

CHUYÊN NGÀNH SILICAT



GIÁO TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT GỐM SỨ

Người soạn: TS. Nguyễn Văn Dũng

**KHOA HOÁ KỸ THUẬT
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA 2005**

ÔN TẬP HOÁ HỌC SILIC VÀ HOÁ LÝ SILICAT

Sơ bộ về hoá học silic

Nguyên tố silic, ký hiệu hoá học Si, khối lượng nguyên tử 28.09, số thứ tự trong bảng Phân Hạng Tuần Hoàn là 14, thuộc Phân Nhóm Chính nhóm 4.

Silic chiếm 27% khl vỏ quả đất mà chúng ta có thể nghiên cứu được. Là nguyên tố chủ yếu trong các khoáng vật và đất đá (giống như cacbon trong thành phần của tất cả các chất hữu cơ, là nguyên tố quan trọng nhất của giới thực vật và động vật)

Trong thiên nhiên silic tồn tại dưới dạng các hợp chất:

- SiO_2 , chẳng hạn như cát, thạch anh, điatômít (là một dạng SiO_2 vô định hình)
- Muối của axit silicic (silicat). Phổ biến nhất trong thiên nhiên là các aluminôsilicat, nghĩa là silicat mà trong thành phần của nó có nhôm. Chẳng hạn như tràng thạch, mica, cao lanh...

Các đất đá phức tạp phổ biến nhất như granit, gnei cấu tạo từ các tinh thể thạch anh, fenspat và mica.

Các axit silicic và các silicat

SiO_2 là một ôxit axit, nó ứng với các axit silicic ít tan trong nước, công thức chung $n\text{SiO}_2.m\text{H}_2\text{O}$. Người ta chỉ tách ra được ở trạng thái tự do axit ôctôsilicic và axit mêtasilicic.

- Axit ôctôsilicic H_4SiO_4 . Vd silicat từ axit này là khoáng ôlivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ hay $2\text{FeO}.\text{SiO}_2$ (ôctôsilicat manhê và sắt);

- Axit metasilicic H_2SiO_3 . Vd silicat từ axit này là khoáng vôiastônít CaSiO_3 hay $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (mêtasilicat canxi)

- Axit pôlisilicic: không có bằng chứng về sự tồn tại của chúng. Tuy nhiên các muối của chúng (silicat) rất phong phú. Vd muối từ axit giả sử này:

- + khoáng ôctôklaz KAlSi_3O_8 (hay $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) (trisilicat aluminôkali)
- + khoáng caolinit $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (hay $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$)
- + mica trắng $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ (hay $\text{K}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$)
- + amian $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (hay $\text{CaO}.3\text{MgO}.4\text{SiO}_2$)

Các silicat đặc biệt phổ biến trong thiên nhiên. Fenspat (tràng thạch), mica, đất sét, amian, hoạt thạch (talc) $(3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O})$ và nhiều khoáng vật khác đều là các silicat thiên nhiên.

Công thức hoá học của các hợp chất silicat

Khá phức tạp. Không có sự tồn tại đúng nghĩa của các axit silicic tương ứng. Người ta có thể viết khác đi đôi chút theo nguyên tắc một muối bất kỳ của axit chứa ôxy có thể coi như hợp chất của ôxit axit với ôxit baz (hoặc 2 ôxit baz trong muối kép).

Vd: CaCO_3 là hợp chất của CaO và CO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ là hợp chất Al_2O_3 và SO_3 v.v...

Công thức hoá học các hợp chất silicat dùng để biểu diễn thành phần hoá học nhất định của các khoáng chất silicat có cấu trúc tinh thể.

Công thức Seger

Công thức Seger được viết theo thứ tự từng nhóm ôxit, mỗi nhóm có thể có nhiều hàng khác nhau như sau: ôxit baz (chủ yếu các ôxit của kim loại kiềm và kiềm thổ) + ôxit trung tính + ôxit axit, trong đó tổng các ôxit baz của kim loại kiềm và kiềm thổ được quy về bằng 1.

Cấu trúc các hợp chất (khoáng) silicat

- thay thế 1 phần Si^{4+} trong cầu silic-ôxy tạo nên cầu aluminô-silic-ôxy

Công thức cấu trúc

- *Cấu trúc tinh thể nhọn*: silicat có những tứ diện đều đẳng hướng.

- Silicat có nhóm kích thước giới hạn.

Vd: volastonit $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ cấu trúc xích đơn

$$Vd: \text{caolinit } \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$$

Vd: các dạng thù hình của quắc, tràng thạch kali $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3$

Hình dạng liên hợp giữa các tứ diện hình thành mạng lưới có nhiều loại: đơn, nhóm cấu trúc giới hạn, trùng hợp mạch thẳng như xích đơn và xích kép, tấm lớp, khung như đã nói ở trên tạo nên sự phong phú về cấu trúc cho các hợp chất silicat.

Hợp chất silicat nhân tạo

- *Thủy tinh tan* Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 (người ta điều chế bằng cách nấu nóng chảy SiO_2 và NaOH hay K_2CO_3 hay Na_2CO_3): giống như thủy tinh, tuy nhiên tan được trong nước. Khi tan trong nước gọi là thủy tinh lỏng.

- *Các vật liệu gốm sứ, thủy tinh, xi măng, vật liệu chịu lửa*: là các vật liệu silicat nhân tạo, được sản xuất từ các hợp chất silicat thiên nhiên.

Nguyên liệu chính của các silicat nhân tạo nói trên là các silicat thiên nhiên, trong quá trình nung, nấu đã biến đổi các hợp chất silicat ban đầu thành các hợp chất silicat mới, có cấu trúc hoàn toàn mới. Trong các học phần công nghệ sản xuất riêng biệt chúng ta sẽ nghiên cứu quá trình trên xảy ra ở nhiệt độ cao như thế nào, sự thay đổi cấu trúc các khoáng theo nhiệt độ, sự biến đổi thù hình, hình thành các khoáng mới, sự hình thành pha lỏng, biến đổi thành phần pha, sự hình thành vi cấu trúc mới của vật liệu như thế nào.

Vật liệu silicat

Dùng để nói chung các vật liệu vô cơ không kim loại thu được bằng quá trình xử lý nhiệt các nguyên liệu thiên nhiên hay nhân tạo có chứa các hợp chất silic (chủ yếu là các hợp chất silic thiên nhiên như điôxit silic SiO_2 và các khoáng silicat). Cái tên silicat cũng được chọn để chỉ cho một ngành sản xuất công nghiệp lấy nguyên liệu cơ bản là điôxyt silic và các khoáng silicat, đó là **ngành công nghiệp silicat**.

Trong các tài liệu nước ngoài, từ **ceramics** dùng để chỉ chung cho tất cả các sản phẩm silicat hay được dùng để chỉ riêng cho gốm sứ.

1. CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

1.1. ĐỊNH NGHĨA

Gốm: là vật liệu vô cơ không kim loại, có cấu trúc đa tinh thể, ngoài ra có thể gồm cả pha thủy tinh. Nguyên liệu để sản xuất gốm gồm một phần hay tất cả là đất sét hay cao lanh. Phối liệu sản xuất gốm được tạo hình và thiêu kết ở nhiệt độ cao làm cho vật liệu có được những tính chất lý hóa đặc trưng. Từ gốm còn được dùng để chỉ những sản phẩm làm từ vật liệu gốm.

Gốm sứ: sứ là vật liệu gốm mịn không thấm nước và khí ($< 0,5\%$) thường có màu trắng. Sứ có độ bền cơ học cao, tính ổn định nhiệt và hóa học tốt. Sứ được dùng để sản xuất đồ gia dụng, đồ mỹ nghệ hay trong xây dựng. Như vậy sứ là một loại gốm đặc trưng mà ai cũng biết. Ở đây dùng để nhấn mạnh.

Đồ gốm: Sản phẩm bằng vật liệu gốm.

Ceramics: Gốm, đồ gốm, nghề sản xuất gốm.

Pottery: Đồ gốm, nghề sản xuất gốm, lò gốm.

Ceramic : Ceramic tile, nghĩa là tấm ốp lát (còn dùng từ **gạch**) bằng gốm, dùng phân biệt với tấm ốp lát bằng xi măng hay bằng granit.

Thiêu kết: Nung và giữ ở nhiệt độ cao để vật liệu dạng bột kết khối.

Nung là giai đoạn quan trọng nhất, dưới tác dụng của nhiệt độ vật liệu sẽ kết khối và có thể xảy ra phản ứng làm thay đổi một phần hay thay đổi hoàn toàn thành phần pha tạo nên vật liệu mới. Như vậy ở đây xảy ra sự biến đổi về chất, từ nguyên liệu ban đầu dưới ảnh hưởng của những phản ứng ở nhiệt độ cao đã hình thành nên một vật liệu đa tinh thể có thành phần pha (khoáng) hoàn toàn khác với thành phần khoáng của nguyên liệu ban đầu. Những pha tinh thể mới hình thành (chẳng hạn mullit) có vai trò quyết định làm cho sản phẩm có độ cứng, độ bền hóa, bền nhiệt.

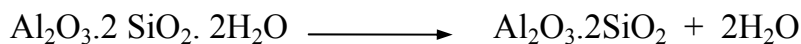
So sánh : KIM MỘC THỦY HỎA THỔ

Luyện kim: Quá trình điều chế kim loại từ quặng và quá trình chế biến các hợp kim.

Sản xuất gốm ở đây được coi như là **luyện thổ**, đất là mẹ, lửa là cha.

Ở 585°C caolinit mất nước hóa học thành metacaolinit :

585°C

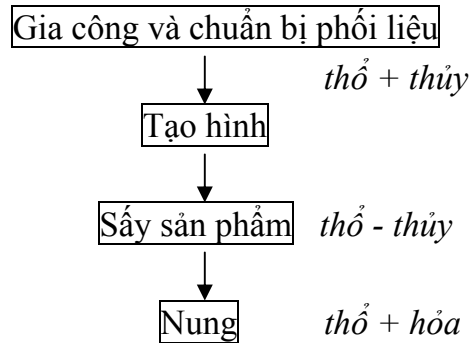


Vật liệu lúc này rất giòn.

Ở 900°C bắt đầu hình thành spinel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, vật liệu hết giòn. Thường gốm phải nung qua nhiệt độ này, khoảng $800 - 900^{\circ}\text{C}$.

Ở 1000°C và lớn hơn: hình thành mullit, đây là khoáng chính có ảnh hưởng quyết định hình thành nên những tính chất của sứ.

Các giai đoạn công nghệ



Ngoài ra còn 1 giai đoạn công nghệ cần thiết nữa đó là **tráng men và trang trí sản phẩm**. Tráng men thường sau khi sấy hay sau khi nung lần 1.

Trong định nghĩa gốm, câu **"nguyên liệu để sản xuất gốm gồm một phần hay tất cả là đất sét hay cao lanh"** chỉ đúng với gốm truyền thống. Những yêu cầu cao và rất khác nhau của các ngành luyện kim, kỹ thuật điện, điện tử đề ra cho ngành gốm đã là nguyên nhân phát triển của các loại gốm kỹ thuật mà nguyên liệu sản xuất không thuộc silicat chẳng hạn như các oxit tinh khiết, cacbua và các hợp chất khác. Tính chất của một số gốm kỹ thuật khác hẳn với tính chất của các sản phẩm gốm truyền thống chế tạo từ đất sét và cao lanh, và vì thế, những điểm giống nhau giữa chúng là ở chỗ cùng được sản xuất bằng cách sử dụng các công nghệ giống nhau đặc biệt là quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao.

1.2. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN

Rất khó xác định chính xác khi nào nghề đồ gốm ra đời, nghĩa là bao gồm các quá trình tạo hình, sấy và nung, biến nguyên liệu đất sét thành đồ gốm. Người ta cho rằng nghề gốm bắt đầu tại vùng Trung Đông và Ai Cập khoảng 4500 - 4000 năm TCN. Khoảng 4000 - 3000 năm TCN đã hình thành một số trung tâm gốm ở vùng này. Trong thời gian này đã phát minh ra bàn xoay.

Một bước tiến lớn về phía trước là việc phát minh ra thủy tinh khoảng 2000 - 1000 năm TCN, tạo điều kiện để phát minh ra men gốm mà nổi tiếng nhất là hỗn hợp Ai Cập, đó là hỗn hợp của đất sét, cát và tro gỗ làm vai trò chất trợ dung và các oxit đồng hay mangan để tạo màu. Sau khi nung nó làm cho bề mặt gốm có một lớp nhẵn bóng và có màu.

Thời Trung Cổ ở Châu Âu đã có những trung tâm rất lớn sản xuất đồ gốm như Faenza ở Ý (từ đó có danh từ faience hay còn gọi là sành), hay Mallorca là một hòn đảo ở Địa Trung Hải (từ đó có tên mặt hàng majolica, cũng có nghĩa là sành). Loại sành này xương có màu, xốp, được tráng men đục và trang trí nhiều màu sắc).

Vào những năm 600 TCN nước Trung Hoa cổ đã sản xuất được đồ sứ. Đến thế kỷ 9 SCN (đời Đường) nghề sứ Trung Quốc đã rất phát triển. Đến thế kỷ 16 đời nhà Thanh thì bước vào thời kỳ cực thịnh.

Ở Châu Âu mãi đến năm 1709, một người Đức là Johann Friedrich Bottger đã sản xuất được đồ sứ giống đồ sứ Trung Quốc. Năm 1759 người Anh Josial Wedgwood sản xuất được sành dạng đá (một loại sành có xương mịn, trắng, kết khối tương đối tốt, chất lượng hơn hẳn sành thông thường tuy chưa bằng đồ sứ). Trong 1/4 cuối cùng của thế kỷ 18 sành dạng đá đã đẩy lùi mặt hàng majolica. Trong thế kỷ 19 ở châu Âu mặt hàng này thay thế cho đồ sứ đắt tiền. Chỉ sau khi giá cả hàng sứ rẻ đi, với những tính chất tuyệt vời của nó mới đẩy lùi được mặt hàng sành dạng đá.

Ở Việt Nam, ông cha ta đã sản xuất được đồ gốm từ thời thượng cổ, cách đây 4500 năm. Vào thời đầu các vua Hùng chúng ta đã có gốm Phùng Nguyên, gò Mun (Vĩnh Phú) nung ở nhiệt độ 800 - 900⁰C, xương gốm bắt đầu được tinh luyện.

Từ thế kỷ 11 chúng ta đã sản xuất được gốm men Đại Việt nổi tiếng với các trung tâm Hà Bắc, Thanh Hóa, Thăng Long, Đà Nẵng.

Từ thời Trần có gốm Thiên Trường (Hà Nam Ninh) với sản phẩm bát đĩa, bình lọ phủ men ngọc, men nâu.

Từ cuối đời Trần vào thế kỷ 14 bắt đầu hình thành làng gốm Bát Tràng nổi tiếng đến ngày nay.

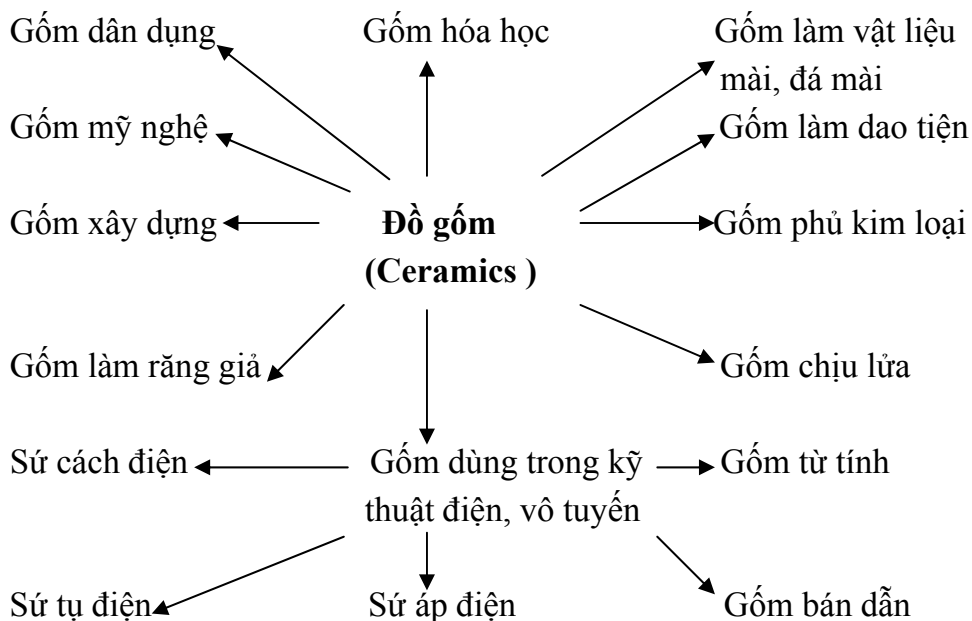
1.3. PHÂN LOẠI ĐỒ GỐM

Theo cấu trúc và tính chất sản phẩm: gốm thô, gốm mịn, gốm đặc biệt.

