêzi photphát (MPB) được xếp vào nhóm vật liệu kiểu ceramic với các dạng liên kết hoá học. Tính dính kết của MPB được hình thành nhờ trải qua quá trình phản ứng kết tủa muối trong dung dịch nước dùng nhào trộn. Quá trình này có nét tương đồng với giai đoạn đóng rắn ở nhiệt độ thường tạo sản phẩm của vữa xi-măng Póoclăng (XMP), nhưng hình thành cấu trúc tinh thể thì lại tương tự như những vật liệu ceramic [2]. Từ trước đến nay, những ứng dụng thực tế của loại vật liệu kết dính này vẫn còn bị hạn chế trong lĩnh vực vật liệu xây dựng, nguyên nhân là do giá thành nguyên liệu sản xuất cao và cả những đặc thù điều kiện đóng rắn của chất kết dính [3]. Theo lý thuyết, MPB định hình trong dung dịch phản ứng axit-bazơ giữa MgO và muối axit photphoric (mônô hiđrô photphát HPO_4^{2-} , dihiđrô photphát H_2PO_4^-). Các đề xuất của nhiều tác giả trong [4] cho thấy cách đánh giá khác nhau về cơ chế phản ứng đóng rắn MPB. Theo công bố gần đây của Soudeé & Péra [5], tác giả đề nghị chia phản ứng theo 2 giai đoạn khác nhau. Đầu tiên sẽ diễn ra quá trình hoà tan phân ly ion H^+ trong dung môi nước của muối axit photphoric ($\text{pH} < 7$) và một phần bazơ MgO bên ngoài vỏ hạt. Tiếp theo đó là quá trình phản ứng trong dung dịch giữa các ion tạo sản phẩm kết tinh nước ở trên bề mặt hạt MgO và quá trình hòa tan phản ứng tiếp tục phát triển cho đến hết.

Quá trình phân ly ion muối gốc axit hiđrô photphát (như $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ hay K_2HPO_4 ; KH_2PO_4) trong dung môi nước cho đến khi đạt điểm bão hoà, theo các phương trình (1), (2), (3) với các ion PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} là sản phẩm:



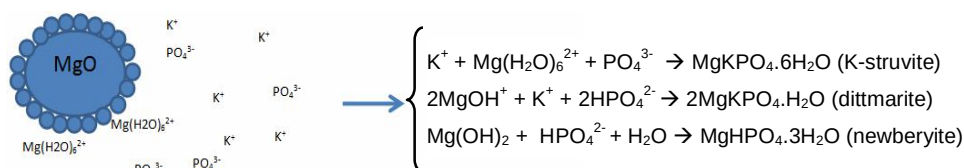
Thành phần bazơ ôxít MgO khó tan hơn và từ từ phân ly ion trong dung dịch theo các phương trình (4), (5), (6) và (7):





Đánh giá quá trình phản ứng kết hợp giữa ion sau đó, Abdelrazig và cộng sự, [6] đã chỉ ra trên kết quả chụp phổ XRD các pic nổi bật là sản phẩm tinh thể kết tinh nước gồm 6 phân tử như struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hay K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tùy theo gốc muối sử dụng. Nhìn chung đây không hẳn là sản phẩm kết tinh duy nhất mà là sản phẩm bền nhất

trong số hệ các sản phẩm phức schertelite, dittmarite, newberyite, phosphoroeslerite, hayesite,... kém bền. Phản ứng kết hợp diễn ra theo mô hình như trên hình 1. Các tinh thể sản phẩm đầu tiên xuất hiện trên bề bao ngoài các hạt MgO và tiếp tục phát triển theo hướng từ ngoài vào trong lõi hạt. Do đó, khi hiện tượng đóng rắn bắt đầu diễn ra hỗn hợp mất tính linh động, các liên kết, vì cấu trúc hình thành đồng thời lớp bao sản phẩm vỏ cứng cũng làm hạn chế quá trình tan, phân ly ion OH^- của thành phần manhêzi chưa phản ứng ở trong lõi [7].



Hình 1. Mô hình phản ứng kết hợp trong dung dịch giữa các ion $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, K^+ , PO_4^{3-}

Trong phần tiếp theo của bài viết, chúng tôi sẽ tập trung vào khảo sát sản phẩm chất kết dính MPB và các pha phân tán trong khai thác tính cách nhiệt chống cháy công trình xây dựng. Các biểu hiện ứng xử trong điều kiện nhiệt độ cao của đám cháy có thể thử nghiệm mô phỏng trường hợp tiếp xúc gradient nhiệt lớn từ lò nung. Các bàn luận trên kết quả thử nghiệm này sẽ được trình bày cùng với các đề xuất để ứng dụng sản phẩm compôzít chế tạo.

2. Nguyên liệu sử dụng và thực nghiệm

Việc lựa chọn thành phần các chất độn khác nhau, một mặt thử nghiệm nhiệt lý nhiệt độ cao, mặt khác góp phần quan trọng làm giảm giá thành sản phẩm khi ứng dụng.

2.1 Nguyên liệu

Bột manhêzi loại công nghiệp dùng phổ biến trong ngành sản xuất gốm sứ, vật liệu chịu lửa được chúng tôi sử dụng như thành phần bazơ trong các thí nghiệm sau đây. Sản phẩm MgO công nghiệp này thu được khi nung quá muối cacbonat manhê. Kết quả phân tích XRF (XEPOS-SPECTRO) cho ước lượng thành phần ôxít manhê chủ yếu chiếm 85,7% theo khối lượng. Một số pha khoáng chính manhêzi, bruxít, đolômít được phát hiện trên phổ chụp XRD (AXS D8 Advance, cực $\text{CuK}\alpha$). Thành phần bruxít, đolômít tồn tại như sản phẩm phản ứng với môi trường bảo quản hay các tạp chất không loại bỏ hết khi sản xuất quy mô công nghiệp. Với hàm lượng MgO chủ yếu, cũng

như độ mịn cao (dưới sàng $90\mu\text{m}$) của bột manhêzi dự đoán khả năng hoạt tính phản ứng tốt. Theo lý thuyết, mức độ hoạt tính hoá học của phản ứng bazơ MgO với axit phụ thuộc đồng thời vào kích thước hạt và các khuyết tật trên bề mặt, do hệ quả của các gia công nghiền sàng [7].

