NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO BỘT MÀU CHO GỐM SỨ MÀU XANH LAM (HỆ COBALT – CHROME)

Nguyễn Xuân Thơm, Bùi Trung, Nguyễn Đức Quý
Phòng Công Nghệ Các Hợp Chất Vô Cơ – Viện Công Nghệ Hóa Học

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm vừa qua, ở nước ta ngành sản xuất gốm sứ đã phát triển rất nhanh và trở thành một trong những ngành công nghiệp mạnh. Cùng với dây chuyền, thiết bị công nghệ đồng bộ và kỹ thuật sản xuất đạt trình độ cao, việc lựa chọn và sử dụng những loại men màu đẹp, ổn định có ý nghĩa rất quan trọng trong việc tạo ra những sản phẩm gốm sứ không chỉ bền về mặt cơ học, đa dạng về mẫu mã với trang trí màu sắc hoa văn phong phú mà khi nung bột màu vừa chịu được tác động khắc nghiệt của nhiệt độ cao, vừa chịu tác động hóa học phức tạp của các thành phần trong phối liệu (men, xương) gây ảnh hưởng tới màu sắc trang trí của sản phẩm. Việc lựa chọn những loại men màu đẹp, cường độ phát màu mạnh và có khả năng bền màu để sử dụng là một yếu tố rất cần thiết.

Do đó nhu cầu về men màu sử dụng trong ngành công nghiệp gốm sứ (đặc biệt là men màu cao lửa) ở nước ta hiện nay rất lớn. Nhưng hiện nay hầu hết các nguyên liệu màu đều phải nhập từ nước ngoài với giá rất cao dẫn đến giá thành của sản phẩm làm ra vẫn còn cao.

Trước tình hình đó. Nhóm nghiên cứu thực hiện đề tài: "Nghiên cứu chế tạo bột màu cho gốm sứ – màu xanh lam (Blue Cobalt – Chrome)". Với mục đích chế tạo ra sản phẩm bột màu có chất lượng cao, ổn định và có thể thay thế được cho sản phẩm ngoại nhập để phục vụ cho ngành công nghiệp gốm sứ trong nước.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Kỹ thuật chế tạo men màu

Để tạo được màu lên gốm sứ tùy theo màu sắc yêu cầu và kỹ thuật nung người ta dùng nhiều dạng men màu có nguồn gốc khác nhau:

a. Từ các muối kim loại đơn
b. Hỗn hợp muối hoặc oxít kim loại.
c. Các chất khoáng chứa kim loại tạo màu.
d. Các màu gốc (colorant) đã được tạo màu ổn định.

Các loại màu (a) – (c) cho màu đặc trưng chỉ sau khi nung cùng sản phẩm và khó tạo được màu đồng nhất trong loạt sản phẩm. Đối với các màu gốc (d) phải được tổng hợp trước khi dùng cho sản phẩm gốm sứ, chúng gồm rất nhiều loại với tông màu phong phú, ổn định, bền ở nhiệt độ cao và đang được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp gốm sứ hiện nay.

Cơ sở tổng hợp các màu gốc là phản ứng trong pha rắn. Sự tổng hợp các chất vô cơ thông qua sự tiếp xúc nhau của hai hay nhiều cấu tử. Quá trình phản ứng xảy ra theo ba giai đoạn: Phản ứng xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa hạt phản ứng, kế đó phản ứng thực hiện bằng cách chuyển chất (tức là các tiểu phân của chất tham gia phản ứng di chuyển qua lớp sản phẩm để đến vùng phản ứng), cuối cùng là tạo thành sản phẩm hoàn chỉnh.

Đầu tiên khi nung hỗn hợp CoO và Cr_2O_3 đến một nhiệt độ thích hợp bắt đầu có sự phân tán những thành phần của mạng. Những ion crôm có bán kính nhỏ hơn (r_{Cr} = 0,63A^o) sẽ đi vào đầu tiên, ion coban (r_{Co} = 0,72A^o)ũng dịch chuyển nhưng chậm hơn ion crôm, còn oxi có bán kính lớn vẫn ở nguyên vị trí của nó. Khi đó mối liên kết mới được

hình thành: hai ion crôm liên kết với bốn ion oxi và một ion coban bằng cách góp chung ba điện tử hóa trị ở mỗi ion crôm.