Theo mặt hàng: thực chất là phân loại theo nguyên liệu chủ yếu sản xuất ra sản phẩm đó như gạch ngói, sành tráng thạch, sành đá vôi, sứ frit, sứ corundon ...

Theo lĩnh vực sử dụng: theo 1 nhóm sản phẩm có đặc tính kỹ thuật giống nhau. Nó cho ta một khái niệm chung về vai trò của ngành kỹ thuật gốm trong nền kinh tế quốc dân.

PHÂN LOẠI GỐM THEO LĨNH VỰC SỬ DỤNG



2. CHƯƠNG 2: NGUYÊN LIỆU

Theo truyền thống người ta chia nguyên liệu để sản xuất gốm sứ làm 3 loại chính :

Nguyên liệu dẻo: các loại cao lanh và đất sét, chúng tạo điều kiện để tạo hình phôi liệu dẻo. Tính dẻo ở đây là do các khoáng sét mà ra.

Nguyên liệu không dẻo, loại được gọi là nguyên liệu đầy: làm giảm sự co ngót khi sấy và nung, tạo điều kiện để chống nứt khi sấy và nung, nhưng đồng thời cũng làm giảm khả năng tạo hình. So với nguyên liệu dẻo thì nguyên liệu đầy có các hạt thô hơn, hạt thường không xộp, tương đối ổn định và không biến tính khi nung, khi nung không co ngót. Nguyên liệu đầy điển hình như thạch anh, corundon, đất sét nung (samốt) v.v...

Nguyên liệu không dẻo, loại được gọi là chất trợ dung : theo quan điểm tạo hình và sấy thì loại nguyên liệu này tương tự như loại 2, nhưng chức năng chính của nó là tạo pha lỏng khi nung. Điều này sẽ tạo điều kiện và thúc đẩy nhanh quá trình kết khối. Điển hình cho loại này là tràng thạch alkali hay các nguyên liệu chứa các oxit kiềm thổ chẳng hạn.

Đứng về mặt bản chất tạo thành vật liệu gốm thì nhóm 1 (nguyên liệu dẻo) là quan trọng nhất vì khoáng caolinit trong đất sét sau quá trình nung hình thành pha tinh thể mullit, là khoáng đóng vai trò quyết định hình thành nên những tính chất của gốm.

Định nghĩa nguyên liệu dẻo: nguyên liệu khi trộn cùng với nước tạo nên vật thể dẻo có thể tạo hình được.

Tiếp theo là nhóm 3: chức năng chính của nó là tạo pha lỏng khi nung. Sau khi nung tồn tại dưới dạng pha thủy tinh.

Nhóm 2 là nguyên liệu đầy, nhưng thực ra cũng đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành nên những tính chất của sứ. Chẳng hạn corundon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ làm cho sản phẩm sứ có độ bền cơ và bền điện cao.

Nguyên liệu được gia công để có cỡ hạt thích hợp, sau đó phối theo một thành phần nhất định, sau quá trình nung nó cứng và sít đặc lại và vật liệu có thành phần pha như yêu cầu để sản phẩm có những tính chất kỹ thuật nhất định.

Ngoài các loại nguyên liệu đã nêu trên, trong công nghiệp sản xuất gốm kỹ thuật người ta dùng các **nguyên liệu tổng hợp** như các oxit TiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , BeO ... và các loại nguyên liệu khác

Để sản xuất khuôn người ta dùng thạch cao, nhựa épôxy.

Để sản xuất bao nung và các vật liệu chịu lửa hỗ trợ khi nung người ta dùng samốt, SiC , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$...

Để sản xuất chất màu và men người ta dùng các oxit mang màu như Cr_2O_3 , CoO , CrO_2 , MnO_2 , hay các oxit đất hiếm và một số kim loại quý như Au, Ag, Pt...

2.1. NGUYÊN LIỆU ĐỂ: CAO LẠNH VÀ ĐẤT SÉT

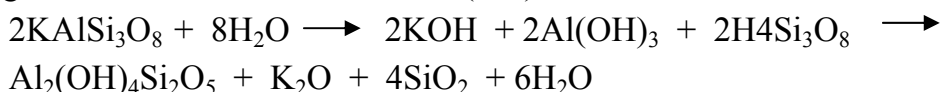
2.1.1. Nguồn gốc, sự thành tạo cao lanh và đất sét

Cao lanh và đất sét là sản phẩm phong hoá tàn dư của các loại đá gốc chứa tràng thạch như pegmatit, granit, gabro, bazan, rhyolit. Ngoài ra nó còn có thể được hình thành do quá trình biến chất trao đổi các đá gốc như quắcphophia.

Cao lanh nguyên sinh (tức cao lanh thô) là cao lanh hình thành ngay tại mỏ đá gốc. Nếu sản phẩm phong hoá tàn dư, nhưng bị nước, băng hà, gió cuốn đi rồi lắng đọng tại các chỗ trũng hình thành nên các mỏ cao lanh hay đất sét trầm tích - còn gọi là cao lanh thứ sinh.

Như vậy sự hình thành các mỏ cao lanh và đất sét là do chịu sự tác dụng tương hỗ của các quá trình hoá học, cơ học, sinh vật học bao gồm các hiện tượng phong hoá, rửa trôi và lắng đọng trong thời gian dài.

Cơ chế phản ứng quá trình phong hoá xảy ra như sau, nếu chúng ta coi đá gốc trực tiếp phong hoá thành cao lanh là trường thạch kali. Khi độ pH của môi trường là 3-4 thì khoáng chính hình thành là caolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$



Khi độ pH của môi trường là 8-9 thì khoáng chính hình thành là montmorillonit $\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{0,33}\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Như vậy là H_2CO_3 và một số acid hữu cơ khác đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình phong hoá đá gốc thành cao lanh.

Quá trình thành tạo cao lanh có thể còn qua các khoáng trung gian chẳng hạn muscovit $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (một dạng mica ngậm nước) rồi mới chuyển thành caolinit.

Trong nhiều trường hợp xảy ra sự thay thế đồng hình của Fe^{+3} thay Al^{+3} thì cơ chế còn phức tạp hơn.

2.1.2. Thành phần hoá và khoáng vật :

Cao lanh và đất sét xét theo thành phần hoá, thành phần khoáng cũng như cấu trúc bao gồm 28 loại đơn khoáng khác nhau, chia thành các nhóm khoáng.

Mỗi nhóm khoáng bao gồm các đơn khoáng có cấu trúc hoặc tính chất gần giống nhau. Ba nhóm khoáng quan trọng nhất đối với ngành công nghiệp gốm sứ là:

2.1.2.1. Nhóm caolinit

Đặc trưng của nhóm caolinit là khoáng caolinit (tên khoáng này được lấy làm tên cho cả nhóm), là khoáng chủ yếu trong các mỏ cao lanh và đất sét, có công thức hoá học là $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thành phần hóa của khoáng này là SiO_2 : 46.54%; Al_2O_3 : 39.5%; H_2O : 13.96%.

Nếu mỏ cao lanh nào chứa chủ yếu là khoáng caolinit thì có chất lượng rất cao và chứa rất ít tạp chất gây màu (hàm lượng oxit sắt $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$).

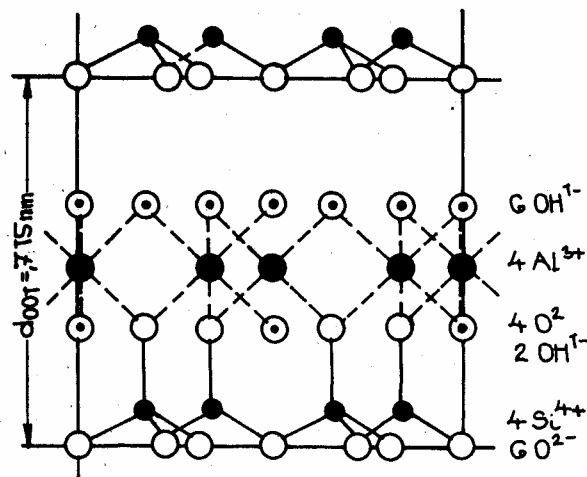
Thông thường thành phần khoáng của đất sét ngoài các khoáng sét (ví dụ caolinit) còn chứa một lượng tràng thạch (do đá gốc chưa phong hóa hoàn toàn) và SiO_2 tự do (hình thành trong quá trình phân hóa). Để thuận tiện cho việc tính toán phối liệu gốm sứ, người ta quy thành phần khoáng vật của một mỏ cao lanh theo thành phần khoáng hợp lý bao gồm:

- Khoáng vật sét (tính theo caolinit) được ký hiệu là T, quy ra %.
- Thạch anh ký hiệu là Q, quy ra %.
- Tràng thạch kali ký hiệu là F, quy ra %.

$$T + Q + F = 100\%$$

Nếu trong thành phần hóa của một loại cao lanh nào đó có chứa CaO hay MgO $\geq 1\%$ thì lượng CaO hay MgO đó được coi là của cacbonat, tức là tồn tại ở dạng CaCO_3 hay là MgCO_3 . Nếu hàm lượng các oxit ấy $< 1\%$ thì coi sự có mặt của chúng là sự thay thế đồng hình của các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} vào trong mạng lưới tinh thể khoáng sét. Tương tự nếu hàm lượng FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1\%$ thì ta coi chúng là hợp chất chứa sắt (ví dụ $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Về mặt cấu trúc mạng tinh thể caolinit bao gồm 2 lớp: lớp tứ diện chứa cation Si^{4+} ở tâm, lớp bát diện chứa cation Al^{3+} ở tâm ứng với $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và $[\text{AlO}_6]^{9-}$. Hai lớp này tạo thành gói hờ có chiều dày $7.21 - 7.25 \text{ \AA}$ trong đó các nhóm OH phân bố về một phía. Tinh thể caolinit có dạng miếng hay dạng vảy 6 cạnh, đường kính hạt caolinit từ $0.1 - 0.3 \mu\text{m}$.



Hình 1. Mạng lưới caolinit (theo Gruner)

Caolinit hầu như không trương nở trong nước, độ dẻo kém, khả năng hấp phụ trao đổi ion yếu (thường từ $5 \div 10$ mili đương lượng gam đối với 100 g cao lanh khô), khối lượng riêng của khoáng caolinit khoảng $2.41 \div 2.60 \text{ g/cm}^3$.

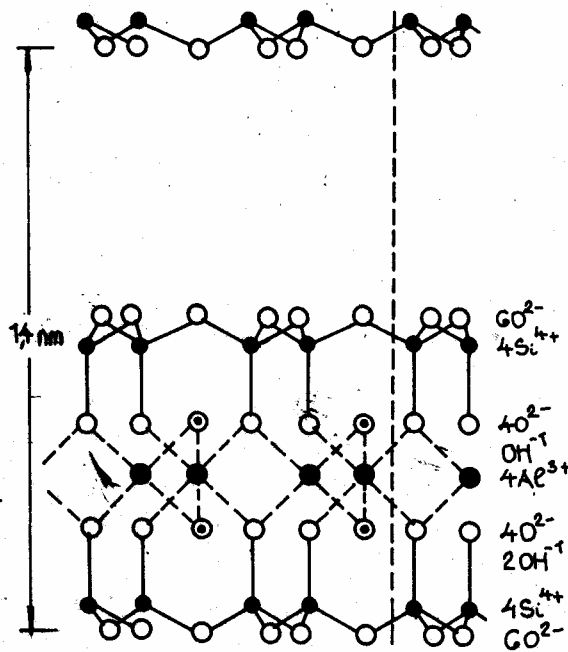
Trong nhóm này còn có khoáng halloysit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thường đi kèm với caolinit. Nó được coi là sản phẩm hydrat hóa của caolinit.

2.1.2.2. Nhóm montmôrilônit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$)

Mạng lưới tinh thể khoáng này gồm 3 lớp (2 tứ diện $[SiO_4]$ và 1 bát diện $[AlO_6]$). So với caolinit thì khoáng này có lực liên kết yếu hơn, ở đây các nhóm OH^- nằm bên trong 3 lớp trên tạo thành gói kiểu kín.

Do có sự thay thế đồng hình, nên montmôrilônit thường chứa các cation Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} với hàm lượng khá lớn. Độ phân tán cao, hạt mịn, kích thước cỡ $0.06 \mu m$ có thể chiếm đến 40% (trong đất sét thường cỡ hạt trên chỉ chiếm 5-20%, trong cao lanh từ 0.5 – 1.5%) nên khoáng này có độ dẻo rất lớn.

Montmôrilônit là loại silicat 3 lớp nên khi có nước các phân tử H_2O có thể đi sâu vào và phân bố giữa các lớp làm cho mạng lưới của nó trương nở rất lớn, cũng chính do cấu trúc của bản thân nó nên khoáng này có khả năng hấp phụ trao đổi ion lớn. Khối lượng riêng montmôrilônit từ $1.7 \div 2.7 g/cm^3$. Trong sản xuất gốm khoáng này có tên là bentônit. Đối với gốm mịn khi phối liệu có độ dẻo kém người ta thường thêm một lượng 2 ÷ 5% bentônit để tăng độ dẻo.



Hình 2. Mạng lưới montmôrilônit

Trong nhóm này còn có khoáng berylit $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$, có cấu trúc và tính chất tương tự như montmôrilônit nhưng chứa rất nhiều oxit sắt (có thể đến 32%) nên ít công dụng.

2.1.2.3. Nhóm khoáng chứa alkali (còn gọi là illit hay mica):

Illit hay mica ngậm nước là những khoáng chính trong nhiều loại đất sét. Các dạng mica ngậm nước thường gặp là:

Muscôvit : $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

Biôtit : $K_2O \cdot 4MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$

Về mặt cấu trúc các khoáng này có mạng lưới tinh thể tương tự như các silicat 3 lớp nên tính chất của chúng rất giống nhau.

Trong nhóm này còn có một số khoáng khác có cấu trúc và tính chất tương tự như illit như là khoáng hydrophylit, vermiculit và các dạng thủy mica khác.

2.1.3. Các tính chất kĩ thuật

2.1.3.1. Thành phần hạt

Nhìn chung kích thước các hạt đất sét và cao lanh nằm trong giới hạn phân tán keo (<60 μm). Kích thước các loại tạp chất bao gồm thạch anh, tràng thạch, mica thường khá lớn.

Thành phần và kích thước hạt có tác dụng rất lớn đến khả năng hấp phụ trao đổi ion, tính dẻo, độ co khi sấy, cường độ mộc cũng như diễn biến tính chất của khoáng đó theo nhiệt độ nung.

2.1.3.2. Khả năng trương nở thể tích và hấp phụ trao đổi ion

Tính chất này của đất sét, cao lanh chủ yếu là do cấu trúc tinh thể của các đơn khoáng của nó quyết định.

Các silicat 2 lớp (caolinit): sự hấp phụ trao đổi cation trước hết và chủ yếu xảy ra ở các mặt cơ sở chứa SiO_2 bên ngoài của các cạnh tinh thể, đặc biệt là khi có sự thay thế đồng hình của Si^{4+} bằng Al^{3+} hay Fe^{3+} .