Một loại muối axit photphoric là kali dihiđrô photphát KH_2PO_4 98% (KDP) được chúng tôi sử dụng như thành phần nguyên liệu axit. Trong muối KDP có chứa các nguyên tố K, P vi lượng cho đất, cây trồng nên thường gọi chung là phân đạm. Độ hoà tan của muối photphát rõ ràng cao hơn nhiều so với bột manhêzi, phụ thuộc vào nhiệt độ và dung môi sử dụng. Thêm vào đó, theo Soudée & Pera [5] quá trình tan, phân ly ra ion H^+ của muối axit photphoric sẽ giúp kéo theo quá trình tan trong dung dịch của MgO đảm bảo đưa môi trường trở lại trung tính, điều này khá phổ biến trong trường hợp phản ứng axit bazơ.

Theo nghiên cứu của Hall và cộng sự [8], vai trò của phụ gia làm chậm lên quá trình phản ứng axit-bazơ là tạo trên bề mặt hạt nguyên liệu bazơ MgO một lớp màng ngăn nước ngăn chặn quá trình phân ly ion OH^- . Để duy trì khả năng thi công, đổ khuôn chất kết dính MPB, rất cần thiết kiểm soát phản ứng đóng rắn nhanh và tính toả nhiệt lớn ban đầu. Muối borax hay natri borat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, đã được sử dụng như phụ gia làm chậm, là loại hoá chất dùng trong phòng thí nghiệm với độ tinh khiết 99,9%. Theo kết quả quan sát cấu trúc sản phẩm của Abdelrazig và cộng sự [6],

sử dụng hàm lượng borax dùng gây ảnh hưởng đến quá trình kết tinh tinh thể, tạo các pha vô định hình, kích thước nhỏ. Theo kết quả khảo sát, lượng phụ gia 2,5% sử dụng cho phép nhào trộn dễ dàng cũng như kiểm soát tốt phản ứng.

Ngoài ra, như đề cập trên đây các pha phân tán gồm sợi thủy tinh, tro bay và cát xây dựng được nghiên cứu sử dụng chế tạo sản phẩm compôzít với chất kết dính MPB. Sự kết hợp thêm các chất độn đã được ghi nhận vai trò gia tăng tính ổn định nhiệt, hạn chế co nứt có thể xảy ra khi vật liệu chịu tải trọng tăng nhiệt lớn [9]. Tro bay loại C (FA) với thành phần 26% CaO, 43% SiO₂ có nguồn gốc nhiệt điện Cà Mau, dùng làm phụ gia khoáng cho sản xuất xi-măng. Cát xây dựng (CS) sông Đồng Nai, môđun độ lớn 2,3 đáp ứng theo tiêu chuẩn Việt Nam cốt liệu mịn sản xuất bê-tông. Sợi thủy tinh (GF) loại E-Glass dạng rời là sản phẩm thương mại sử dụng trong sản xuất compôzít nền nhựa. Hàm lượng dùng khảo sát sơ bộ dựa theo các tiêu chí là cường độ chịu lực và khả năng tạo hình đổ khuôn. Ở đây chỉ giới hạn các khảo

sát với từng loại cốt liệu một làm pha phân tán với chất kết dính nền.

2.2 Cấp phối và quy trình chế tạo

Cần lưu ý rằng tỉ lệ phản ứng lý thuyết giữa hai thành phần KDP/MgO là 1/1 theo mol hay 3,3/1 theo khối lượng. Đây cũng là tỉ lệ các chất phản ứng phù hợp để khảo sát chế tạo chất kết dính nền MPB. Phản ứng diễn ra với tốc độ rất nhanh, tỏa nhiệt rất mạnh và dung dịch hồ kết tủa đông rắn ngay sau đó. Sơ đồ quy trình phối trộn các bước khô-ướt trải qua 2 giai đoạn như sau: muối KDP và bột MgO được phối trộn khô cùng nhau và nghiền sơ bộ trong cối nghiền hành tinh nhằm đồng nhất hóa, tiếp theo đó được đổ từ từ vào trong nước đã hoà tan sẵn borax 2,5% kết hợp khuấy liên tục. Nước đóng vai trò dung môi hòa tan, tạo tính công tác cho hỗn hợp vừa đồng thời là thành phần nguyên liệu phản ứng đông rắn. Ở đây, tỉ lệ nước/chất rắn được hiệu chỉnh lân cận với tỉ lệ lý thuyết phản ứng 5/1 theo mol hay 0,56 theo khối lượng. Các thành phần chất độn được thêm vào ở cuối giai đoạn nhào trộn để phân tán trong hồ.

Bảng 1. Thành phần phối liệu chế tạo vữa MPB và hệ compôzít

Kí hiệu mẫu	Chất rắn (CR)		Nước/ CR	Borax (theo % CR)	Pha phân tán (theo % CR)		
	MgO	KDP			Sợi thủy tinh	Tro bay	Cát
MPB (đối chứng)	3,3	1	0,56	2,5	-	-	-
MPB-GF	3,3	1	0,56	2,5	0,5-0,75-1	-	-
MPB-FA	3,3	1	0,56	2,5	-	20-30-40	-
MPB-CS	3,3	1	0,56	2,5	-	-	100-150-200

Chúng tôi liệt kê 4 loại cấp phối các thành phần nguyên liệu trong bảng 1, bao gồm MPB; MPB-FA (bổ sung thành phần tro bay); MPB-CS (bổ sung thành phần cát) và MPB-GF (bổ sung thành phần sợi thủy tinh). Lưu ý thời gian phối trộn để thu được hỗn hợp có tính đồng nhất là rất khác nhau giữa các loại chất độn, cũng như giữa các tỉ lệ chất độn. Cát biểu hiện tính phân tán cao sau khoảng 5 phút nhào trộn, tro bay thì có tính hút nước và chỉ phân tán sau khoảng 10 phút nhào trộn. Đối với sợi thủy tinh, việc phân tán vào nền kết dính rất khó khăn với sợi dài, với sợi cắt ngắn 20 mm thời gian nhào trộn khoảng 8 phút. Hàm lượng chất độn càng cao thì càng khó phân tán và phải kiểm soát cẩn thận tránh bị đông cục. Hai loại mẫu được chế tạo gồm dạng thanh 40x40x160 (mm) tương tự như với trường hợp vữa XMP (TCVN 6016-1995) để đo cường độ chịu lực uốn/nén cho tất cả cấp phối, và dạng tấm panel vuông, dày 30 mm đối