Theo quy luật Mitscherlich thì mười sáu ion crôm mang hóa trị ba sẽ liên kết với ba mươi hai ion oxy hóa trị hai trong tinh thể spinel. Như vậy mạng spinel tạo thành từ tám phân tử $CoCr_2O_4$ hay tám ion coban, mười sáu ion crôm và ba mươi hai ion oxy, tổng cộng là năm mươi sáu ion.

2. Chuẩn bị và gia công nguyên liệu

Các nguyên liệu chủ yếu để chế tạo bột màu xanh lam gồm:

a/ Oxít Crôm (Cr_2O_3)

Chọn loại nguyên liệu công nghiệp của Nga. Do nguyên liệu này có độ sạch cao, độ mịn và phát màu tốt.

Thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp phổ phát xạ và quang phổ hấp thu nguyên tử như sau :

Oxít	Cr_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CoO	Fe_2O_3
Thành phần (% khối lượng)	99.92	0.003	0.001	-	-

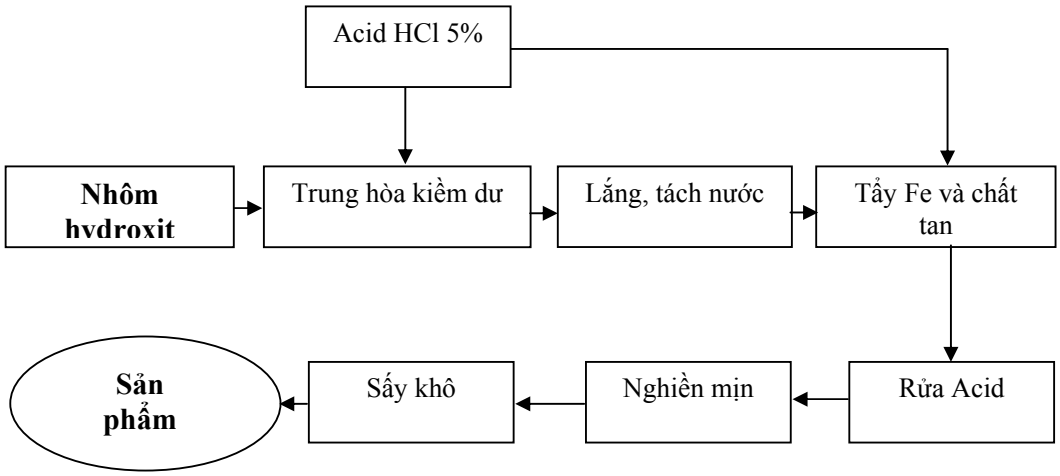
b/ Oxit Cobalt (CoO)

Chọn loại oxít coban của Bỉ là loại đang được sử dụng nhiều ở thị trường Việt Nam. Thành phần hóa học như sau:

Oxít	CoO	Al_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Thành phần (% khối lượng)	99.06	0.006	0.005	0.002	-

c/ Nguyên liệu nhôm

Sử dụng oxit nhôm do Nhà máy Hóa chất Tân Bình sản xuất. Nguyên liệu này tồn tại chủ yếu ở dạng Al(OH)3 và chứa lượng kiềm dư khá lớn. Do đó phải tinh chế lại nguyên liệu.



Hình 1. *Quy trình tinh chế nguyên liệu nhôm trong phòng thí nghiệm*

3. Xác lập công thức thành phần cho men màu

Việc tính toán xác lập công thức, thành phần nguyên liệu để chế tạo màu dựa trên cơ sở:

- Phân tích thành phần của mẫu màu đang được sử dụng tại các nhà máy sứ vệ sinh và gạch ốp lát.
- Tham khảo các bài phối liệu trong các tài liệu.
- Kinh nghiệm chế tạo men màu đã có của nhóm đề tài.