Các silicat 3 lớp (mônômôrilônit): đại lượng hấp phụ trao đổi ion lớn do sự thay thế đồng hình xảy ra đồng thời cả trong lớp tứ diện và bát diện. Khả năng trương nở thể tích lớn do có kiểu cấu trúc dạng vi vẩy chồng khít lên nhau, tạo điều kiện cho các phân tử nước dễ bám chắc vào khoảng không gian giữa các gói làm trương nở thể tích của nó lên đến 16 lần so với thể tích lúc đầu khan nước.

2.1.3.3. Đặc tính của đất sét và cao lanh khi có nước. Độ dẻo và khả năng tạo hình.

Độ dẻo của hỗn hợp đất sét và cao lanh khi trộn với nước là khả năng giữ nguyên hình dạng mới khi chịu tác dụng của lực bên ngoài mà không bị nứt. Nguyên nhân:

Khả năng trượt lên nhau của các hạt sét.

Hiện tượng dính kết các hạt sét với nhau thành một khối.

Thành phần, kích thước và hình dạng (vảy, ống, sợi) của hạt sét, cấu trúc của khoáng sét (ảnh hưởng đến chiều dày màng nước hydrat hoá) là những yếu tố chính ảnh hưởng đến độ dẻo.

Nói chung, nếu hàm lượng nước khoảng 16% đất sét đã nắm được thành nắm. Từ 21-26% hỗn hợp đã rất dẻo, có khả năng tạo hình bằng phương pháp dẻo. Độ dẻo đạt

cực đại khi lượng nước vừa đủ để thực hiện quá trình hydrat hoá hoàn toàn, cho phép tạo hình dẻo.

Lượng nước đủ thực hiện quá trình hydrat hoá hoàn toàn phụ thuộc vào cấu trúc đơn khoáng của đất sét. Chẳng hạn đất bentônit (chứa khoáng mônmôrilônit) có độ dẻo cao nhất, mịn nhất. Thường trong bài phối liệu người ta chỉ dùng khoảng 5-10% do nó có khả năng trao đổi ion lớn và khả năng thay thế đồng hình làm hàm lượng sắt trong nó cao. Bentônit rất khó sấy vì có độ co khi sấy lớn, thời gian sấy lâu. Trong sản xuất nếu gặp đất này chúng ta phải cho đủ lượng nước theo đúng công thức của nó (nước cấu trúc nằm giữa các lớp khoáng).

Khi lượng nước đủ lớn (khoảng 28%) thì hồ cao lanh, đất sét lại chảy thành dòng liên tục, cho phép ta tạo hình bằng phương pháp hồ đổ rót.

Chỉ số dẻo: là hiệu số độ ẩm của giới hạn chảy và giới hạn lặn.

Giới hạn chảy được xác định theo vica chuẩn. **Giới hạn lặn** xác định theo phương pháp cô điển (tạo đất thành sợi $\varnothing = 2-3$ mm).

Phương pháp xác định chỉ số dẻo trên dụng cụ của Perfferkorn cho kết quả chính xác hơn.

Dãy Hofman cho biết các tính chất của phối liệu gốm sứ biến thiên theo các ion được trao đổi như thế nào. Dãy này có ý nghĩa rất lớn khi chuẩn bị phối liệu gốm sứ, đặc biệt là lúc pha loãng hồ đổ rót.



Chiều dày lớp điện tích kép	tăng	→
Điện thế zeta ζ	tăng	→
Chỉ số dẻo	tăng	←
Độ nhớt	tăng	←
Mật độ biểu kiến	tăng	←

Dãy Hofman

2.1.3.4. Sự biến đổi của đất sét và cao lanh khi nung :

Khoáng chính và phổ biến nhất trong đất sét và cao lanh là caolinit.

Khi nung nóng xảy ra các hiện tượng chính sau đây:

- Biến đổi thể tích kèm theo mất nước lý học.
- Biến đổi thành phần khoáng bao gồm mất nước hoá học, biến đổi cấu trúc tinh thể khoáng cũ (kể cả biến đổi thù hình).
- Các cấu tử phản ứng với nhau để tạo ra pha mới.
- Hiện tượng kết khối.

Để khảo sát diễn biến lúc nung của các khoáng sét, chúng ta có thể sử dụng nhiều phương pháp riêng biệt hay kết hợp các phương pháp để thu được kết quả với độ tin cậy cao hơn. Các phương pháp thường dùng là:

- Phương pháp nhiệt vi sai.

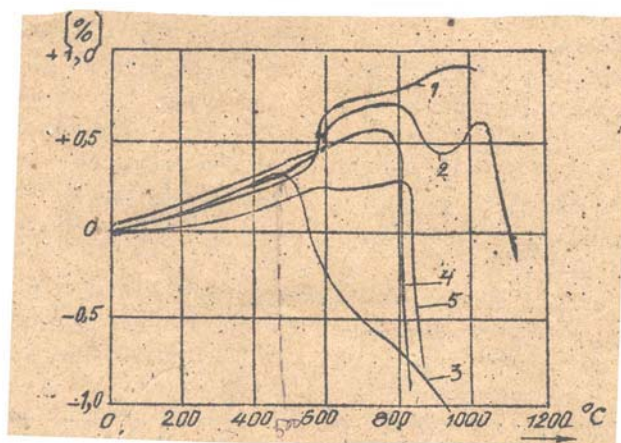
- Phương pháp nhiễu xạ Ronghen
- Phương pháp xác định đường cong co và giãn nở liên tục qua kính hiển vi nhiệt độ cao hoặc bằng dilatomet.
- Phương pháp thạch học dùng các loại kính hiển vi để quan sát sự thay đổi cấu trúc của mẫu nung.

Ví dụ chúng ta sử dụng **phương pháp xác định đường cong co giãn nở liên tục** của khoáng caolinit nguyên chất và vài loại đất sét cao lanh như hình 3.

Từ 20 - 500°C: giãn nở liên tục (giống các vật thể rắn khác)

Trên 500°C: bắt đầu co (do mất nước hoá học)

Từ 500°C trở đi: đường cong co giãn nở tỷ lệ thuận với nhiệt độ (do tốc độ co trong các khoảng nhiệt độ khác nhau có thể có sự đột biến bất thường, nhất là lúc có mặt một vài loại khoáng khác, ví dụ có nhiều SiO_2 tự do). Tùy tạp chất chứa trong nó (nhất là các oxyt dễ chảy) mà nhiệt độ kết thúc hiện tượng sẽ khác nhau (thường trên 1000°C).



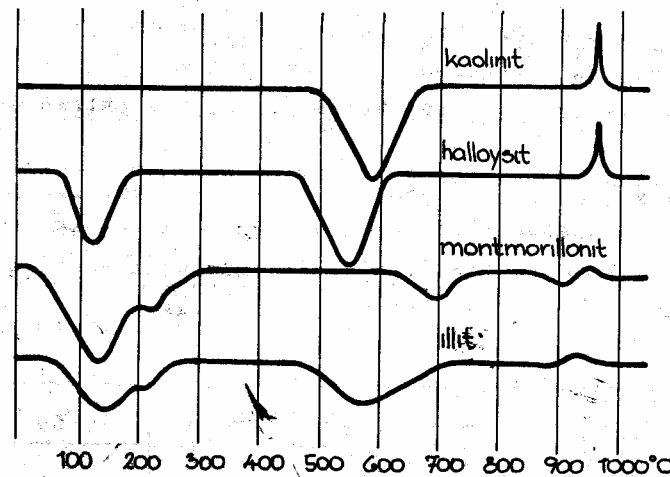
Hình 3. Đường cong co, giãn nở liên tục

1-Đất sét chứa nhiều SiO_2 2-Đất sét chứa nhiều CaO 3-Đất sét chủ yếu là caolinit
4-Đất sét chủ yếu là illit 5-Đất sét chủ yếu là monmôrilônit

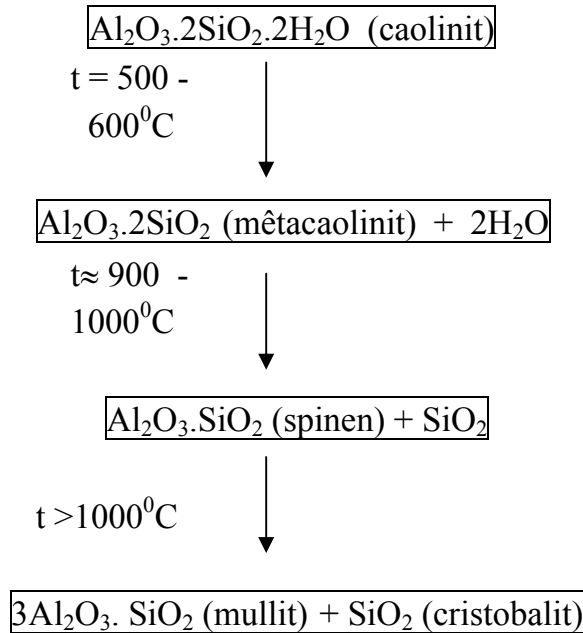
Ví dụ phương pháp thứ hai là **biểu đồ phân tích nhiệt (DTA)** của các khoáng chính trong đất sét và cao lanh như trên hình 4.

Các hiệu ứng nhiệt chúng ta nhìn thấy trên biểu đồ:

- Hiệu ứng thu nhiệt ở 585°C ứng với quá trình mất nước hóa học hình thành métacaolinit.
- Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ nhất nằm trong khoảng 900 - 1000°C ứng với quá trình hình thành spinen.
- Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ hai khoảng trên 1000°C ứng với sự hình thành và tăng cường khoáng mullit. Nếu nung đến nhiệt độ cao hơn thì mullit đầu (dạng vảy nhỏ, nằm xen kẽ nhau giống nỉ, dạ) sẽ tái kết tinh thành mullit thứ cấp có dạng hình kim.



Hình 4. Biểu đồ DTA của các khoáng chính trong đất sét và cao lanh
Phản ứng hoá học tổng quát khi nung caolinit có thể viết theo sơ đồ trong hình 5.



Hình 5. Sơ đồ các phản ứng hoá học xảy ra khi nung caolinit

Một điểm đặc biệt của cao lanh và đất sét khi nung ở nhiệt độ cao là hiện tượng kết khối. Đó là quá trình sít đặc và rắn chắc lại của các phần tử khoáng vật (sản phẩm) dạng bột tơi dưới tác dụng của nhiệt độ hay áp suất, hoặc tác dụng đồng thời của cả hai yếu tố đó.

Vật thể đã kết khối có cường độ cơ học cao, độ xốp và khả năng hút nước nhỏ, mật độ hay khối lượng thể tích sẽ lớn nhất.

Hiện tượng kết khối có mặt pha lỏng bao giờ cũng xảy ra mãnh liệt hơn.

Sản phẩm muốn kết khối tốt trong điều kiện thông thường phải nung đến nhiệt độ $\geq 0,8 T$ (T là độ chịu lửa hay nhiệt độ nóng chảy).

Khoảng kết khối là hiệu số nhiệt độ giữa nhiệt độ kết thúc quá trình và nhiệt độ bắt đầu kết khối (xác định được bằng cách theo dõi diễn biến các tính chất của mẫu nung theo nhiệt độ).

Nhiệt độ bắt đầu kết khối là nhiệt độ ứng với nó các tính chất bắt đầu thay đổi đột ngột.

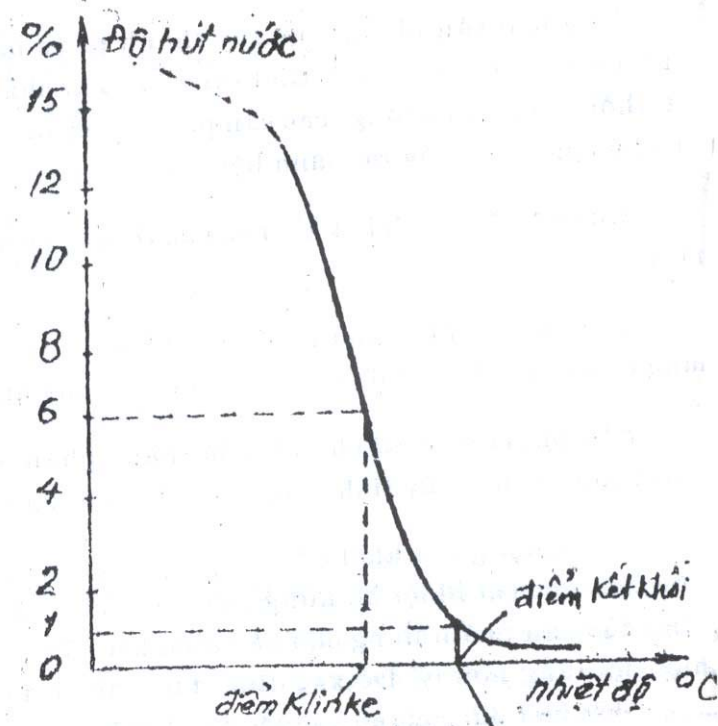
Nhiệt độ kết thúc quá trình kết khối là nhiệt độ mà ở đó các tính chất của sản phẩm nung đạt được giá trị cực đại hay cực tiểu.

Muốn sản phẩm nung dễ dàng trong các lò công nghiệp thường khoảng kết khối phải $\geq 50^{\circ}\text{C}$.

Để biểu thị quá trình kết khối người ta hay dùng các tính chất sau đây của sản phẩm nung: độ xốp, mật độ, khả năng hút nước. Trong đó khả năng hút nước được coi như là tiêu chuẩn đầu tiên để so sánh mức độ kết khối của sản phẩm nung.

Đối với gốm mịn, sản phẩm được coi là đạt độ kết khối tốt khi độ hút nước của chúng xấp xỉ 0%. Đối với nhóm gốm xây dựng độ hút nước 1% được gọi là điểm kết khối và nhiệt độ tương ứng được coi là nhiệt độ kết khối.

Đối với nhóm gốm có xương xốp và vật liệu chịu lửa, độ hút nước nằm trong giới hạn 6 - 1% được coi là kết khối khá tốt. Chúng ta xét biểu đồ nhiệt độ - độ hút nước của sản phẩm gạch clinker với độ hút nước là 6% như trên hình 6. Điểm nhiệt độ nung ứng với độ hút nước 6% gọi là điểm clinker.



Hình 6. Biểu đồ độ hút nước - nhiệt độ nung của gạch clinker

Xét chất lượng và phạm vi sử dụng của đất sét và cao lanh bao gồm các điểm cơ bản sau: nguồn gốc, phương pháp khai thác tuyển chọn; thành phần hóa học trung bình; thành phần khoáng hợp lý (T-Q-F); các tính chất cơ lý như độ bền của mội theo phương pháp đổ rót, khả năng đổ rót, màu sắc sau khi nung ở 1350°C , độ hút nước ở 1350°C , độ co sấy, độ co nung ở 1350°C , độ co tổng, độ ẩm tự nhiên, lượng còn lại trên sàng 0.063 mm, độ chịu lửa.

2.2. NGUYÊN LIỆU GẦY

2.2.1. Tràng thạch và các hợp chất chứa nó

Về mặt hóa học tràng thạch là những aluminôsilicat K, Na, Ca tức $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ hay $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, K^+ có thể được thay thế bởi Ba^{2+} , Sr^{2+} nhưng rất hiếm.

Trong thực tế ít khi chúng tồn tại ở dạng đơn khoáng riêng biệt mà phổ biến là các hỗn hợp đồng hình. Chúng được chia ra các nhóm phụ sau :

- *Nhóm phụ plagioclaz*: là hỗn hợp đồng hình của tràng thạch natri (albit $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) và tràng thạch canxi (anortit $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$).