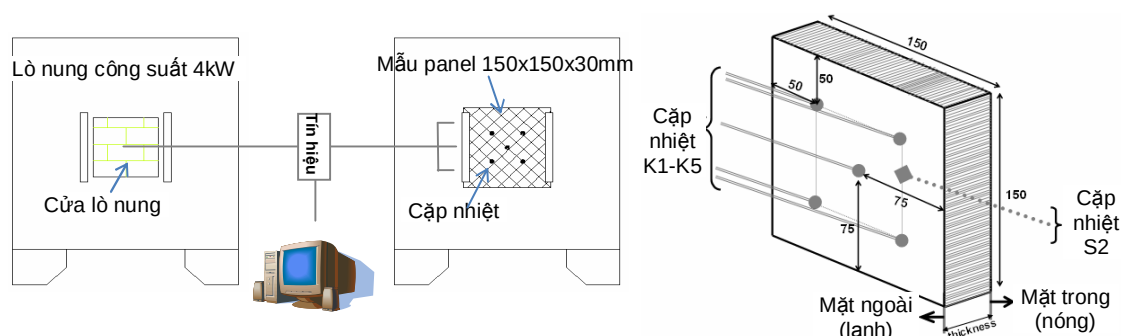
với các mẫu có tính chịu lực cao để đo tính cách nhiệt. Sau khi đổ khuôn tạo thanh hoặc tấm panen, quan sát thấy hiện tượng tỏa nhiệt và đông rắn sau đó. Thời gian kể từ khi mẫu đông rắn hoàn toàn đến khi tháo khuôn là khoảng 60 phút. Tiếp theo, các mẫu được lưu, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và giám sát cân khối lượng hàng ngày để kiểm chứng.

2.2. Thí nghiệm truyền nhiệt qua bề dày tấm panel

Vật liệu ứng dụng cách nhiệt chống cháy bị động cho công trình cần thiết phải thỏa mãn các tiêu chí cơ bản gồm tính không cháy, tính cách nhiệt, tính toàn vẹn và tính chịu lực trong một số trường hợp. Vật liệu nguồn gốc khoáng vô cơ như chất kết dính MPB và chất độn đáp ứng một cách tự nhiên tính không bắt lửa cũng như không tham gia quá trình cháy. Ứng xử biểu hiện khả năng cách nhiệt cháy (đến 1200⁰C) cần thiết phải kiểm chứng qua các thí nghiệm kiểm định

được thực hiện trong các trung tâm kiểm định ở quy mô kích thước và điều kiện gần thực tế được chuẩn hóa [10]. Để nghiên cứu, chúng tôi phát triển hệ thống thiết bị cho phép thử nghiệm truyền nhiệt một phương nhằm đánh giá tính cách nhiệt cháy, dùng nguồn nhiệt mô phỏng tỏa ra từ lò nung điện trở trong phòng. Bộ phận cửa để đóng kín lò khi gia nhiệt chính là tấm panel thử nghiệm (hình 2). Kích thước tấm panel vật liệu được cố định là 150x150x30 (mm), trong đó chiều dày 30mm chính là quãng đường nhiệt truyền qua từ trong lò ra ngoài không khí. Tỷ lệ mẫu chế tạo chiều dày/cạnh ngang = 1/5, có thể xem đảm bảo bề dày nhỏ hơn nhiều so với cạnh ngang, nên cho phép bỏ qua những chênh lệch nhiệt độ trên cùng mặt phẳng ngang và chỉ tập trung chênh lệch nhiệt độ theo chiều dày, tức truyền nhiệt 1 phương (1D). Tổng cộng có 7

cặp nhiệt điện (loại K và S) được bố trí trong thí nghiệm, nối với hệ thống ghi nhận tín hiệu tần suất 1 giây 1 lần. Hai cặp nhiệt điện S1→S2 được đặt trong lòng lò và ngay vị trí cửa lò tiếp xúc với mặt trong mẫu tấm panel để ghi nhận nhiệt độ lò nung và nhiệt độ mặt trong tiếp xúc nhiệt lò (mặt nóng). Năm cặp nhiệt điện K1→K5 được đặt ngay trên mặt ngoài mẫu tấm panel để ghi nhận nhiệt độ trung bình mặt tiếp xúc với không khí (mặt lạnh). Bộ điều khiển lò thiết lập chương trình nâng nhiệt độ dựa theo giá trị điểm (nhiệt độ vs. thời gian) của đường quan hệ nhiệt độ thời gian tiêu chuẩn (ISO 834, phương trình $T(t)=T_0+345.\log(8t+1)$ với t tính bằng phút [11]). Theo nguyên lý bố trí này thì tấm panel vật liệu thử nghiệm sẽ làm chậm quá trình truyền nhiệt cháy ISO 834 từ trong lò ra ngoài qua bề dày 30mm.



Hình 2. Hệ thống lò điện trở gia nhiệt, cấu tạo của lò bằng tấm panel (trái); hệ thống cặp nhiệt điện bố trí trên mặt trong và ngoài mẫu (phải)

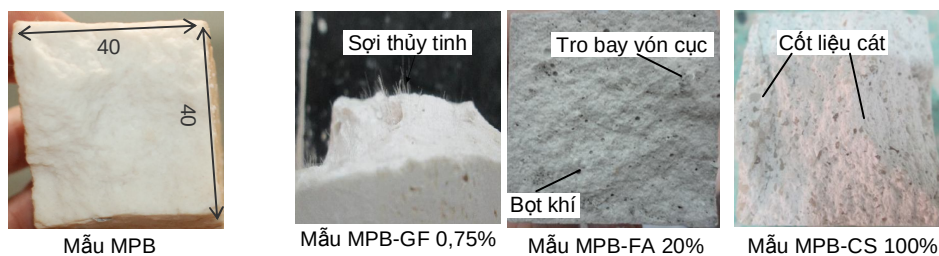
3. Kết quả và bàn luận

Một đặc điểm chung của chất kết dính manhêzê photphat là tính đóng rắn nhanh, sản phẩm đóng rắn đặc chắc, nặng và có cường độ cao. Ở đây các kết quả thực nghiệm trình bày chủ yếu tập trung vào sự kết hợp của chất kết dính với pha phân tán, vai trò ảnh hưởng cũng như đối chiếu với nền MPB đối chứng.

3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng cơ lý

3.1.1 Phát triển vi cấu trúc

Tất cả các mẫu vữa MPB và mẫu compôzít đều biểu hiện đóng rắn phát triển cường độ khi bảo dưỡng. Quan sát mặt gãy sản phẩm bằng mắt thường (hình 3) cho thấy dạng đặc chắc như đá tự nhiên. Cốt liệu phân tán tốt trên nền kết dính, đồng thời xuất hiện các bọt khí.