Qua nhiều lần thử nghiệm đã xác định được công thức, thành phần phối liệu từ các đơn oxít như sau:

Màu xanh lam (Blue-Chrome)	Nguyên liệu Cobalt	Nguyên liệu Chrome	Nguyên liệu Nhôm
Hàm lượng (% khối lượng)	32.2	12.8	55.0

Cân các thành phần nguyên liệu theo công thức thử nghiệm bằng cân kỹ thuật điện tử (độ chính xác 0.01g). Nghiền ướt trong máy nghiền siêu mịn trong 2 giờ, với lượng mẫu từ 150 – 200 g, sau đó sấy khô chuẩn bị cho giai đoạn nung.

4. Nung thiêu kết bột màu

Chế độ nung thăm dò được xác lập tại các nhiệt độ nung khác nhau:

- Nhiệt độ nung thay đổi từ: 700^{o}C – 1450^{o}C
- Thời gian lưu mẫu: 3 – 10 giờ

Dung tích lò cho phép tiến hành đồng thời ba mẫu cùng một lần nung.Tiến hành ba lần để kiểm tra độ lặp lại. Quan sát màu sắc hình thành và cường độ phát màu. Loại bỏ các thử nghiệm không đạt, lựa chọn các kết quả phù hợp, tiến hành lại thí nghiệm, đồng thời hiệu chỉnh quy trình nung.

5. Gia công cỡ hạt

Sau quá trình nung, sản phẩm bột màu được nghiền lại để phá vỡ các kết tụ trong quá trình nung và tạo cỡ hạt đạt tiêu chuẩn. Bột màu được nghiền ướt trong máy nghiền bi sứ. Sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 105^{o}C trong 3 giờ. Xác định cỡ hạt trên máy phân tích lazer.

6. Thử nghiệm thực tế sản phẩm trên nền gạch ceramic

- Thử nghiệm men màu trên nền gạch ceramic bằng cách tạo các hoa văn trang trí, nung theo quy trình sản xuất gạch ốp lát tại Nhà máy Vitaly và Nhà máy Gạch men An Giang.
- Được các chuyên viên phòng thí nghiệm của nhà máy kiểm tra và đánh giá đạt về chất lượng và độ ổn định của sản phẩm bột màu.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát quy trình nung

Tiến hành nung thăm dò sự phát màu và hình thành spinel màu từ các nguyên liệu oxít ban đầu tại những nhiệt độ nung khác nhau:

Mẫu	Nhiệt độ nung (^{o}C)	Thời gian lưu mẫu (giờ)
Màu xanh lam (Blue-chrome)	700	3
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1100	3
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1350	3
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1450	3

Nhận thấy tại nhiệt độ 1350^{o}C mẫu phát màu rõ nhất và hình thành spinel màu đồng đều nhất. Đối với mẫu nung ở nhiệt độ 1450^{o}C lưu trong 3 giờ, có hiện tượng cháy xạm và mất màu.

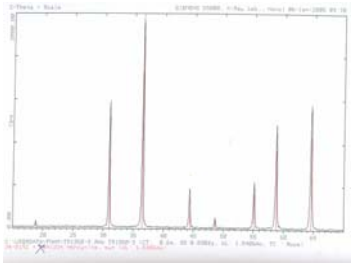
Dựa vào kết quả trên, tiến hành nung mẫu tại nhiệt độ 1350^{o}C với thời gian lưu mẫu khác nhau để kiểm tra độ bền màu của sản phẩm:

Mẫu	Nhiệt độ nung (^{o}C)	Thời gian lưu (giờ)
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1350	3
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1350	6
Màu xanh lam (Blue-chrome)	1350	10