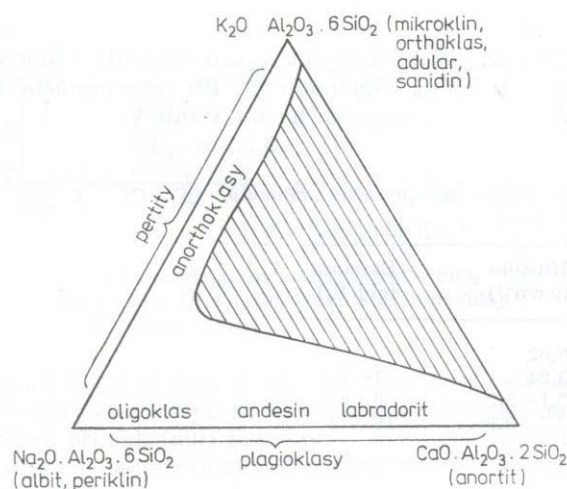
- *Nhóm phụ ortoklaz*: là hỗn hợp đồng hình của tràng thạch kali ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) và natri. Nhóm này có các dạng đồng hình chủ yếu sau :

- + Ortoklaz đơn tà nhiệt độ thấp $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.
- + Natriortoklaz $\text{NaK}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ đơn tà nhiệt độ thấp.
- + Mikrolin $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, có thể chứa Na_2O , loại tam tà.
- + Anorthoklaz (Na, K) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, loại tam tà.

Khoáng sàng pecmatit của tràng thạch alkali chứa chủ yếu là microlin.

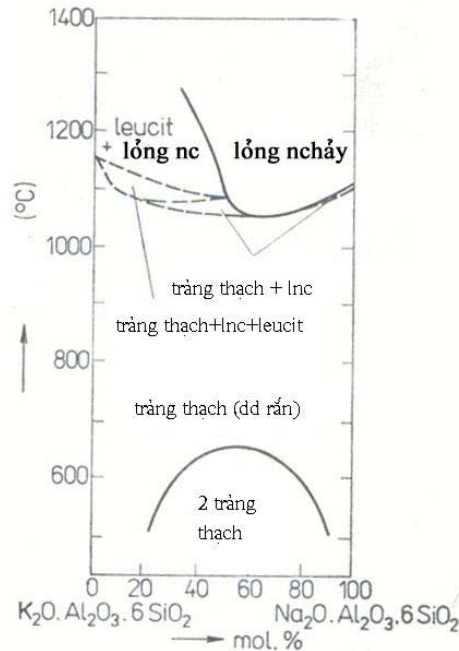
Các hỗn hợp đồng hình của tràng thạch là rất phức tạp, cho đến nay vẫn chưa tìm thấy dung dịch rắn của tràng thạch kali và canxi.

Biểu đồ 3 cấu tử của các dạng đồng hình của tràng thạch như trên hình 7.



Hình 7. Hỗn hợp đồng hình của tràng thạch

Tác dụng của tràng thạch: có tác dụng tạo pha lỏng trong quá trình nung, hạ nhiệt độ nung và thúc đẩy quá trình kết khối sản phẩm gốm. Chúng ta thấy rõ điều đó qua nghiên cứu biểu đồ pha của hệ ortoklaz-albit (theo Bowen và Turtule 1950) trên hình 8.



Hình 8. Biểu đồ pha của hệ ortoklaz-albit (theo Bowen và Turtule 1950)

Tràng thạch kali có tác dụng tốt trong xương sứ vì cho phép hạ thấp nhiệt độ nung song khoảng nung rộng, sứ ít bị biến hình (nên còn gọi là tràng thạch phối liệu). Tràng thạch natri lại thích hợp cho men sứ: độ nhót của men bé, dễ chảy, men bóng láng hơn.

Trong thực tế tràng thạch tồn tại ở dạng dung dịch rắn. Đối với xương sứ khi hỗn hợp đó chiếm 60% tràng thạch kali và 40% tràng thạch natri vẫn dùng rất tốt. Đối với men sứ tỉ lệ $K_2O/Na_2O \approx 1/1$ tính chất men vẫn tương tự như tràng thạch natri nguyên chất.

Tác dụng của tràng thạch đối với xương sứ còn ở chỗ khi nó nóng chảy có khả năng hòa tan thạch anh (SiO_2) hay sản phẩm phân hủy của cao lanh khi dung dịch đó đạt đến bão hòa sẽ tái kết tinh mullit dạng hình kim.

Vai trò của tràng thạch trong công nghiệp gốm sứ là rất quan trọng vì chẳng những nó quyết định điều kiện công nghệ (nhiệt độ nung) mà còn ảnh hưởng lớn đến các tính chất kĩ thuật của sứ. Sứ muốn có độ trong cao (khả năng cho ánh sáng xuyên qua lớn) ngoài việc hạn chế các oxyt gây màu ($Fe_2O_3 + TiO_2$) phải đưa vào một lượng tràng thạch đủ lớn (29 - 30 %). Đối với sứ cách điện cao thế, muốn có độ bền điện cao hàm lượng tràng thạch $\geq 30 \%$.

2.2.2. Thạch anh (quartz)

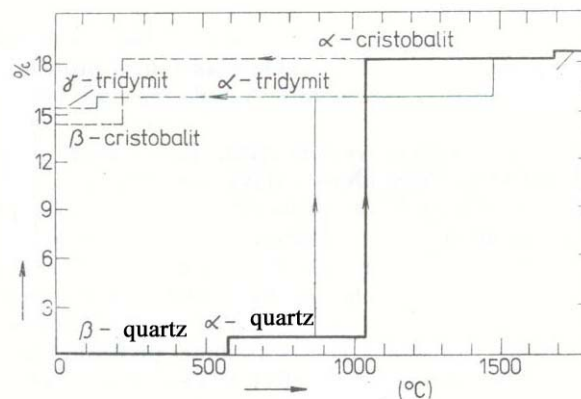
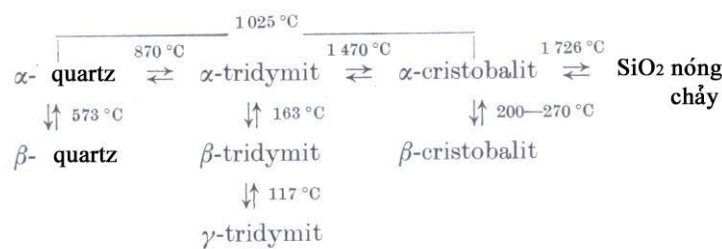
Công thức hoá học của thạch anh (quartz) là SiO_2 , nó rất phổ biến trong vỏ quả đất.

Trong thiên nhiên thạch anh tồn tại dưới 2 dạng chính:

- *Dạng tinh thể* bao gồm cát thạch anh, quaczit và sa thạch. Cát sạch chứa chủ yếu là SiO_2 là nguyên liệu chính cho công nghiệp thủy tinh và men sứ.

- *Dạng vô định hình* bao gồm đá cuội (flint) và diatomit. Đá cuội nếu loại có độ cứng cao, độ bào mòn nhỏ và bề mặt ngoài nhẵn thì dùng làm bi nghiền để nghiền nguyên liệu, phối liệu gốm sứ rất tốt.

Khi sử dụng thạch anh điều cơ bản là phải quan tâm đầy đủ đến đặc tính biến đổi thù hình của nó. Đặc điểm này làm chúng ta phải quan tâm đầy đủ đến các giai đoạn nung có sự biến đổi thù hình của quắc (có kèm theo sự biến đổi thể tích) để không làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Hình 9 nêu lên sơ đồ tóm tắt sự biến đổi thù hình và tính chất của các dạng đó.



Hình 9. Sơ đồ tóm tắt sự biến đổi các dạng thù hình của thạch anh

Yêu cầu chung của thạch anh dùng trong công nghiệp gốm sứ là hàm lượng SiO_2 càng cao và lượng các ôxyt gây màu càng ít càng tốt.

2.2.3. Các loại nguyên liệu khác

Công nghiệp gốm sứ còn dùng nhiều loại nguyên liệu khác như hoạt thạch (talc) $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, đá vôi CaCO_3 , đolômit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (trong đó CaCO_3 chiếm 54.27% TL, MgCO_3 chiếm 45.73% TL), các hợp chất chứa BaO, TiO_2 , Zr_2O_3 , Al_2O_3 v.v... Ngoài ra còn dùng các ôxyt thuộc họ đất hiếm như La_2O_3 , BeO, ThO_2 , hay các ôxyt thuộc nhóm chuyển tiếp như CoO, Cr_2O_3 v.v... thường được dùng để sản xuất chất màu.

Khi sử dụng các hợp chất thiên nhiên như hoạt thạch, đá vôi v.v... cần lưu ý đến lượng tạp chất trước hết là Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 v.v... có trong hợp chất đó vì đây là các ôxyt làm giảm chất lượng sản phẩm (ví dụ gây màu). Trong nhiều trường hợp chúng được dùng như nguyên liệu chính, ở một số trường hợp khác được dùng như phụ gia.

2.2.4. Nguyên liệu làm khuôn

Phổ biến nhất người ta hay dùng là khuôn thạch cao. Ngày xưa người ta dùng khuôn gỗ.

Trong thiên nhiên thạch cao tồn tại dưới dạng dihydrat sulfat canxi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (với 21 % nước kết tinh). Lúc sản xuất khuôn người ta dùng thạch cao chứa 0.5 phân tử nước ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), dạng thạch cao này nhận được bằng cách sấy bột thạch cao sống $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ 170°C . Khi trộn thạch cao chứa 0.5 phân tử nước với một lượng nước thích hợp (thường từ 50 - 55 % khối lượng) nó sẽ thực hiện phản ứng hydrat hóa (gọi là quá trình đông rắn) cho cường độ cơ học khá cao nhưng độ xốp lớn. Chú ý nếu sấy trên 180°C , đặc biệt đến gần 300°C thì sẽ làm giảm thậm chí mất hẳn khả năng hydrat hóa.

Hiện nay ngoài thạch cao người ta còn dùng nhựa nhân tạo polyester hay epoxy

3. CHƯƠNG 3: GIA CÔNG VÀ CHUẨN BỊ PHỐI LIỆU

Giữ vai trò rất quan trọng vì tạo điều kiện cải thiện nhiều tính chất của nguyên phối liệu cũng như chất lượng của sản phẩm nung.

Bao gồm : -Làm giàu và tuyển chọn nguyên liệu.

-Gia công thô và gia công trung bình các loại nguyên liệu.

-Gia công tinh (nghiền mịn) nguyên phối liệu.

-Chuẩn bị phối liệu theo yêu cầu từng loại sản phẩm phù hợp với các phương pháp tạo hình khác nhau.

3.1. NGHIỀN

Tạo độ mịn cho nguyên phối liệu, tạo điều kiện cho phản ứng nhiệt độ cao khi nung vì diện tích tiếp xúc giữa các hạt lớn, mặt khác quá trình nghiền mịn tạo ra số khuyết tật trên bề mặt các tinh thể vật chất nhiều hơn.

Chia làm ba loại: nghiền thô, nghiền trung bình và nghiền mịn.

3.1.1. Nghiền thô và nghiền trung bình

Nhằm đập và nghiền nguyên liệu dạng cục lớn đến yêu cầu cho phép nạp vào máy nghiền mịn.

Thường dùng máy đập búa, đập hàm, nghiền bánh xe... cho thạch anh, tràng thạch.

Thường dùng máy thái đất, máy nghiền trục trơn hay máy nghiền trục loại có răng cho các nguyên liệu mềm hơn như đá phấn, đất sét, cao lanh...

3.1.2. Nghiền mịn

Yêu cầu nghiền mịn là kích thước hạt vật liệu sau khi nghiền phải $\leq 63 \mu\text{m}$ (tức qua hết sàng 10000 lỗ/cm²) trong đó cỡ hạt từ 1- 20 μm phải chiếm đa số.

Nguyên liệu nạp vào máy nghiền bi thường yêu cầu $\leq 1 \text{ mm}$.

3.2. CHUẨN BỊ PHỐI LIỆU :

Yêu cầu cơ bản của việc chuẩn bị phối liệu là :

- Đạt được độ chính xác cao nhất về thành phần hoá và tỉ lệ các loại cỡ hạt, thành phần phối liệu và các tính chất kỹ thuật của nó ở các khâu khác nhau trong dây chuyền công nghệ để đảm bảo đúng tính chất cần mong muốn của các loại sản phẩm sau khi nung.

- Đạt được độ đồng nhất cao về thành phần hoá, thành phần hạt, lượng nước tạo hình, chất điện giải hay các loại phụ gia v.v... trong phối liệu theo thời gian và vị trí khác nhau.

3.2.1. Kiểm tra nguyên liệu và tính bài phối liệu

Người ta thường tiến hành nghiêm ngặt việc kiểm tra chất lượng đầu vào của tất cả các loại nguyên liệu dùng cho quá trình sản xuất, nhất là đối với các sản phẩm gốm có yêu cầu chất lượng cao (như gốm mịn, gốm kỹ thuật ...). Việc kiểm tra bao gồm: phân tích thành phần hoá, thành phần khoáng, các tính chất công nghệ của nguyên liệu

(chẳng hạn như độ dẻo và lượng nước tạo hình thích hợp của đất sét, khả năng đổ rót, độ mịn, độ co khi sấy và nung v.v...) để từ đó tính toán bài phối liệu sản xuất xương (hay men) bao gồm cấp phối của từng nguyên liệu một, được tính theo % trọng lượng hay phần trọng lượng.

Độ sạch cũng như chất lượng đạt yêu cầu của nguyên liệu, sự phân tích chính xác và tính toán đúng bài phối liệu là những tiền đề cơ bản để cho sản phẩm cuối cùng đạt chất lượng cao.

Việc tính toán các bài phối liệu để sản xuất các loại xương gốm sẽ được nêu trong phần sau, các bài phối liệu để sản xuất men gốm sẽ được nêu trong chương *Men phủ và chất màu trang trí sản phẩm gốm*.

Khi tính toán và thiết lập bài phối liệu người ta thường dùng nhiều nguyên liệu của cùng một loại (chẳng hạn đất sét có thể dùng từ hai đến ba loại). Mục đích là để ổn định thành phần phối liệu khi một nguyên liệu nào đó có thành phần dao động không mong muốn.

3.2.2. Chuẩn bị phối liệu:

Mục đích của việc chuẩn bị phối liệu là:

- Tạo ra phối liệu đúng theo bài cấp phối.
- Tiếp tục nghiền mịn các loại nguyên liệu đến cỡ hạt yêu cầu.
- Tạo được sự hoà trộn đồng nhất của tất cả các loại nguyên liệu trong phối liệu, có độ ẩm đồng nhất, có những thông số công nghệ tối ưu phù hợp với công đoạn tạo hình tiếp theo.

Phương pháp chuẩn bị phối liệu truyền thống là nghiền trộn chung các loại nguyên liệu thành huyền phù nước trong máy nghiền bi (phương pháp nghiền bi ướt). Khi máy nghiền bi quay, sự chà xát, va đập của bi đạn vào nhau và vào thân của thùng nghiền làm cho liệu được nghiền mịn và trộn đều. Cho đến nay đây vẫn là phương pháp hiệu quả nhất do có những **ưu điểm** sau:

- Nước là môi trường tốt giúp tăng cường quá trình nghiền và trộn đều, phối liệu sẽ đạt độ đồng nhất cao.
- Đất sét, cao lanh thường có độ ẩm dao động, ta chỉ cần các định chính xác độ ẩm của nó để tính đúng lượng nước cho vào nghiền (mà không cần sấy khô nguyên liệu nếu như chọn phương pháp nghiền khô)
- Tiêu tốn năng lượng để nghiền bé hơn nhiều so với nghiền khô.
- Hồ sau nghiền có thể đem dùng ngay để tạo hình đổ rót hay tạo hình dẻo sau khi qua ép lọc khung bản.

Nhược điểm là lượng hao mòn bi đạn, lớp lót thường lớn gấp 5 lần so với nghiền khô. Cho nên yêu cầu của bi đạn và lớp lót cần có tính chất giống vật liệu đem nghiền (coi lượng hao hụt bi đạn, lớp lót như một cấu tử của phối liệu) và sau mỗi lần nghiền cần bổ sung bi đạn. Đối với sành mịn và sứ vật liệu lót nên dùng đá hoa cương (granit) hay làm bằng silex (một dạng thạch anh vô định hình), bi là đá cuội (flint, là SiO_2 vô định hình) hay sứ cứng (sứ côrunduôn chẳng hạn); đối với máy nghiền phối liệu họ

titanat (TiO_2 , BaO v.v...) thì vật liệu lót và bi đạn là sứ rutin TiO_2 . Lót lót có thể làm bằng cao su cứng để không làm bẩn liệu bởi tạp chất sắt từ thân thùng nghiền.