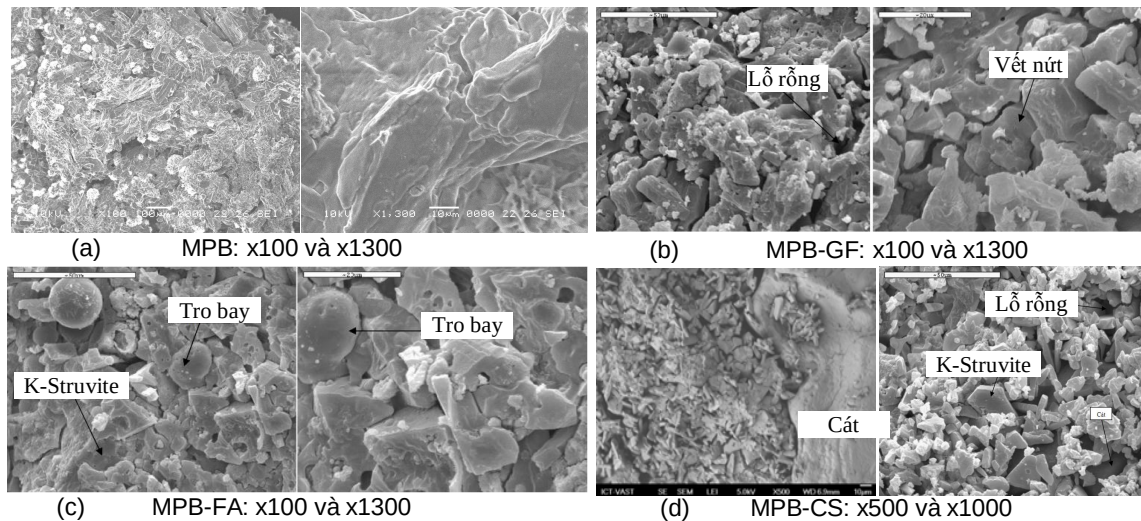
Hình 3. Ảnh chụp mặt gãy mẫu 40x40x160 (mm) chất kết dính MPB và compôzít

Quan sát cho thấy trên hình 4a các tinh thể K-struvite dạng tấm thô trên các ảnh chụp kính hiển vi điện

tử quét (SEM) mẫu MPB. Điều này chứng tỏ quá trình phản ứng kết tinh tinh thể sản phẩm tốt. Cũng còn tồn

tại các chất không phản ứng (hạt sáng màu MgO) trên bề mặt tấm sản phẩm chính. Vùng phóng đại (x1300) bề mặt của tinh thể rất đều đặn, đặc chắc. Sử dụng phụ gia làm chậm muối borax giúp phản ứng trong dung dịch có kiểm soát, kết quả thu được phần lớn các tinh thể sản phẩm ở trạng thái kết tinh, đồng nghĩa cường độ chịu lực cao. Trên ảnh SEM của các mẫu compôzít (hình 4c,d) dễ dàng nhận thấy hình ảnh tương tự của các tinh

thể sản phẩm xen lẫn các dấu vết của tro bay, cốt liệu cát và cả bọt khí bị cuốn vào trong khi nhào trộn. Với mẫu có sợi thủy tinh thì vùng chụp quá bé nên không quan sát thấy sợi (hình 4b). Nhưng, có các vết nứt khá lớn, kéo dài trên ảnh chụp có thể lý giải nguyên nhân khi uốn nén phá vỡ mẫu với sự hiện diện của cốt sợi làm cho mẫu có tính dai, thời gian chịu lực kéo dài và các phá hoại (do áp lực) lan truyền rộng khắp.



Hình 4. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu chất kết dính MPB và mẫu compôzít

3.1.2 Cường độ chịu nén, uốn

Đối với mẫu vữa MPB, kết quả cường độ chịu uốn và chịu nén trung bình (bảng 2) chỉ có chênh lệch nhỏ giữa thời điểm 1 và 3 ngày tuổi. Mẫu chuẩn chất kết dính biểu hiện khả năng chịu lực khá cao so với vữa xi-măng thông thường, $R_{nén}^{TB}=24,63$ MPa và $R_{uốn}^{TB}=1,02$ MPa, đồng thời logic với tính đặc chắc

khi quan sát ảnh chụp (hình 3, 4). Sử dụng phụ gia muối borax cho phép duy trì trạng thái hồ đảm bảo quá trình phản ứng diễn ra trước khi toàn khối vữa bị đông rắn, các vị trí nguyên liệu chưa phản ứng ít quan sát thấy. Điều này cũng đồng nghĩa với việc chỉ các tinh thể sản phẩm phát triển trong thành phần kết dính.

Bảng 2. Cường độ chịu nén, uốn trung bình ở 1, 3 ngày tuổi trên mẫu thanh 40x40x160 (mm)

Kí hiệu mẫu		$R_{Chịu\ uốn}^{TB}$ (MPa)		$R_{Chịu\ nén}^{TB}$ (MPa)	
		1 ngày	3 ngày	1 ngày	3 ngày
MPB (đối chứng)		0,95	1,02	22,26	24,63
MPB-GF	0,5%	1,0	1,09	19,91	20,39
	0,75%	1,11	1,14	22,11	23,94
	1%	0,89	1,17	20,99	23,83
MPB-FA	20%	0,92	1,04	26,24	27,31
	30%	0,70	0,72	16,89	18,97
	40%	0,48	0,66	14,02	16,57
MPB-CS	100%	0,51	0,61	19,20	19,21
	150%	0,64	0,55	18,78	18,75
	200%	0,40	0,42	15,27	18,70

Trong khi đó, với mẫu compôzít, có sự khác biệt nhất định cường độ chịu lực ở 1 và 3 ngày tuổi cũng như ở các cấp phối chất độn (bảng 2). Khi sử dụng cát thay thế nguyên liệu tạo chất kết dính thì đồng thời cả kết quả cường độ chịu nén và chịu uốn đều

giảm so với mẫu đối chứng. Mẫu MPB-FA cho kết quả cường độ chịu nén, uốn tốt nhất, tương ứng là 27,31 MPa và 1,04 MPa nếu đảm bảo phối trộn đồng nhất phần tro bay thay thế cho nguyên liệu tạo chất kết dính. Các hạt mịn tro bay phân tán cho phép thu

được vi cấu trúc sản phẩm với độ đặc chắc cao hơn, nhưng cũng khó nhào trộn, đổ khuôn do vón cục (hình 3). Đối với mẫu cát khả năng nhào trộn tốt nhờ các hạt cát đóng vai trò như những viên bi giúp chà xát đánh tan các cục bột nguyên liệu. Nhưng kích thước hạt lớn thì liên kết với tinh thể dạng tấm K-struvite không tốt dẫn đến giảm cường độ. Sợi thủy tinh thường có tính hòa tan trong môi trường kiềm của vữa xi-măng, nhưng trong môi trường trung tính của chất kết dính axit-bazơ như MPB thì khác [12]. Kết quả cường độ chịu uốn của mẫu MPB-GF được cải thiện khi dùng sợi thủy tinh là minh chứng. Nhưng, cũng tương tự như hai loại chất độn dạng hạt, việc phân tán sợi thủy tinh vào nền kết dính cũng gặp khó khăn, mẫu rất dễ bị đóng cục nếu không đánh tan mạnh bằng cánh khuấy.