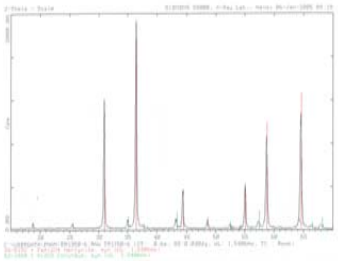
2. Kết quả khảo sát sự tạo thành liên kết bằng phương pháp nhiễu xạ tia X

* Tại nhiệt độ 700^{o}C: mẫu có sự hình thành dạng spinel $AlCoO_4$, nhưng chưa hoàn chỉnh, vẫn còn đơn oxít chưa đi vào cấu trúc spinel. Màu của sản phẩm vẫn còn ở dạng nguyên liệu ban đầu.

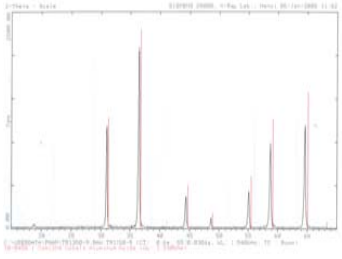
* Tại nhiệt độ 1100^{o}C: phổ XRD của mẫu thu được cho thấy đã có sự hình thành hai pha spinel riêng biệt . pha chính $(Co,Cr)Al_2O_4$ thể hiện ở các mũi đặc trưng 2,885 ; 2,461 ; 1,570 và pha phụ $CoCr_2O_4$ ở các mũi: 2,510 ; 2,070 ; 1,599. không còn sự hiện diện của các mũi đơn oxít. Màu của sản phẩm có ánh xanh lam nhưng chưa đồng nhất.



Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 1350^{o}C lưu 3 giờ



Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 1350^{o}C lưu 6 giờ



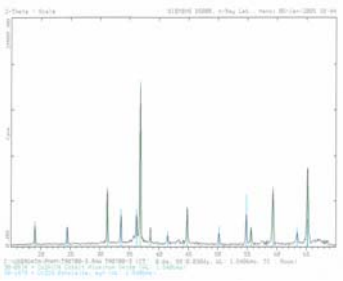
Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 1350^{o}C lưu 10 giờ

***Hình 2** . Nhiễu xa tia X*

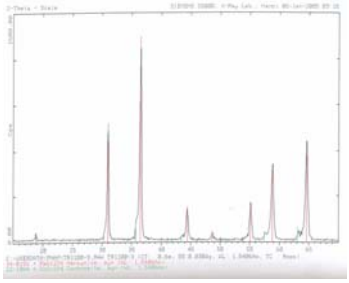
- Tại nhiệt độ 1350^{o}C: phổ XRD cho thấy mẫu thu được chỉ có một pha spinel duy nhất $(Co,Cr)Al_2O_4$ thể hiện ở các mũi : 2,885 ; 2,461 ; 1,570 ; 1,442. Cường độ phát màu rõ và mẫu có màu xanh đồng nhất.

***Hình 3**. Nhiễu xạ tia X*

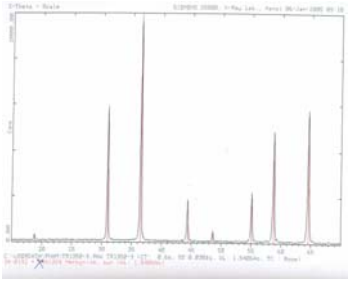
- Kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho thấy khi lưu mẫu ở nhiệt độ 1350^{o}C với những thời gian



Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 700^{o}C lưu 3 giờ



Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 1100^{o}C lưu 3 giờ



Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ 1350^{o}C lưu 3

khác nhau thì cấu trúc của spinel màu và cường độ màu của mẫu không bị thay đổi. Điều đó cho thấy quy trình chế tạo bột màu đã được ổn định.