Tỉ lệ nạp liệu thường như sau: Liệu nghiền : bi đạn : nước = 1 : 1: 1 đến 1 : 1: 0,5 tùy theo yêu cầu độ ẩm hồ ra, lượng và loại chất điện giải cho vào. Tỉ lệ 1:1:0,5 dùng cho hồ ra máy sấy phun trong sản xuất tấm ốp lát ceramic.

Trình tự nghiền như sau: trước hết người ta nghiền nguyên liệu gầy với khoảng 10% đất sét hay cao lanh lọc (để điều chỉnh độ nhớt của huyền phù và ngăn cản sự lắng). Lượng đất sét và cao lanh lọc còn lại được khuấy thành huyền phù trong bể khuấy, sau đó qua kiểm tra thành phần hạt và cả hai huyền phù sẽ trộn chung với nhau trong bể khuấy trộn. Hồ ra phải có độ nhớt biểu kiến thích hợp (0,2-1 Pa.s) và trọng lượng thể tích lớn.

Thời gian nghiền phụ thuộc vào độ lớn của thùng nghiền và độ mịn của nguyên liệu và dao động trong khoảng 10-60 h.

Người ta theo trình tự nghiền trên khi nguyên liệu đầu vào đạt yêu cầu, nghĩa là đất sét, caolin lọc đã ở trạng thái hạt mịn đạt yêu cầu (ở đất sét số lượng hạt $\leq 2 \mu\text{m}$ lớn hơn 50%). Chỉ còn thạch anh và trảng thạch là cần phải nghiền mịn. Nếu ta dùng cao lanh không lọc (có lượng hạt thô-chủ yếu là cát trong cao lanh-lớn) thì phải điều chỉnh quá trình nghiền để nghiền cả cao lanh. Người ta cũng có thể nghiền trộn tất cả nguyên liệu trong máy nghiền bi mà không cần dùng máy khuấy trộn.

3.2.3. Tính phối liệu :

3.2.3.1. *Phối liệu nhóm gốm xây dựng :*

Cơ sở để chọn phối liệu định hướng của nhóm này là thành phần hoá học lý thuyết trên biểu đồ Apgutchnit và biểu đồ thành phần tỷ lệ các cỡ hạt theo Winkler.

3.2.3.2. *Phối liệu sành đá vôi :*

Đất sét và cao lanh	khoảng 62 %
Quắc hay cát	khoảng 26 %
Đá vôi hay đá phấn	khoảng 12 %

3.2.3.3. *Sành trường thạch (hay sành cứng) :*

Đất sét trắng	đến 40 %
Cao lanh	đến 20 %
Trường thạch	đến 6 %

Phối liệu này nung ở nhiệt độ $\geq 1300^\circ\text{C}$.

3.2.3.4. *Phối liệu các loại sứ :*

Theo hệ ba cấu tử T-Q-F của Gilchrist và Klinefenter năm 1928. Trong đó :

T- vật chất sét tính theo khoáng caolinit

Q- thạch anh (SiO_2)

F- trường thạch kali nguyên chất

Việc tính phối liệu theo T-Q-F khi biết thành phần hoá học đã được chuẩn hoá bằng các hệ số sau :

$$\text{Hàm lượng K}_2\text{O} \times 5.9081 = \text{orthoklaz (K}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2\text{)}$$

$$\text{Hàm lượng K}_2\text{O} \times 1.0823 = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ có trong orthoklaz}$$

$$\text{Hàm lượng K}_2\text{O} \times 3.8230 = \text{SiO}_2 \text{ có trong orthoklaz}$$

$$\text{Hàm lượng Na}_2\text{O} \times 8.4573 = \text{albit (Na}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2\text{)}$$

$$\text{Hàm lượng Na}_2\text{O} \times 1.6440 = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ trong albit}$$

$$\text{Hàm lượng Na}_2\text{O} \times 5.8128 = \text{SiO}_2 \text{ trong albit}$$

$$\text{Hàm lượng CaO} \times 1.7840 = \text{CaCO}_3$$

$$\text{Hàm lượng MgO} \times 2.0915 = \text{MgCO}_3$$

$$\text{Hàm lượng Al}_2\text{O}_3 \times 2.5318 = \text{T (Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O)}$$

$$\text{Hàm lượng Al}_2\text{O}_3^* \times 1.1783 = \text{SiO}_2 \text{ trong T}$$

$$\text{Hàm lượng Al}_2\text{O}_3 \times 0.3530 = \text{H}_2\text{O trong T}$$

$$\text{Hàm lượng mất khi nung} \times 7.18 = \text{T (dùng để tính kiểm tra)}$$

$$\text{Lúc đó tính Q : } Q = 100 - (T + F)$$

$$F = \text{orthoklaz} + \text{albit}$$

Lúc tính cần chú ý là căn cứ vào lượng K₂O và Na₂O để tính lượng orthoklaz hay albit.

Tính Al₂O₃^{*} bằng cách lấy lượng Al₂O₃ tổng trừ đi lượng Al₂O₃ có trong orthoklaz và albit.

Nếu kết quả tính kiểm tra T bằng cách lấy lượng mất khi nung nhân với 7.18 sai khác nhiều so với việc tính T = Al₂O₃^{*} x 2.5318 điều đó có nghĩa là trong nguyên liệu có thêm vật chất hữu cơ hay cacbonat.

Khi quy về T-Q-F thường phải kể đến lượng tổng các oxyt Fe₂O₃, TiO₂, CaO v.v... tức 100 - (T + Q + F) bằng tổng các oxyt.

Nếu giá trị CaO, MgO ≥ 1 % có nghĩa là chúng có mặt trong nguyên liệu ở dạng CaCO₃ hay MgCO₃.

Ưu điểm của cách tính toán này là đơn giản, thuận tiện, cho phép tra cứu nhiệt độ nung theo biểu đồ và số liệu thu được là đáng tin cậy, sát với điều kiện thực tế sản xuất.

Tham khảo *Bảng tính phối liệu xương gốm sứ* soạn trên Excel. Trong trường hợp tính bài phối liệu không theo T-Q-F (trong phối liệu có các nguyên liệu khác như đá vôi, đá phấn, đolômít, talc...) thì có thể dùng *Bảng tính phối liệu thuỷ tinh*. Phối liệu xương gốm trong trường hợp này có thể được tính như phối liệu thuỷ tinh, tức là tính trực tiếp từ thành phần hoá của nguyên liệu theo thành phần hoá phân tích được của sản phẩm gốm. Bài phối liệu tính được trong cả hai trường hợp đều có tính định hướng, sau đó chúng ta phải điều chỉnh bài phối liệu theo thí nghiệm thực tế.

3.2.4. Chuẩn bị và gia công phối liệu gốm thô :

Mặt hàng gốm thô chủ yếu là sử dụng trong lĩnh vực xây dựng và dân dụng bao gồm gạch ngói, ống sành thoát nước và dẫn nước, gạchklinker, chum, vại, vật liệu chịu axit và các loại vật liệu xây dựng dạng dăm, sỏi nhân tạo như keramzit, aglôpôrit v.v...

3.2.4.1. Gia công tự nhiên sơ bộ.

Khai thác nguyên liệu dồn thành đồng tại mỏ hay kho. Nếu nguyên liệu có độ cứng khá cao, dạng cục (đất đồi) thì tiến hành ngâm tẩm trong các lô riêng có phun nước thỏa đáng. Khâu này xúc tiến quá trình hydrat hóa, trương nở thể tích, kết quả làm cho độ cứng giảm, độ dẻo tăng.

3.2.4.2. Gia công cơ khí

Nói chung gốm thô thường gia công và chuẩn bị theo các phương pháp sau :

- Chuẩn bị phối liệu bằng phương pháp ướt.
- Chuẩn bị phối liệu bằng phương pháp khô.
- Chuẩn bị phối liệu bằng phương pháp bán khô hay nửa khô, nửa ướt.
- Chuẩn bị phối liệu bằng phương pháp nhiệt.

Mỗi phương pháp đều có ưu nhược điểm riêng. Phương pháp khô thích hợp với đất sét có độ cứng cao, kém dẻo (phiến thạch sét), tạp chất nhiều. *Ưu điểm là:* dễ trộn đều, điều chỉnh được cấp phối hạt theo cỡ hạt mong muốn. *Nhược điểm là:* chỉ phù hợp với phương pháp tạo hình bán khô.

Phương pháp ướt là phương pháp cổ điển, rất phổ biến trong công nghiệp gốm sứ. *Ưu điểm:* dễ nâng cao cường độ mộc, độ dẻo phối liệu, tạo hình dễ dàng, phế phẩm ít, chất lượng bán thành phẩm và thành phẩm cao.

Nguyên liệu khai thác ở mỏ (cơ giới) → vận chuyển băng tải → kho, bãi chứa

nước
↓

→ vận chuyển vào các lô (xe) → băng tải → máy cung cấp → băng tải →

nước
↓

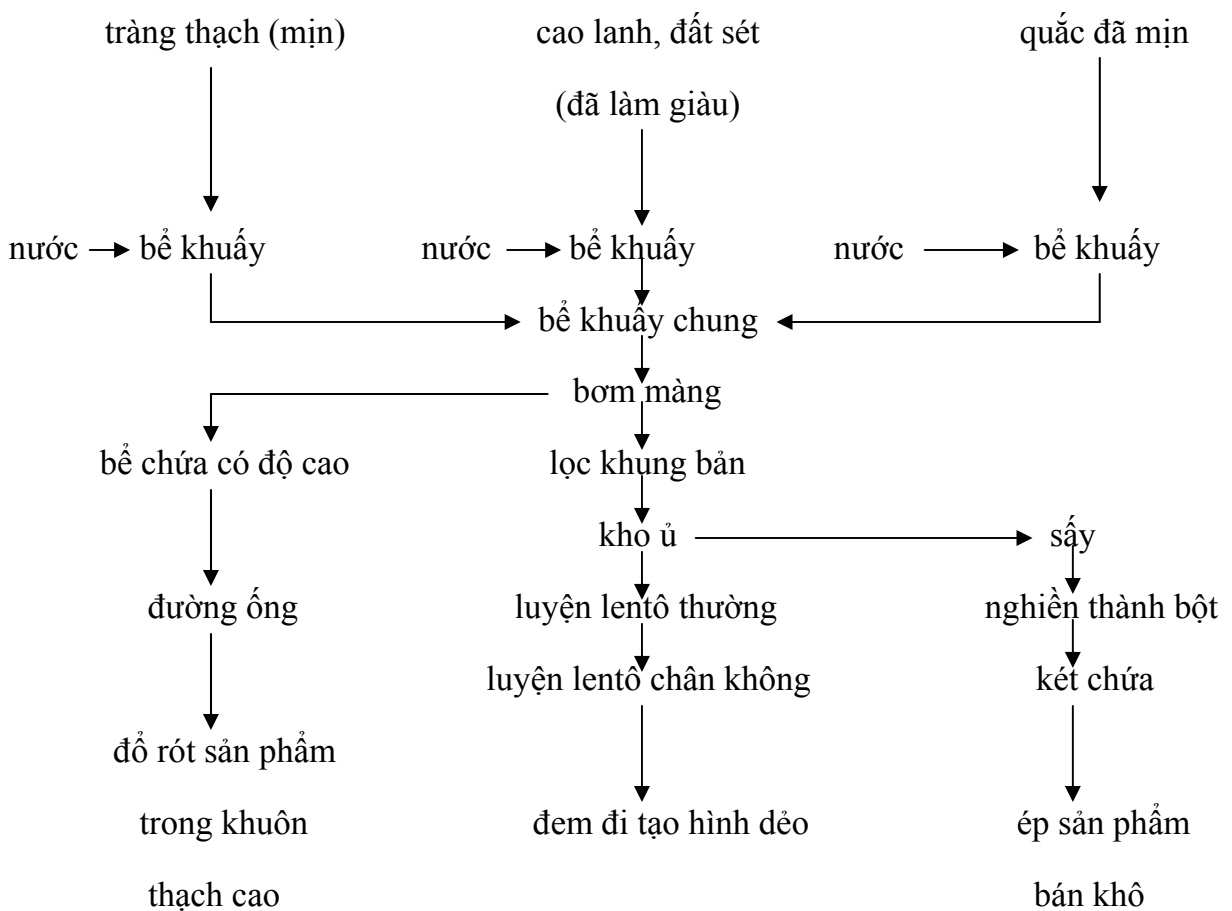
nghiền quả lăn ướt (xa luân) → đĩa góp (hay máy trộn kiểu đĩa) → băng tải →
máy nghiền trục mịn (2 trục) → máy trộn 2 trục → luyện lentô (đùn ép)

Hình 10. Dây chuyền điển hình sản xuất gạch theo phương pháp ướt

3.2.5. Chuẩn bị phối liệu gốm mịn (gốm tinh) :

Yêu cầu chuẩn bị phối liệu rất kỹ càng kể cả khâu tuyển chọn nguyên liệu ban đầu nhất là đối với mặt hàng sứ cao cấp.

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất gốm mịn là đất sét trắng, cao lanh và tràng thạch. Các loại nguyên liệu này phần lớn được phân loại, tuyển chọn, gia công thô, trung bình tại mỏ hoặc ở các cơ sở gia công riêng, có trường hợp độ mịn đã đạt yêu cầu $\leq 63 \mu\text{m}$.



Hình 11. Dây chuyền chuẩn bị phối liệu gốm mịn

Thông thường các loại vật liệu gầy mới chỉ đạt độ mịn trung bình, trường hợp này phải chuẩn bị phối liệu trong máy nghiền bi ướt gián đoạn.

Để nâng cao hiệu quả nghiền, thường các loại vật liệu gầy có độ cứng cao được nạp vào máy trước với một lượng bi khá lớn (kèm theo một lượng đất sét hay cao lanh nhất định). Sau một thời gian nghiền kiểm tra độ mịn nếu gần đạt yêu cầu thì cho toàn bộ nguyên liệu (đã đạt độ mịn) còn lại và thêm bi, nước theo tỉ lệ nguyên liệu/bi/nước = 1/1/1 rồi tiếp tục nghiền thêm 4 - 5 giờ. Trước khi tháo hồ nhất thiết phải kiểm tra độ mịn. Hồ đạt tiêu chuẩn tháo vào bể khuấy qua sàng rung (4900 lỗ/cm^2) và bể phải được khuấy liên tục.

Đất mộc sau khi qua ép lọc khung bản có độ ẩm 25 - 26%.

Đất mộc được ủ trong kho ủ với thời gian ủ ít nhất 7 ngày.

Phối liệu đã được ủ đem luyện trong máy đùn ép chân không nhằm tăng độ dẻo, giảm lượng không khí có trong đất mộc (độ giảm áp 750 – 760 mmHg).

Chiều dày màng đất đi vào buồng chân không càng mỏng càng tốt. Chúng ta có thể tính toán được nó và thay đổi chiều dày màng đất theo ý muốn bằng cách thay đổi kích thước mắt lưới phân phối dải đất ở đầu vào buồng chân không.

Thực tế kích thước và vị trí bọt khí trong dải đất rất phức tạp, để đơn giản, chúng ta coi như bán kính bọt khí bằng chiều dày màng đất, như vậy bọt khí chỉ được loại bỏ khi lực phá vỡ màng đất $P \geq$ cường độ phá vỡ của phối liệu. Với giả thiết đó ta có thể tính được chiều dày dải đất đi vào buồng chân không như sau :

Khi phá vỡ màng đất mỏng thì

$$P = S$$

$$\pi r_1^2 \Delta Q = 2 \pi \delta_1 K_P$$

$$\delta_1 = \Delta Q r_1 / 2 K_P = (Q_1 - Q_2) r_1 / 2 K_P$$

trong đó S : trở lực phá vỡ màng đất hình cầu.

P : lực phá vỡ.