3.2. Kết quả khảo sát ứng xử ở nhiệt độ cao

3.2.1 Hệ số dẫn nhiệt

Kết quả đo hệ số dẫn nhiệt trên các mẫu tấm panel đặt trong điều kiện nhiệt độ phòng ổn định 25°C. Thiết bị đo Quick Thermal Conductivity Meter (QTM-500) ứng dụng nguyên lý đo nhanh trạng thái không ổn định với phương pháp Hot-wire. Giá trị trung bình (bảng 3) lấy từ 5 lần đo ở 5 vị trí khác nhau trên mặt 150x150 (mm) của tấm mẫu panel. Trong khi 2 trường hợp sử dụng tro bay và sợi thủy tinh không cho thấy thay đổi đáng kể giá trị hệ số dẫn nhiệt sơ với mẫu đối chứng thì mẫu cát 100% lại cho thấy hiện tượng tăng đột ngột giá trị hệ số dẫn nhiệt hơn 2 lần mẫu đối chứng. Mẫu chứa cát cách nhiệt kém hơn và cần thiết những lưu ý để xem quá trình truyền nhiệt qua mẫu này.

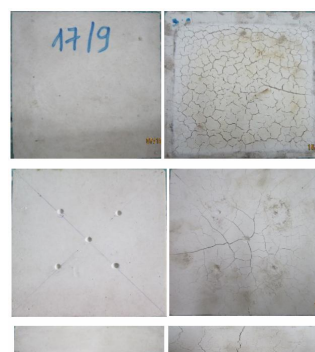
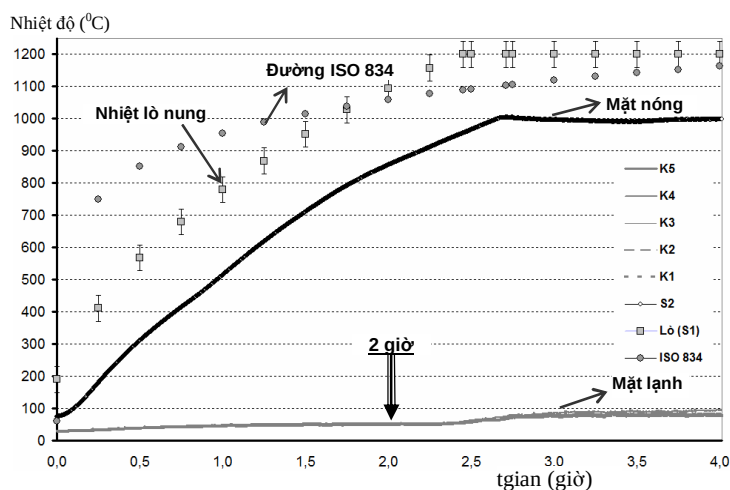
Bảng 3. Giá trị đo hệ số dẫn nhiệt các tấm panel MPB và compôzít

Kí hiệu mẫu	MPB	MPB-GF	MPB-FA	MPB-CS
λ (W/m.K) ở 25°C	0,8778	0,9943	0,8758	2,1339

3.2.2 Quá trình truyền nhiệt nhiệt độ cao (1200°C)

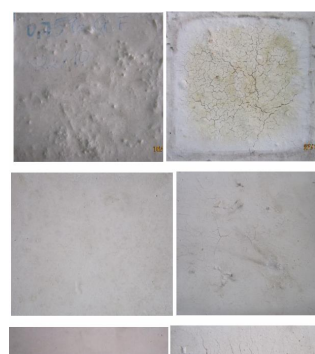
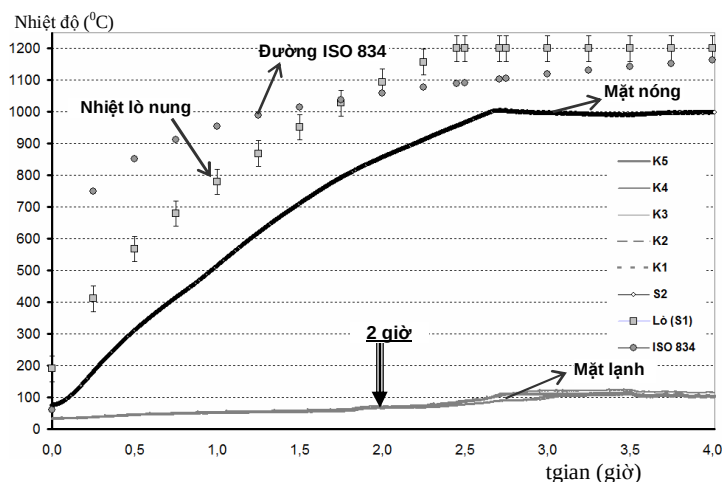
Biểu đồ biến thiên nhiệt độ theo thời gian đối với mẫu panel đối chứng MPB (hình 5) chỉ rõ có sự khác biệt nhất định ở biến thiên nhiệt độ lòng lò (■) với đường biểu diễn nhiệt độ lý thuyết ISO 834 (●). Khác biệt lớn nhất chủ yếu tập trung vào giai đoạn ban đầu khi gia nhiệt lò với quán tính do không gian cũng như đặc điểm nâng nhiệt của điện trở dây, nhưng từ khoảng 2 giờ trở đi thì chênh lệch là không nhiều và nhiệt độ lò duy trì 1200°C tương đương với nhiệt độ lý thuyết. So sánh nhiệt độ trong lòng lò với nhiệt độ của mặt trong của tấm panel MPB (mặt nóng) cũng có sự chênh lệch giữa hai đường biến thiên nhiệt độ tại mọi thời điểm trong suốt quá trình thí nghiệm. Nguyên nhân của hiện tượng này chủ yếu do sự không đồng nhất trong toàn bộ không gian, cũng như tổn thất nhiệt tại các vị trí biên. Sau 2 giờ nâng nhiệt thì nhiệt độ tại hai vị trí này lần lượt ghi nhận bởi cặp nhiệt điện loại S là 1200 và 1020°C. Đường biểu diễn biến thiên nhiệt độ trung bình theo thời gian ở trên mặt ngoài của tấm panel MPB (mặt nguội) có xuất hiện