3. Kết quả đo màu

Kết quả đo màu được thực hiện trên máy đo phản xạ màu (Reflectance Spetrophotometers)

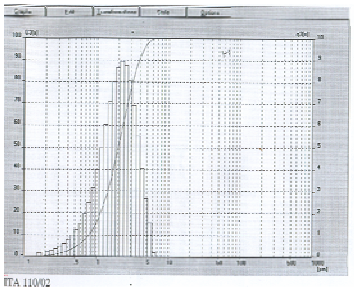
Lần nung	Ký hiệu	L	a^*	b^*	DE_{ab}
I	02-01-Blu	38.8024	-10.6070	18.3718	
	03-01-Blu	38.3960	-10.8302	18.6259	0.53
	04-01-Blu	38.6000	-11.7097	17.5551	1.39
II	02-02-Blu	38.1990	-10.6428	18.1796	
	03-02-Blu	38.3756	-10.5528	18.4840	0.36
	04-02-Blu	38.1990	-10.4622	18.1786	0.18
III	02-03-Blu	38.0213	-10.7345	18.2736	
	03-03-Blu	38.1991	-11.5004	18.1796	0.79
	04-03-Blu	38.0213	-10.7345	17.8732	0.40

Kết quả đo màu cho thấy độ sáng và cường độ phát màu qua mỗi mẻ nung thay đổi rất ít. Chứng tỏ sản phẩm đã được thực hiện ở những điều kiện ổn định.

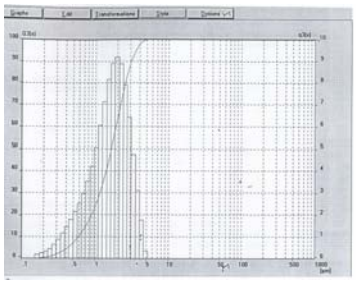
4. Khảo sát kích thước hạt:

Kích thước hạt của sản phẩm được đo trên máy phân tích lazer và được so sánh với bột màu cùng loại hiện đang được sử dụng tại Nhà máy gạch men Vitaly. Kết quả được thể hiện trên đồ thị phân bố kích thước hạt.

5. Đánh giá chỉ tiêu sản phẩm



***Hình 3**. Đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu bột màu đang được sử dụng tại Nhà máy gạch men Vitaly*



***Hình 4**. Đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu bột màu nghiên cứu*

STT	Chỉ tiêu chất lượng	Đơn vị tính	Tiêu chuẩn đang ký	Tiêu chuẩn đạt được
01	Độ mịn qua sàng10 μm	%	≥ 95	100
02	Cường độ màu	%	≥ 90	100
03	Khả năng bền nhiệt	^oC	≥ 1200	≥ 1200
04	Độ ẩm	%	≤ 0.5	≤ 0.5
05	Độ phủ màu	%	≥ 90	100

IV. KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã hoàn thành được mục tiêu đề ra:

- Xác lập được quy trình ổn định để chế tạo bột màu xanh lam (Blue-chrome).
- Khảo sát được các đặc tính hóa lý của sản phẩm.
- Thử nghiệm thực tế sản phẩm trên nền gạch ceramic theo quy trình của nhà máy.

Từ đó mở ra khả năng sản xuất men màu với số lượng tương đối lớn, chi phí thấp mà vẫn đạt độ ổn định cần thiết, để cung cấp cho ngành công nghiệp gốm sứ trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. **Michael Barsoum** – *Fundermental of ceramic*
[2] . **Sonja S. Singer, Felix Singer** – *Industrial Ceramic*.
[3]. **Đỗ Quang Minh** – *Cơ sở hóa học và vật lý chất rắn trong vật liệu silicát.*
[4]. **Phạm Cẩm Nam** – *Hóa lý silicát.*

STUDYING AND PREPARATION CERAMIC PIGMEN BLUE COLOUR (BLUE COBALT – CHROME SYSTEM)

***SUMMARY:** We study and choose suitable materials to prepare pigment components. Determining the ingredient of pigment powder and investigating on different heating conditions, we observe the formation of spinnel basing on X-ray diffraction (XRD). The stability of pigment insensity are tested by application on ceramic tiles. The repetition are observed by a Reflectance Spetrophotometer. Particle sizes are analysed by analysis sizer lazer.*