Q_1 : áp suất trong buồng chân không (mmHg)

Q_2 : áp suất trong lòng bọt khí (mmHg)

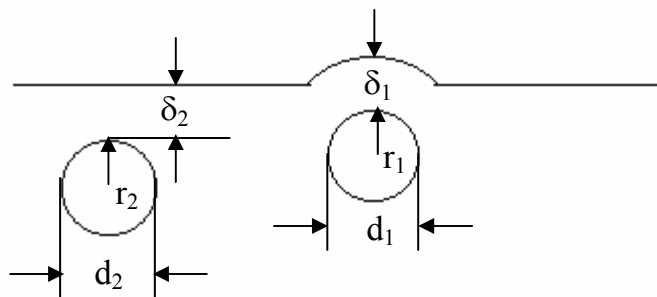
r_1 : bán kính bọt khí (cm)

δ_1 : chiều dày màng đất đi vào buồng chân không (cm)

K_P : giới hạn bền kháng vỡ của mộc (KG/cm^2)

Chiều dày màng đất tỉ lệ nghịch với giới hạn bền kháng vỡ của mộc và tỉ lệ thuận với bán kính bọt khí.

Sơ đồ bọt khí trong màng đất được cho trong hình 12.



Hình 12. Sơ đồ tính toán chiều dày màng đất trong máy đùn ép chân không
Độ ẩm thích hợp trong một số phương pháp tạo hình như sau

<i>Phương pháp tạo hình</i>	<i>Độ ẩm thích hợp</i>
Hồ rót	28 - 40 %
Tạo hình dẽo	22 - 25 %
Tiện dẽo	18 %
Ép dẽo	12 - 15 %
Ép bán khô và khô	3 - 9 %

Để hồ đổ rót có độ ẩm thích hợp, càng bé càng tốt cần phải pha loãng hồ bằng chất điện giải với hàm lượng và chất điện giải thích hợp.

3.3. KIỂM TRA KỸ THUẬT PHỐI LIỆU

Nội dung kiểm tra bao gồm :

- Kiểm tra độ chính xác và đồng nhất về thành phần hóa, thành phần hạt và độ ẩm.
- Kiểm tra màu sắc của đất mộc sau khi nung.
- Kiểm tra một số tính chất kỹ thuật của phối liệu ở nhiệt độ thường: độ dẽo, cường độ mộc, độ co sấy v.v...
- Kiểm tra các tính chất của phối liệu ở nhiệt độ cao (chủ yếu là ở nhiệt độ nung).

4. CHƯƠNG 4: TẠO HÌNH

Mục đích của khâu tạo hình cũng như yêu cầu cơ bản của nó là thoả mãn các chỉ tiêu về kích thước, hình dạng hình học, độ đồng nhất của bán thành phẩm và của sản phẩm.

Theo mức độ đồng nhất (thành phần, độ ẩm, mật độ và cấu trúc) do các phương pháp tạo hình đạt được thì tổng quát có thể sắp xếp theo thứ tự sau:

- Đổ rót sản phẩm rỗng (hồ thừa)
- Đổ rót sản phẩm đặc (rót hồ đầy)
- Xây trên máy (loại đầu nén)
- Xây trên máy (loại dao bản) và kẻ cả vuốt, gắn ráp bằng tay
- Ép bán khô
- Ép dẻo
- Nện đập thủ công

4.1. CHỌN PHƯƠNG PHÁP TẠO HÌNH

Cơ sở để lựa chọn phương pháp tạo hình bao gồm nhiều yếu tố song tổng quát là các điều chủ yếu sau:

- Hình dạng và các tính chất đặc trưng của các loại sản phẩm.
- Tính chất kỹ thuật của phối liệu.
- Năng suất và giá thành (phụ).

Căn cứ vào hình dáng sản phẩm để chọn phương pháp tạo hình là chưa đủ, mà điều quan trọng là phải căn cứ cả vào đặc tính kỹ thuật của phối liệu mới chọn đúng phương pháp tối ưu.

Phối liệu có độ dẻo cao: có thể xây trên máy, ép dẻo hay tiện dẻo.

Phối liệu dẻo vừa: ép dẻo, đổ rót.

Phối liệu kém dẻo nhưng độ đồng nhất cao: ép bán khô, nện đập thủ công các sản phẩm hình dạng đơn giản.

Khi phối liệu có thể thoả mãn nhiều phương pháp tạo hình thì chọn phương pháp nào có năng suất cao nhất nếu hình dáng sản phẩm cho phép.

Khi yêu cầu về độ chính xác của sản phẩm không cao lắm, chúng ta chấp nhận kích thước của khuôn (chính là kích thước sản phẩm lúc tạo hình) như sau:

S : độ co tổng (%)

L_1 : chiều dài của sản phẩm sau khi nung, L_0 : chiều dài của sản phẩm ướt (bằng kích thước khuôn)

$$L_0 = \frac{100L_1}{100 - S} \qquad S = \frac{\Delta L}{L_1}$$

4.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TẠO HÌNH

4.2.1. Tạo hình dẻo :

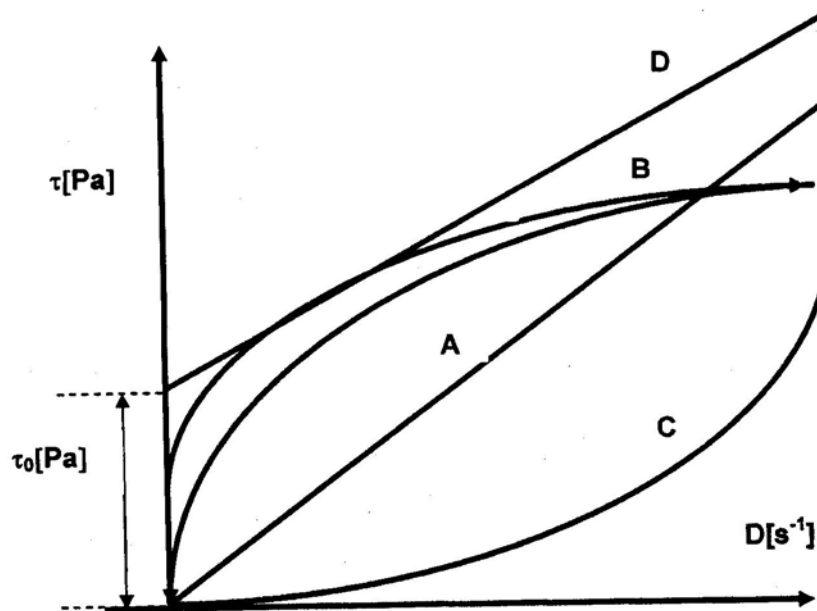
Phương pháp tạo hình dẻo bao gồm vuốt trên bệ quay, gắn ráp trong khuôn thạch cao (chum, vại), xây trên máy bàn tua dao bản hay đầu nén, ép dẻo bằng các loại máy (ép ngói và gạch bằng máy ép ngói hay máy đùn ép chân không).

Cơ sở của phương pháp này là dựa vào tính dẻo của nguyên liệu, phối liệu (tức là của đất sét và cao lanh).

Đơn giản, chúng ta thừa nhận hỗn hợp của đất sét và cao lanh hay phối liệu gốm sứ (dạng phân tán dẻo) thuộc loại vật thể kiểu Bingham như trong hình 13 (là loại vật thể có tính chất kiểu HUK kết hợp với vật thể kiểu Newton hay Stverman), nghĩa là khi có tác dụng của lực bên ngoài vật thể sẽ đàn hồi, phương trình lưu biến sẽ chịu sự chi phối của định luật Huk và định luật Newton.

Người ta chia biến dạng ra làm ba loại :

- Biến dạng đàn hồi tức thời ($10^{-10} - 10^{-3}$ s)
- Biến dạng đàn hồi chậm (sau 3 - 10 s)
- Biến dạng dẻo: hoàn toàn không thuận nghịch.



Hình 13. Quan hệ giữa tốc độ biến dạng phụ thuộc vào ứng suất tiếp tuyến của các loại vật thể điển hình. A-chất lỏng Newton (phụ thuộc tuyến tính), B-chất lỏng giả dẻo không Newton có độ sánh dương, C-vật liệu dẫn nở, D-gradient vận tốc, τ_0 -giới hạn dòng.

Vai trò của nước trong hỗn hợp chứa đất sét, tùy hàm lượng nước mà đặc tính của hỗn hợp đất sét rất khác nhau. Đối với phối liệu dẻo lượng nước vừa đủ để các hạt sét hydrat hóa hoàn toàn thì hỗn hợp sẽ có độ dẻo cực đại. Màng nước hấp phụ mỏng bao quanh các hạt sét đóng vai trò bôi trơn, quyết định độ linh động và ảnh hưởng đến lực

Van-der-Waals, hiện tượng đóng sánh, khả năng keo tụ của hỗn hợp đất sét -nước... Khả năng keo tụ của hỗn hợp ở đây có vai trò rất lớn vì đặc điểm của loại cấu trúc keo tụ là có biến dạng đàn hồi chậm rất lớn, ảnh hưởng tốt đến tính dẻo. Độ ẩm tạo hình thích hợp trên các máy đùn ép chân không của hầu hết các loại phối liệu dao động trong khoảng 22 - 26 %. Với hồ đổ rót các hiện tượng trên lại là không mong muốn.

Kết quả khi nghiên cứu nhiều loại phối liệu đều chỉ ra rằng: Ở trạng thái làm việc độ bền dẻo của các loại nguyên liệu, phối liệu dao động trong một giới hạn hẹp từ $(6-11) \cdot 10^{-5} \text{ dyn/cm}^2$. Điều này có nghĩa là: tổng lực liên kết phân tử giữa các hạt vật liệu của các phối liệu khác nhau gần như một hằng số.

Lượng nước ứng với trạng thái phối liệu có độ bền dẻo cực đại chính là lượng nước tạo hình thích hợp.

4.2.2. Tạo hình bằng phương pháp đổ rót

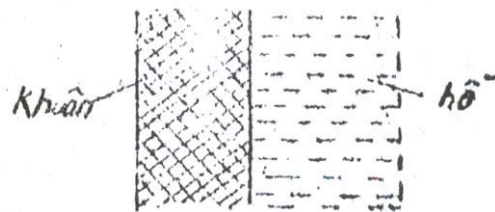
4.2.2.1. Sự hình thành lớp mộc

Khi đổ rót hồ vào khuôn thạch cao, do thạch cao có khả năng hút nước nên hồ chuyển động theo hướng thành khuôn bám vào khuôn thành lớp mỏng đều đặn và sít đặc, theo thời gian chiều dày lớp mộc tăng dần.

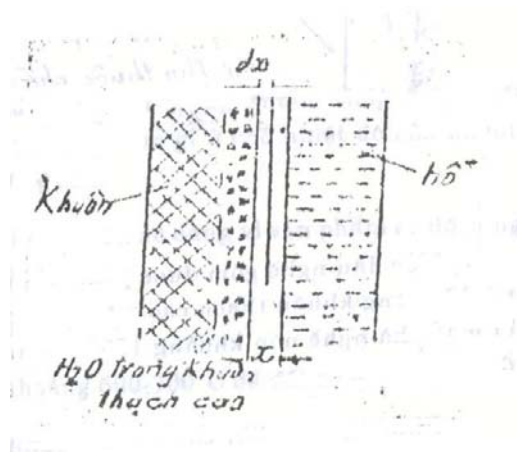
Nếu gọi chiều dày của lớp mộc bám vào khuôn là x , trong một đơn vị thời gian dt , lớp mộc tăng được dx , dx sẽ giảm dần khi chiều dày lớp mộc tăng vì khả năng hút nước của thạch cao giảm dần. Mô hình sự hút nước của thạch cao được thể hiện trên hình 14. Nếu giả thiết khả năng hút nước của thạch cao là a và coi a là hằng số thì quan hệ giữa chiều dày lớp mộc và thời gian sẽ là:

$$dx = \frac{a}{x} dt \quad dt = \frac{x}{a} dx$$

$$t = \frac{1}{a} \int_0^x x dx = \frac{1}{2a} x^2 \quad x = \sqrt{2at} = A\sqrt{t}$$



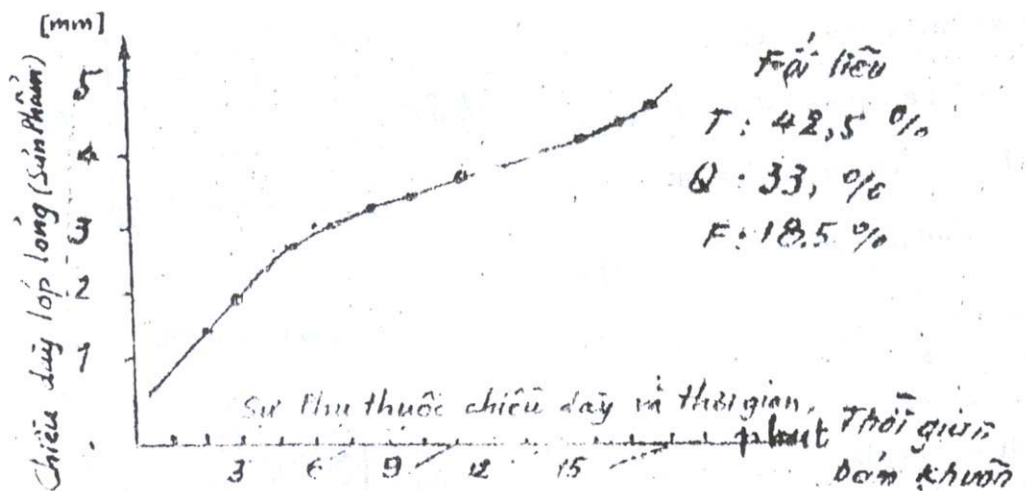
a) Lúc bắt đầu



b) Sau một thời gian đổ rót

Hình 14. Mô hình hút nước của thạch cao từ hồ đổ rót

Với hồ gồm 42.5% vật chất sét, 18.5 % trường thạch, 33% quắc, quan hệ giữa *chiều dày lớp mộc và thời gian* như cho trong hình 15.



Hình 15. Sự phụ thuộc của chiều dày lớp mội vào thời gian bám khuôn

4.2.2.2. Các phương pháp đổ rót

Có hai phương pháp đổ rót chính: rót hồ thừa và phương pháp đổ đầy. Chọn phương pháp nào là do hình dáng sản phẩm quyết định. Phương pháp rót đầy đòi hỏi 2 khuôn và do khả năng hút nước trong hồ theo 2 phía nên năng suất cao.

4.2.2.3. Yêu cầu cơ bản của hồ đổ rót

- Lượng nước ít nhất để giảm thời gian đổ rót và thời gian sấy.
- Độ linh động của hồ tốt có nghĩa là độ nhớt bé để đảm bảo vận chuyển trong đường ống và đổ rót dễ.
- Hồ phải bền: không có hiện tượng lắng, không keo tụ, không đóng sánh, độ nhớt hồ ổn định.
- Tốc độ bám khuôn lớn.
- Lượng chất điện giải bé nhất (chọn đúng chất điện giải tối ưu, hàm lượng hợp lý)
- Khả năng thoát khuôn dễ, ít khuyết tật như rỗ mặt v.v...

4.2.2.4. Cơ sở hóa lý của hồ

Các hạt sét phân tán trong nước chúng sẽ được bọc bởi một vỏ nước và trở thành một ion phức rất phức tạp. Khi hấp phụ trao đổi các hạt sét đã trở thành những lớp điện tích kép.