một thêm đẳng nhiệt (từ thời điểm 0 giờ 30 phút đến 2 giờ 50 phút), trên đó nhiệt độ dao động tăng lên rất ít. Giá trị nhiệt độ ghi nhận bởi 5 cặp nhiệt điện loại K bố trí tại đây cũng rất thống nhất. Sau 6 giờ thử nghiệm truyền nhiệt, khi nhiệt độ ở mặt nóng (S2) là 1020°C thì nhiệt độ trung bình trên mặt nguội (cách ly bởi 30mm bề dày mẫu) là khoảng 120°C. Kết quả này rõ ràng đã chứng tỏ vật liệu MPB biểu hiện khả năng cách nhiệt, làm chậm quá trình truyền nhiệt ra. So với yêu cầu tính cách nhiệt của các bộ phận ngăn cháy cho các dạng cấu kiện chịu lực, giá trị nhiệt độ gia tăng trung bình mọi điểm đo trên mặt không tiếp xúc với lửa không được vượt quá giới hạn cho phép, thường là 140°C và không có điểm nào >180°C, thì kết quả này hứa hẹn ứng dụng được. Lớp bảo vệ tính chịu lửa cho cấu kiện chịu lực bê - tông hay bọc bảo vệ cách nhiệt cho các bộ phận công trình đảm bảo công trình vận hành an toàn về mặt kỹ thuật trong khoảng thời gian dài quá trình cháy xảy ra, cũng như tiết kiệm sửa chữa nhanh chóng đưa vào vận hành lại sau cháy.



Tấm MPB: trước (trái) và sau (phải) thử nghiệm ở 1200°C

Hình 5. Kết quả sau hơn 6 giờ thí nghiệm truyền nhiệt lò 1200°C qua mẫu tấm panel MPB 150x150x30 (mm)

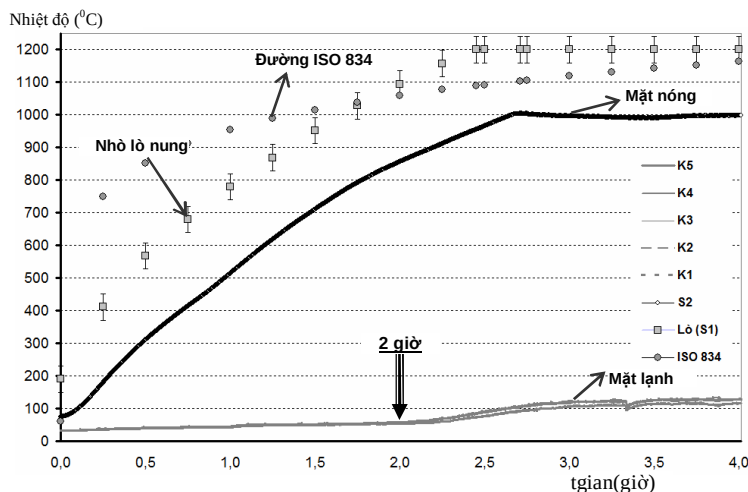


Tấm MPB-GF: trước (trái) và sau (phải) thử nghiệm ở 1200°C

Hình 6. Kết quả sau hơn 6 giờ thí nghiệm truyền nhiệt lò 1200°C qua mẫu tấm panel MPB-GF 0,75% (sợi thủy tinh) 150x150x30 (mm)

Từ hình 6 đến hình 8 lần lượt là kết quả biến thiên nhiệt độ theo thời gian đối với mẫu panel MPB-FA (20% tro bay), MPB-CS (100% cát), MPB-FA (0,75% sợi thủy tinh), tiến hành thí nghiệm tương tự trong vòng 6 giờ như mẫu đối chứng trên đây. Trong ba trường hợp, biểu đồ kết quả trên hình 6 (mẫu có sợi thủy tinh) và hình 7 (mẫu

có tro bay) cho thấy tính tương đồng. Nhiệt độ trung bình đo tại mặt nguội dao động lần lượt trong khoảng 123-134°C đối với mẫu có tro bay và trong khoảng 111-141°C đối với mẫu có sợi thủy tinh. Đồng thời thêm đẳng nhiệt kéo dài khoảng gần 120 phút cho cả hai trường hợp, từ thời điểm 0 giờ 30 phút đến 2 giờ 30 phút.

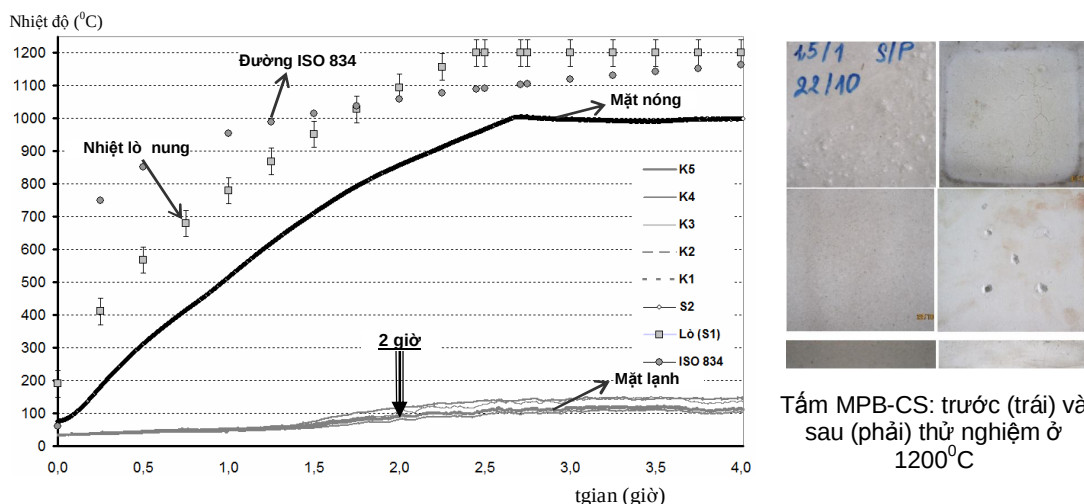


Tấm MPB-FA: trước (trái) và sau (phải) thử nghiệm ở 1200°C

Hình 7. Kết quả sau hơn 6 giờ thí nghiệm truyền nhiệt lò 1200°C qua mẫu tấm panel MPB-FA 20% (tro bay) 150x150x30 (mm)

Đối với mẫu có cát, nhiệt độ trung bình đo tại mặt nguội biến động lớn hơn trong khoảng 131-188⁰C, đồng thời thêm đẳng nhiệt chỉ kéo dài khoảng 70 phút từ thời điểm 0 giờ 20 phút đến 1 giờ 30 phút. Như vậy điều đó chứng tỏ khả năng cách nhiệt cháy của mẫu có cát là kém hơn so với hai trường hợp tro bay và sợi thủy tinh, đồng thời cũng kém hơn so với mẫu đối chứng chỉ có chất kết dính MPB. Tính cách nhiệt kém của mẫu có cát thể hiện hoàn toàn logic với kết quả hệ số dẫn nhiệt vượt trội trên bảng 3. Cùng bề dày 30 mm

tấm panel, nếu xem xét khả năng ứng xử cách nhiệt của các mẫu ứng với các thời điểm 2 giờ và 4 giờ thí nghiệm thì mẫu MPB-GF cách nhiệt nhiệt độ cao tốt nhất, theo sau lần lượt bởi mẫu MPB (đối chứng), MPB-FA và MPB-CS. Nếu xét về thời gian kéo dài thêm đẳng nhiệt, vốn đóng vai trò quyết định trong việc làm chậm sự tăng lên của nhiệt độ trên mặt nguội mẫu panel, thì mẫu đối chứng MPB là dài nhất khoảng 140 phút. Chúng tôi sẽ quay trở lại vấn đề này khi phân tích thành phần sau khi trải qua thí nghiệm truyền nhiệt.