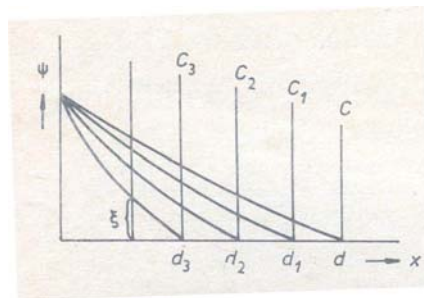
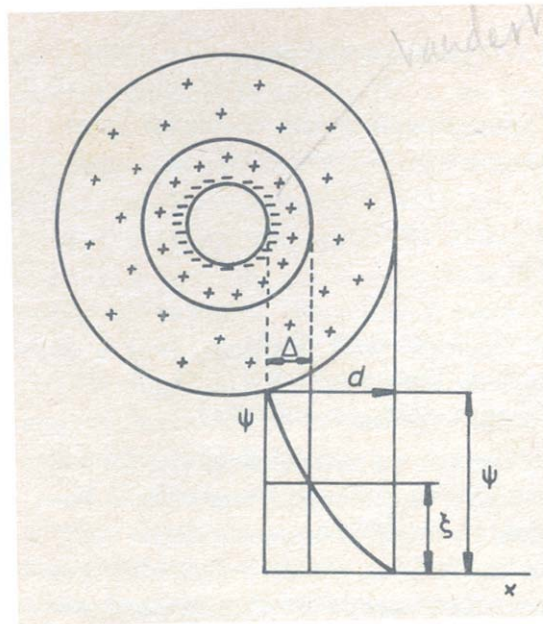
Các mizel đất sét khi hấp phụ trao đổi đã tạo ra một lớp đơn phân tử các cation. Quá trình hấp phụ hình thành ion hydrat hóa (là mizel đất sét-đơn phân tử các cation-

lớp nước lưỡng cực). Các cation nằm ở vị trí xa các ion hydrat một khoảng cách nhất định nên chúng có khả năng chuyển động tự do.

Chiều dày lớp điện tích kép có thể tương đương một phần của vỏ nước liên kết và do bản chất của ion trung tâm và các cation hay anion hấp phụ trao đổi quyết định (tức là do cấu trúc của khoáng sét và loại cation dùng làm chất điện giải).

Lớp điện tích kép (tổ hợp keo = mizel đất sét) có điện thế của nó, chính điện thế là động lực gây nên sự chuyển động của hệ keo. Điện thế của các hệ keo khác nhau sẽ rất khác nhau nhưng có thể đo được. Giá trị nằm trong giới hạn 16-100 mV.

Mô hình của mizel đất sét được cho trên hình 16.



Hình 16. Mô hình mô tả mizel đất sét

Quá trình pha loãng hồ là dựa trên cơ sở làm thay đổi điện thế zeta ζ của các mizel. Theo Helmholtz và một số tác giả khác thì lớp điện tích kép của các mizel đất sét giống như một tụ cầu, giữa các lớp của tụ cầu đó tồn tại điện thế ζ bằng:

$$\xi = \frac{n.e.\delta}{\epsilon.r(r + \delta)}$$

e- điện tích các nguyên tử

n- số hóa trị n tự do của lớp bên trong hay của ion trao đổi với lớp bên ngoài.

ϵ - hằng số điện môi.

r- bán kính của vòng bên trong.

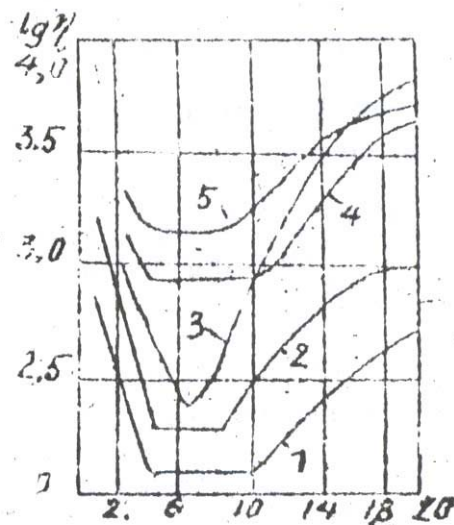
δ - khoảng cách giữa vòng bên trong và bên ngoài.

Khi thêm vào hồ chất điện giải thì n sẽ tăng, mật độ tương đối của vỏ nước tăng và khoảng cách giữa các lớp sẽ tăng, ngược lại ϵ giảm, kết quả là ζ sẽ tăng, hồ sẽ bền.

Ảnh hưởng của chất điện giải chứa Na^+ của các hợp chất khác nhau đến độ nhớt của hồ như trên biểu đồ trên hình 17.

Các hợp chất chứa Li^+ có tác dụng tương tự Na^+ , còn K^+ có tác dụng kém vì dễ tạo thành số phối trí bền KO_{12} .

Khi sử dụng muối Na^+ làm chất điện giải thì Na^+ sẽ bị các anion (âm) trên bề mặt các hạt sét hấp phụ nên dễ xảy ra sự xô đẩy ở bề mặt các hạt sét (hồ bền). Ngược lại hạt sét chứa Ca^{2+} sẽ cần đến 2 điện tích âm dẫn đến các hạt sét dễ dính kết với nhau (bị keo tụ).



Hình 17. Ảnh hưởng của các chất điện giải chứa natri của các hợp chất khác nhau đến độ nhớt của hồ

1. NaPO_3 2. Na_2SiO_3 3. NaOH 4. Na_2CO_3 5. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Hiện tượng đóng sánh (thixotropic): Đây là một hiện tượng chúng ta hay gặp ở hồ đồ rót. Hồ dưới tác dụng cơ học thì linh động, nhưng để yên sau một thời gian nhất định thì trở lại trạng thái ban đầu, hồ có độ linh động kém, thời gian chảy đầy 100 cm^3

sẽ tăng. Nguyên nhân là do lớp nước trong vỏ solvat liên kết lại với nhau (không phải do các mizel bị keo tụ).

Để đánh giá độ sánh của hồ, người ta so sánh tỷ số thời gian hồ chảy đầy 100 cm^3 qua dụng cụ thí nghiệm khi thời gian để yên là 30 phút với thời gian hồ đó chảy đầy 100 cm^3 nhưng chỉ để yên 1 phút.

Độ sánh của hồ sản xuất từ 1.8 – 2.2, của hồ sản xuất sành mịn từ 1.5 – 2.6.

4.3. CÁC DẠNG KHUYẾT TẬT DO TẠO HÌNH

Yêu cầu của sản phẩm lúc mới tạo hình là đạt hình dáng mong muốn. Kích thước chính xác, mật độ đồng đều, không bị rạn nứt, bị vết xước hay rỗ mặt.

Mỗi phương pháp tạo hình sẽ có thể có các dạng khuyết tật khác nhau nguyên nhân cũng rất khác nhau: do thiết bị, do phối liệu, do thao tác của công nhân.

Các dạng khuyết tật ở phương pháp tạo hình dẻo: nứt, biến hình, vết xước ở mặt trong hay mặt ngoài, thành dày hay mỏng không đều, mật độ mộc ở các vị trí khác nhau trên cùng một sản phẩm chênh lệch nhau v.v...

Nguyên nhân có thể do phối liệu có độ đồng nhất kém, độ ẩm không đều (quá lớn do công nhân dùng nước bôi trơn đem vào), lượng không khí trong phối liệu còn lớn và không đều. Nguyên nhân có thể do thiết bị: cơ cấu của máy tạo hình chưa thật hợp lý, dùng lâu bị mòn dễ bị rơi đảo (trục).

Các máy đùn ép chân không ít khi tránh khỏi các khuyết tật như nứt, rạn chân chim hay chữ S. Nguyên nhân là do phối liệu chịu tác dụng của lực ép (ma sát với thành) ở các vị trí không đều nhau do đó mật độ cũng không đồng đều. Ở sát thành ma sát lớn, ở giữa tâm ma sát giảm dần tiến tới không.

Sản phẩm gốm mịn tạo hình trên máy bàn tua dao bản thì dạng khuyết tật hay gặp là nứt, xước mặt, rỗ, biến hình kích thước dày mỏng không đều v.v... Dạng khuyết tật này thường tạo điều kiện thuận lợi cho khuyết tật nứt, biến hình lúc sấy, sáy.

Để giảm khuyết tật ở dạng tạo hình dẻo cần có quy trình công nghệ chính xác, thực hiện nghiêm túc, công tác kiểm tra kỹ thuật phải tiến hành thường xuyên.

Các dạng khuyết tật ở phương pháp đổ rót : tính chất của hồ đổ rót trong quá trình tạo hình thay đổi nhiều hơn so với phối liệu dẻo nhất là lúc rót phần hồ thừa (sử dụng lượng hồ thừa chung với hồ mới nghiền) dễ làm thay đổi tỷ trọng của hồ.

Tính chất của khuôn thạch cao trong cùng một ca sản xuất cũng thay đổi rất mạnh: độ ẩm của khuôn kéo theo là khả năng hút nước của khuôn thay đổi rất đáng kể, nhất là các khuôn đã dùng lâu.

Khi đổ rót các loại sản phẩm kích thước lớn, hình dáng lại phức tạp thường phải rót hồ vào khuôn nhiều lần (rót hồ bổ sung), thời gian đổ rót dài do đó sự thay đổi tính chất của hồ có thể xảy ra ngay trong cùng một sản phẩm (hồ dễ lắng, đóng sánh).

Tất cả các điều đã nêu thêm này làm tăng thêm khả năng gây ra khuyết tật ở khâu thoát khuôn, sấy, sáy và cả ở khâu nung.

5. CHƯƠNG 5: SẤY SẢN PHẨM

Sản phẩm gồm sứ sau khi tạo hình lượng nước có thể tới 25%. Tức trong 1 kg phối liệu (hay sản phẩm mộc) có 0.25 kg nước. Để việc sửa mộc, vận chuyển, tráng men và nung dễ dàng bắt buộc phải sấy sản phẩm. Nhiệt hoá hơi của 1 kg nước là 585 kcal, vậy lượng nhiệt cần thiết để sấy 1kg phối liệu có thể đến 146 kcal.

Khi sấy hơi ẩm sẽ thoát ra, nếu chúng thoát ra đột ngột, phần nước ở trên bề mặt hay sát bề mặt thoát ra dễ dàng nhưng hơi ẩm bên trong lòng sản phẩm thoát ra rất khó khăn do đó áp suất riêng phần của nó ở những vị trí nước tập trung sẽ tăng đột ngột, nếu áp suất ấy vượt quá lực liên kết của các hạt sét (tức cường độ phá vỡ của mộc) sẽ gây nên hiện tượng nổ sản phẩm ngay lúc sấy (hay lúc nung).

Như vậy vấn đề chủ yếu của kỹ thuật sấy là sấy đồng đều để bán thành phẩm không bị nứt, sau đó là tìm các biện pháp kỹ thuật để rút ngắn thời gian sấy, giảm vốn đầu tư thiết bị, giảm diện tích sấy và tăng năng suất.

5.1. QUÁ TRÌNH SẤY SẢN PHẨM GỒM SỨ

Mục đích của quá trình sấy là loại bỏ *nước liên kết lý học* (còn gọi là nước tự do, nằm ở các lỗ trống giữa các hạt vật liệu) hay *nước liên kết hoá lý* (bao gồm nước hấp phụ, nước hydrat hoá và ở các loại khoáng sét ba lớp silicat là nước trương nở).

Sản phẩm gốm sứ nói chung là khá dày, lúc sấy nước ở bề mặt dễ bốc hơi gây nên chênh lệch hàm ẩm ở trên bề mặt và trong lòng sản phẩm, do đó nước ở trong lòng sẽ khuếch tán ra ngoài bề mặt và tiếp tục bốc hơi. Như vậy tốc độ sấy chẳng những phụ thuộc vào khả năng bốc hơi trên mặt sản phẩm mà còn phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán nước từ bên trong ra bên ngoài.

5.1.1. Chế độ sấy

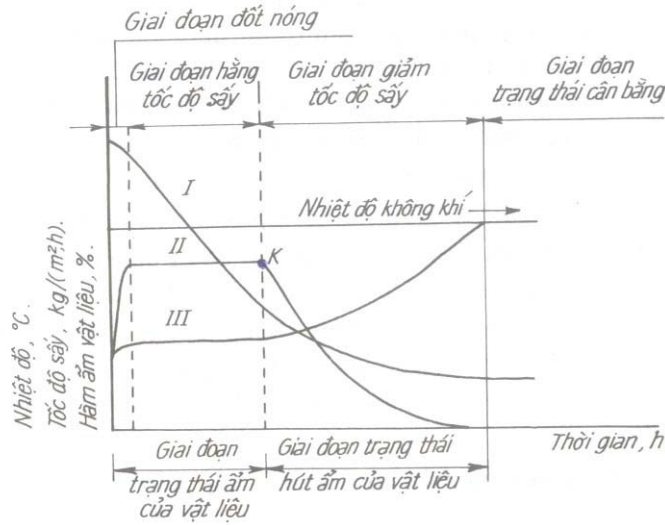
Đó là tổng hợp các biện pháp nhằm đảm bảo thời gian nhỏ nhất cần thiết để sấy sản phẩm có tính đến những tính chất, hình dạng, kích thước của chúng và những đặc điểm của các thiết bị sấy, cũng như cách đưa nhiệt đến sản phẩm một cách hợp lý với tổn thất nhiệt nhỏ nhất và hư hỏng sản phẩm ít nhất.

Quá trình sấy được đặc trưng bằng 3 giai đoạn: giai đoạn đốt nóng, giai đoạn hằng tốc độ sấy và giai đoạn giảm tốc độ sấy như cho trong hình 18.

Giai đoạn đầu của quá trình sấy được đặc trưng bằng sự đốt nóng nhanh bán thành phẩm từ nhiệt độ ban đầu đến nhiệt độ của chất tải nhiệt đã bão hoà (ở một hàm ẩm cho trước của chất tải nhiệt). Nhiệt độ của nó tương ứng với các chỉ số trên nhiệt kế ướt, còn nhiệt độ môi trường, tương ứng các chỉ số trên nhiệt kế khô.

Giai đoạn thứ hai của quá trình sấy được đặc trưng bằng đoạn nằm ngang trên đường cong tốc độ sấy, điều đó chỉ ra rằng tốc độ sấy về trị số bằng tốc độ bốc hơi ẩm trên bề mặt của bán thành phẩm. Hàm ẩm của bán thành phẩm thay đổi hầu như theo đường thẳng.

Giai đoạn ba của quá trình sấy được đặc trưng bởi sự giảm tốc độ sấy và sự tăng nhiệt độ của bán thành phẩm. Cường độ tách ẩm của giai đoạn này tỉ lệ với độ ẩm trung bình của vật liệu trong khoảng từ độ ẩm tới hạn đến độ ẩm cuối cùng.



Hình 18. Các đường cong sấy

5.1.2. Độ co không khí

Biểu đồ trên hình 19 cho chúng ta thấy:

- Nước thoát ra hầu như ở cả toàn bộ thời gian sấy.
- Độ co thể tích đạt đến giá trị cao nhất sau 70 h.
- Độ co bắt đầu ngay ở giai đoạn 1 cùng với việc bốc hơi bao phủ quanh hạt sét và độ co tỉ lệ thuận với tốc độ thoát ẩm.
- Giai đoạn 2 sản phẩm tiếp tục co và bắt đầu xuất hiện lỗ xốp.
- Giai đoạn 3 tiếp tục bay hơi lượng nước tự do và nước hấp phụ, thể tích ngay sau khi bước sang giai đoạn 3 là không đổi, sản phẩm chỉ co ở 2 giai đoạn đầu, lượng nước bay ra ở 2 giai đoạn này đạt gần 1/2

Cuối giai đoạn 2 sản phẩm đã bắt đầu mất tính dẻo chuyển sang trạng thái giòn. Như vậy sự co không đều ở giai đoạn này gây nên biến dạng (biến dạng dẻo). Cuối giai đoạn 2 vật thể chuyển sang trạng thái giòn khi co không đều sẽ dẫn đến hiện tượng nứt nếu ứng suất vượt quá cường độ phá vỡ của mộc. Để tránh biến dạng và nứt phải tìm biện pháp làm cho sản phẩm co đều đặn trong toàn bộ quá trình sấy.

Bằng thực nghiệm người ta xác định sự chênh lệch độ ẩm ở bề mặt và ở tâm sản phẩm. Nhưng thật ra độ ẩm ở tâm cũng rất khó xác định một cách chính xác, do đó người ta sử dụng độ ẩm trung bình của sản phẩm. Chỉ số gây nứt $\Delta W_{\max}$ được tính như sau:

$$\Delta W_{\max} = (W_{tb} - W_m)_{\max} (\%)$$

W_{tb} là độ ẩm trung bình của vật thể, W_m là độ ẩm trên bề mặt của sản phẩm.