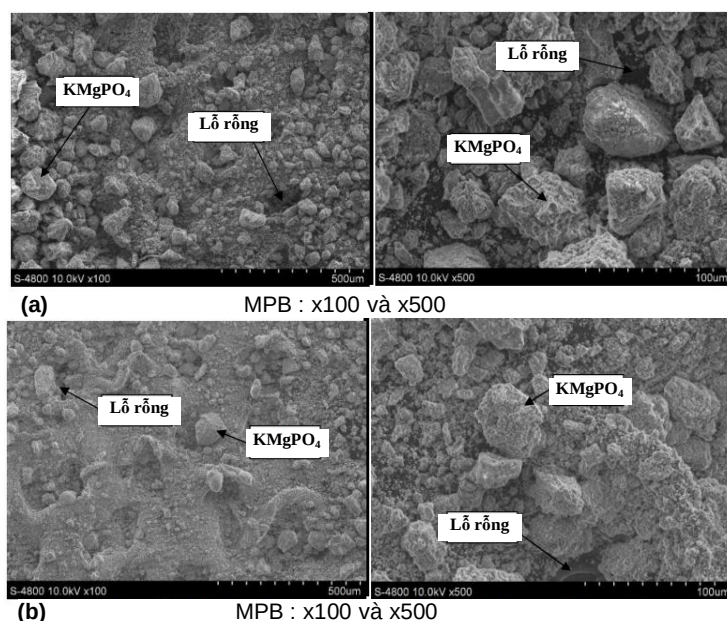


Hình 8. Kết quả sau hơn 6 giờ thí nghiệm truyền nhiệt lò 1200⁰C qua mẫu tấm panel MPB-CS 100% (cát) 150x150x30 (mm)

3.2.3 Tính biến dạng và ổn định nhiệt

Đồng thời trên hình 5 đến hình 8 cũng chỉ rõ ảnh chụp tiêu biểu các mẫu tấm panel trước và sau thí nghiệm truyền nhiệt trong vòng 6 giờ. Cũng lưu ý với số lượng thí nghiệm cho từng trường hợp là 3 tấm. Có thể thấy trên các ảnh chụp hư hại, vết nứt xuất hiện trên các mặt trong, mặt ngoài và cả trên bề dày các mẫu so với trước khi thử nghiệm. Nhưng nếu xét về trạng thái thì tất cả các tấm panel đều chưa bị phá hủy hoàn toàn sau 6 giờ tiếp xúc nhiệt độ cao trong đó cực đại lên đến 1200⁰C. Điều đó chứng tỏ tính ổn định hình dạng trong điều kiện thử nghiệm với gradient nhiệt lớn là tương đối tốt. Sự xuất hiện và

phát triển mở rộng đồng thời kéo dài của các vết nứt là biểu hiện đầu tiên của mất ổn định nhiệt hay biến dạng nhiệt lớn gây nội ứng suất phá hoại. Bổ sung thành phần chất độn khác nhau đã có tác dụng điều chỉnh quá trình này, cụ thể mẫu có sợi thủy tinh và cát cho thấy số lượng, độ mở rộng và quy mô nói chung của các vết nứt là ít hơn so với mẫu đối chứng và có tro bay. Điều này đúng cho cả mặt nóng lẫn mặt nguội mẫu panel, sợi thủy tinh và cát giúp đảm bảo tính toàn vẹn của mẫu trong điều kiện cháy. Mẫu có tro bay biểu hiện tính đặc chắc lớn, cường độ chịu lực cao, song có hạn chế là bị nứt vỡ phá hoại và mất ổn định nhiệt hơn.



Hình 9. Ảnh chụp SEM của mẫu MPB tại vị trí mặt nóng (a) và mặt nguội (b), sau khi thí nghiệm truyền nhiệt nhiệt lò

Kết quả tiến hành phân tích ảnh chụp vi cấu trúc vật liệu lấy từ hai vị trí lân cận với mặt nóng và mặt nguội. Dưới tiếp xúc trực tiếp với nhiệt độ cao liên tục trong vòng 6 giờ, vật liệu chất kết dính MPB sẽ bị chuyển trạng thái và phá hủy. Hình 9a cho thấy điều này, có thể nhận thấy dạng vi cấu trúc vô định hình, kích thước nhỏ, gãy gọn [13] của chính các pha thành phần dehydrat KMgPO_4 . Các lỗ rỗng kích thước lớn cũng xuất hiện nhiều giữa các nứt gãy. Trong khi đó, trên hình 9b cho thấy một số khác biệt tại vị trí mặt nguội so với mặt nóng. Trên ảnh chụp vẫn có các lỗ rỗng và bề mặt bị làm phẳng, kích thước hạt bé. Tuy nhiên, độ đặc chắc cao hơn hẳn và tương quan hơn so với ảnh chụp vi cấu trúc sản phẩm MPB trên hình 4a (x100). Điều đó có nghĩa rằng vật liệu MPB ở mặt nguội đã diễn ra phản ứng dehydrat hóa một phần. Phân tích thành phần khoáng làm sáng tỏ điều này với các đỉnh của khoáng K-struvite còn hiện diện. Như vậy có thể nói cùng với quá trình truyền nhiệt 1 phương qua 30mm bề dày tấm panel là sự dịch chuyển của mặt giới hạn chuyển pha (front of phase transition) từ mặt nóng đến mặt nguội. Phản ứng thu nhiệt (dehydrat hóa và hóa hơi nước) của quá trình này làm nên thêm đẳng nhiệt kéo dài như đề cập trên đây. Giá trị nhiệt ẩn hay nhiệt hấp thụ trên một đơn vị khối lượng MPB được ước lượng trên kết quả phân tích nhiệt vi sai khoảng 910 J/g [14]. Đồng thời sự chuyển pha thành phần khoáng cũng là nguyên nhân của biến dạng nhiệt và mất ổn định, cần thiết chất độn như sợi thủy tinh để tăng tính ổn định thể tích. Việc mẫu tấm panel MPB chưa bị sụp đổ hoàn toàn sau 6

giờ thí nghiệm cũng có thể giải thích từ quá trình phản ứng chưa hoàn toàn kết thúc.

4. Kết luận

Chất kết dính manhêzi photphat đã được tổng hợp trong nghiên cứu này từ nguyên liệu bột bazơ MgO , muối có tính axit KDP, nước và phụ gia làm chậm phản ứng muối borax 2,5%. Kéo dài thời gian phối trộn và khuấy đồng nhất các thành phần nguyên liệu đảm bảo cho quá trình phản ứng tạo sản phẩm kết tinh cao K-struvite (ngậm 6 phân tử nước) và dính kết đóng rắn. Sản phẩm compôzít có thể được chế tạo từ sử dụng các pha phân tán dạng sợi, bột hay hạt cốt liệu kết hợp với nền chất kết dính MPB. Theo tiêu chí tính chất cơ lý cao và khả năng thi công tạo hình, ba loại sản phẩm đã được trình bày gồm MPB-GF 0,75% (dùng sợi thủy tinh), MPB-FA 20% (dùng tro bay loại C), MPB-CS 150% (dùng cát sông). Tro bay giúp cải thiện tính chịu nén, sợi thủy tinh giúp cải thiện tính chịu kéo và cát giúp cải thiện tính lưu động vừa để tạo hình khối lớn. Đối với ứng xử cách nhiệt cháy với nhiệt độ lên đến 1200°C , mô phỏng từ lò điện trở trong phòng thí nghiệm, các mẫu tấm panel $150 \times 150 \times 30$ (mm) cho thấy khả năng cách nhiệt và ổn định theo thời gian đáng lưu ý. Cụ thể nhiệt độ đo được ở mặt ngoài cách ly qua 30mm bề dày mặt trong tiếp xúc nhiệt độ cao chỉ xấp xỉ $100-120^\circ\text{C}$ sau 4 giờ với mẫu MPB, MPB-GF, MPB-FA và xấp xỉ 150°C với mẫu MPB-CS. Lưu ý so với tiêu chuẩn yêu cầu tính cách nhiệt (nhiệt độ gia tăng trung bình mọi điểm nhỏ hơn 140°C và không có điểm nào $>180^\circ\text{C}$), thì

30mm bề dày vật liệu đó có thể đáp ứng làm lớp bảo vệ tính chịu lửa cho cấu kiện chịu lực bê-tông làm việc an toàn. Thêm đẳng nhiệt kéo dài từ 70-140 phút tùy theo loại pha phân tán đóng vai trò quyết định làm chậm quá trình tăng nhiệt độ trung bình trên mặt ngoài của 30 mm bề dày. Tính ổn định nhiệt được kiểm chứng qua thí nghiệm truyền nhiệt liên tục trong 6 giờ, các mẫu tấm panel bị nứt nhưng không bị phá hủy, đặc biệt trong trường hợp có dùng sợi thủy tinh gia cường. Với khả năng cách nhiệt đảm bảo làm việc ở nhiệt độ 1200°C thử nghiệm như trên, hoàn toàn có khả năng mở rộng quy mô thử nghiệm trên các kích thước, bề dày khác nhau, trên các môi trường làm việc ẩm cũng như so sánh đối chứng với các loại vật liệu sản phẩm thương mại thạch cao, silicat canxi nhằm ứng dụng thực tế trong các bộ phận chống cháy bị động công trình.

Lời cảm ơn: Các tác giả cảm ơn tài trợ kinh phí nghiên cứu (Đề tài NCKH, năm 2012) từ Nippon Sheet Glass Foundation for Material Science and Engineering (Nhật Bản).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 LONG PHAN, "Best practice guidelines for structural fire resistance design of concrete and steel buildings", *Hội thảo tiêu chuẩn VN-HK trong thương mại và thiết kế PCCC cho nhà và công trình*, Hà Nội, 9/9/2009.
- 2 WAGH ARUN S., "Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications"; *ELSEVIER 2004 ISBN: 0-08-044505-5*.
- 3 LI Z., DING Z., ZHANG Y., "Development of sustainable cementitious materials", *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology Ed. Kejin Wang, Beijing, China May 20-21, 2004*, pp55-76.
- 4 ABDELRAZIG B.E.I., SHARP J.H., SIDDY P.A., EL-JAZAIRI B. "Chemical reactions in magnesia-phosphate cement". *Proceedings of the British Ceramic Society* 35, pp.141-154 (1984).
- 5 SOUDÉE E., PÉRA J., "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements", *Cement and Concrete Research* 30, pp.315-321(2000).
- 6 ABDELRAZIG B.E.I., SHARP J.H. and EL-JAZAIRI B., "The chemical composition of mortars made from magnesia – phosphate cement", *Cement and Concrete Research* 18 (3), pp.415-425 (1988).
- 7 SOUDÉE E., PÉRA J., "Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia – phosphate cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, N^o1, pp. 153-157(5) (2002).
- 8 HALL D.A., STEVENS R. and EL-JAZAIRI B., "The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia phosphate cement (MPC) mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp.455-465 (2001).
- 9 FEJEAN J., LANOS C., MELINGE Y., BAUX C., "Behavior of fire proofing materials containing gypsum, modifications induced by incorporation of inert fillers". *Trans IchemE*, vol. 81, Part A- *Chemical Engineering Research and Design*, pp.1230-1236, (2003).
- 10 TCVN 9311-1 : 2012 "Thử nghiệm chịu lửa - Các bộ phận công trình xây dựng - Phần 1 - Yêu cầu chung".
- 11 ISO 834-INTERNATIONAL STANDARD, "Fire-resistance tests — Elements of building construction", Ed. 1999.
- 12 PERA J., AMBROISE J., "Fiber-reinforced Magnesia Phosphate Cement Composite for Rapid Repair", *Cement and Concrete Composites*, vol.20, Iss.1, pp.31-39 (1998).
- 13 ABDELRAZIG B.E.I., SHARP J.H., "Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates". *Thermochimica Acta* 129(2), pp.197-215 (1988).
- 14 KHANH-SON NGUYEN, PHUOC-VINH NGUYEN, HOANG NGUYEN, THANH-NHAN NGUYEN, THAI-HOA NGUYEN, "Use of phosphate magnesium material in fire protection of concrete", *Proceeding of The 5th ACF Conference*, 24-26 October 2012, Pattaya, Thailand, pp.1-6.

Ngày nhận bài sửa: 2/9/2014.