Chỉ số $\Delta W_{\max}$ phụ thuộc vào loại khoáng sét nhiều hơn là chiều dày sản phẩm.

5.2. KỸ THUẬT SẤY

Yêu cầu chung đối với thiết bị sấy là

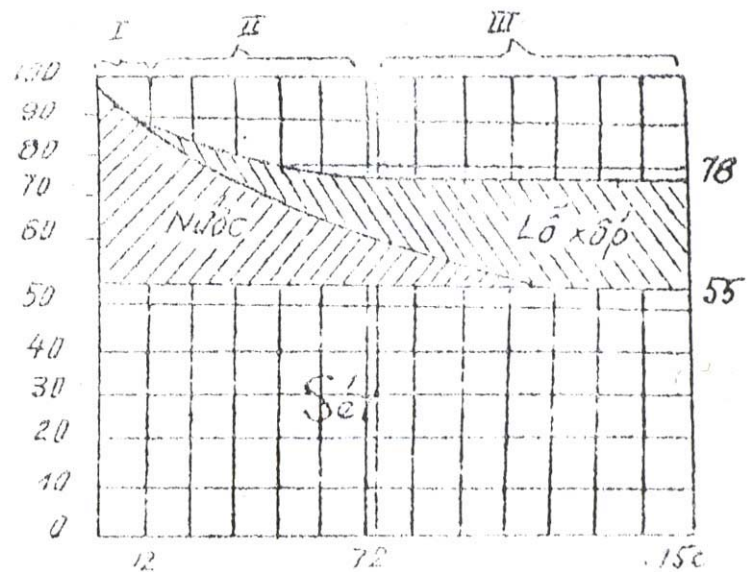
- Tốc độ sấy lớn nhất cho phép song vẫn đảm bảo được chất lượng sản phẩm.
- Tiêu tốn nhiệt năng riêng ít.
- Sấy đảm bảo đồng đều.
- Cường độ bốc hơi ẩm trên một đơn vị (m^3) thiết bị lớn
- Dễ điều chỉnh các thông số của động lực sấy
- Cơ giới hoá việc bốc dỡ, vận chuyển sản phẩm và đạt điều kiện vệ sinh.

Trong các yêu cầu trên, yêu cầu về đạt độ đồng đều là quan trọng hơn cả.

Phối liệu chứa vật chất sét và cao lanh nói chung là khó sấy.

Nghiên cứu quá trình sấy sản phẩm gốm sứ bằng phương pháp đối lưu với động lực sấy là hỗn hợp không khí được gia nhiệt bằng hơi nước quá bão hoà, Salmang đã xây dựng nên biểu đồ như trên hình 20.

Để đạt được mục đích sấy nhanh, an toàn, rẻ, mỗi loại sản phẩm với các đặc tính kỹ thuật của phối liệu riêng cần nghiên cứu kỹ để xây dựng cho chúng chế độ sấy tối ưu.



Hình 19. Biểu đồ nghiên cứu sự tương quan giữa lượng nước thoát ra, độ co, độ xốp và thể tích ban đầu của sản phẩm (phối liệu 75% vật thể rắn, 25% nước) trong quá trình sấy

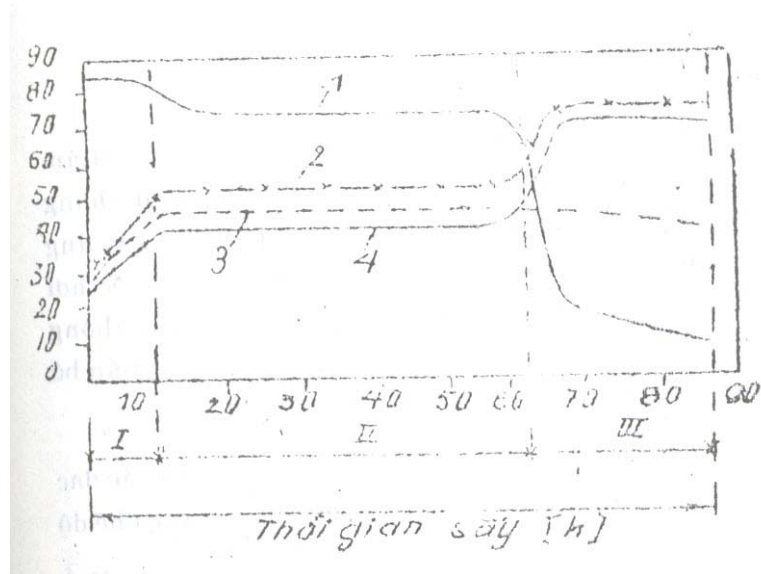
Việc lựa chọn động lực sấy hợp lý sẽ góp phần hạ giá thành. Việc này cần dựa vào tiêu chuẩn về chất lượng của các loại sản phẩm để chọn cho đúng.

Sấy sản phẩm gốm xây dựng do đòi hỏi về chất lượng sản phẩm về mặt màu sắc không nghiêm ngặt, cho phép chọn lò sấy tunel, động lực sấy là khói lò hay không khí nóng được gia nhiệt bằng khói lò.

Sản phẩm gốm tinh vi như sứ dân dụng (bát, đĩa, ấm chén), sứ vệ sinh, sứ cách điện v.v... đòi hỏi màu sắc trắng, trong, sạch, cần chọn động lực sấy là không khí nóng được

gia nhiệt bằng hơi nước quá nhiệt. Sấy các loại sản phẩm này khi chọn thiết bị sấy phải căn cứ vào hình dạng, kích thước và khối lượng từng loại sản phẩm. Gôm tinh vi thiết bị sấy thích hợp là lò sấy xích chuyền, sản phẩm sứ vệ sinh hay sứ điện thích hợp là lò sấy phòng loại hiện đại, sản phẩm tạo hình bằng đồ rót nếu là gôm tinh vi thì thiết bị sấy hợp lý lại là băng sấy hay đĩa quay.

Với sứ cách điện cao thế, phương thức sấy nhanh, an toàn, hiện đại nhất là sấy cao tần. Ở đây gradient nhiệt độ và gradient độ ẩm là cùng chiều.



Hình 20. Biểu đồ Salmang

6. CHƯƠNG 6: NUNG

Nung là khâu quan trọng nhất trong kỹ thuật sản xuất gốm sứ. Nó ảnh hưởng quyết định đến chất lượng và giá thành.

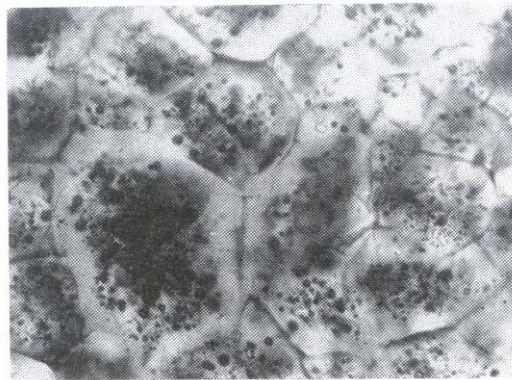
Khi nung, cụ thể trong vật liệu sẽ xảy ra phản ứng nhiệt độ cao của các cấu tử trong nguyên liệu, quá trình kết khối, quá trình xuất hiện pha lỏng, quá trình hoà tan và tái kết tinh các tinh thể. Tóm lại, nói tổng quát khi nung xảy ra đồng thời các quá trình trao đổi nhiệt và trao đổi chất, các quá trình này lại do những biến đổi hoá học và biến đổi pha diễn ra rất phức tạp.

Tuy nhiên, điều quan trọng nhất là kết quả của quá trình nung: tạo ra vật liệu mới có vi cấu trúc mới.

Cấu trúc xương sản phẩm gốm là một hệ thống nhiều pha phức tạp bao gồm các pha thuỷ tinh, pha tinh thể và pha khí. Tỷ lệ số lượng của các pha này là *thành phần pha* của xương sản phẩm, nó xác định tính chất vật lý của xương sản phẩm.

Vi cấu trúc của vật liệu được định nghĩa như là những đặc điểm vi cấu tạo của vật liệu, thể hiện qua hình dạng và kích thước các hạt, cách phân bố, hướng và sự tiếp xúc giữa các hạt, số lượng và chất lượng pha thuỷ tinh và sự hiện diện của lỗ xốp.

Chúng ta biết rằng pha rắn tinh thể tồn tại dưới hai dạng: *các tinh thể đơn* (trong đó các đơn vị cấu trúc như nguyên tử, ion, phân tử được sắp xếp lặp đi lặp lại theo chu kỳ một cách hoàn chỉnh và trong suốt toàn bộ mẫu vật), hay dưới dạng pha rắn đa tinh thể. Pha tinh thể trong cấu trúc vật liệu gốm sứ là một pha rắn đa tinh thể, nó được tạo nên từ tập hợp của rất nhiều các hạt tinh thể, hay được gọi ngắn gọn là hạt. Các hạt này sắp xếp sát cạnh nhau, cách nhau bởi vùng có cấu trúc không trật tự gọi là biên giới hạt như trong hình 21. Trong vật liệu gốm sứ điển hình các hạt có kích thước nằm trong khoảng 1-50 μm và chỉ được nhìn thấy dưới kính hiển vi.



Hình 21. Ví dụ cấu trúc của một mẫu vật liệu đa tinh thể (được tạo nên từ rất nhiều hạt phân cách nhau bởi vùng không trật tự gọi là biên giới hạt)

Quá trình nung không những là điều kiện để hình thành nên vật liệu mới, mà ngay trong chính bản thân quá trình cũng chứa đựng nguy cơ: có thể làm cho sản phẩm bị biến dạng hay thậm chí phá hoại sự nguyên vẹn của nó, tức là làm cho sản phẩm có thể bị cong vênh hay thậm chí nứt, vỡ. Điều này đặc biệt dễ xảy ra khi dùng những nguyên liệu đất sét rất nhạy khi nung.

6.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH NUNG

Sản phẩm gốm sứ chỉ được nung đến kết khối, quá trình nung là không thuận nghịch và hầu như không đạt được cân bằng pha (không thực hiện đến cùng).

6.1.1. Hiện tượng kết khối và các quá trình xảy ra đồng thời với nó (phản ứng pha rắn, xuất hiện pha lỏng và tái kết tinh)

Kết khối là quá trình giảm bề mặt (bên trong và bên ngoài hay ở chỗ tiếp xúc với nhau) của các phần tử vật chất do xuất hiện hay phát triển mối liên kết giữa các hạt, do sự biến mất của lỗ xốp trong vật liệu để hình thành một khối thể với thể tích bé nhất. Quá trình giảm bề mặt xảy ra đồng thời với sự xuất hiện hay tăng cường các cầu nối giữa các hạt vật thể dưới tác dụng của áp suất hay nhiệt độ, xem hình 22 minh họa quá trình kết khối.

Đối với hiện tượng kết khối chỉ có mặt pha rắn có các giả thuyết sau:

- Thuyết biến dạng dẻo (Frenkel)
- Thuyết ngưng tụ và bốc hơi của Kysunsky
- Thuyết khuếch tán của Kingery

Hiện nay thuyết **khuyếch tán** được nhiều người thừa nhận hơn cả. Chúng ta đi sâu nghiên cứu giả thuyết này. Coi hai hạt vật thể là có dạng tròn, khi nung chúng sẽ có quá trình khuếch tán vật chất vào nhau như trong hình 23.

Tuỳ thuộc vào nhiệt độ mà hiện tượng khuếch tán xảy ra ở ranh giới bề mặt hay trong thể tích vật thể mà có sự khác nhau về trị số của hệ số khuếch tán (chủ yếu là sự khuếch tán của các khuyết tật, còn gọi là vacance).

Thực chất của vấn đề là xét mối liên hệ giữa sự thay đổi thể tích hay chiều dài với nhiệt độ và thời gian kết khối. Trường hợp xảy ra khuếch tán thể tích theo Frenkel mối tương quan giữa chúng có thể biểu diễn bằng phương trình sau

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3n}{8} \cdot \frac{80\sigma\delta D^{4/5}}{a^3 KT} \cdot t^{4/5}$$

Ở đây: V- là sự thay đổi thể tích; V_0 - thể tích ban đầu; n- số điểm tiếp xúc; σ - sức căng bề mặt; δ - khoảng cách giữa các nguyên tử; D- hệ số khuếch tán; K- hằng số Boltzmann; T- nhiệt độ tuyệt đối (K); a- bán kính lỗ xốp; t- thời gian.

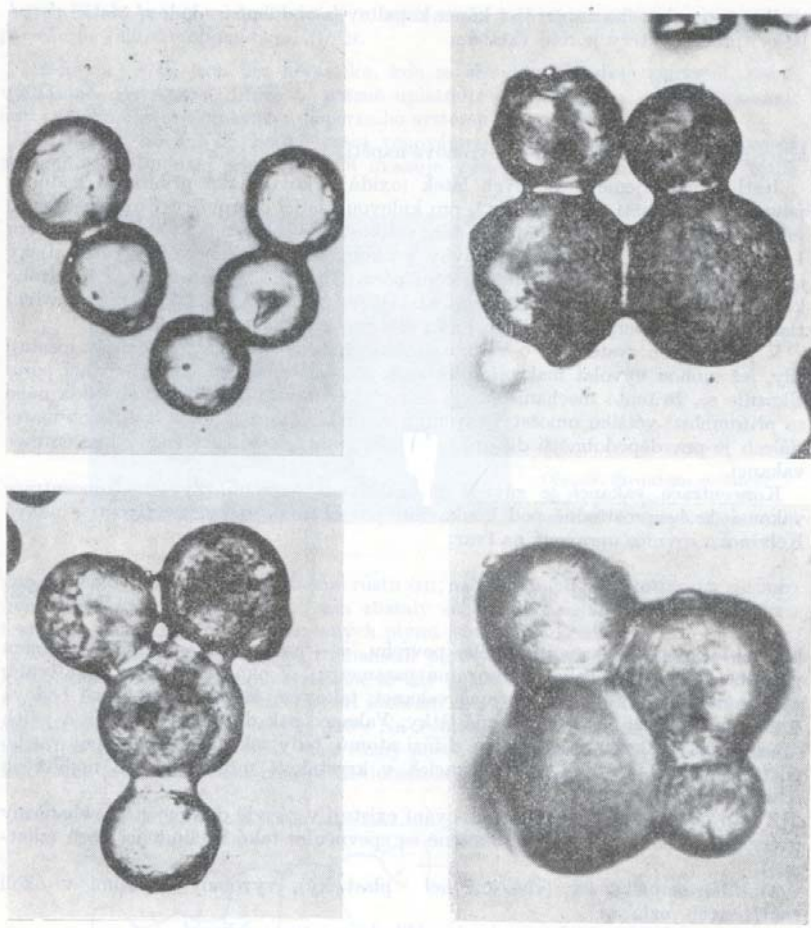
Trong trường hợp khuếch tán thể tích trị số D được tính như sau

$$D = \frac{1}{16} \cdot \frac{KTX^4}{\sigma\delta^3 ta}$$

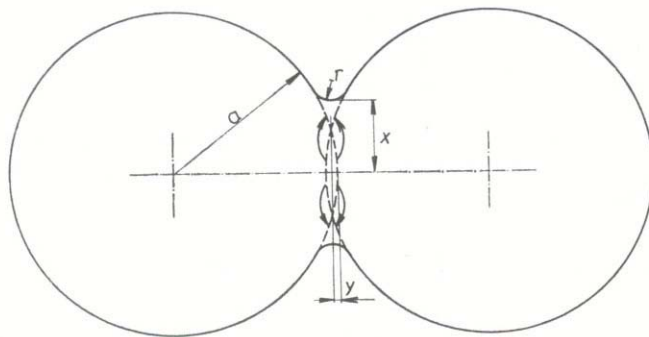
X- là bán kính tiếp xúc giữa hai hạt

Nếu tính với trường hợp co theo chiều dài thì công thức trên được tính như sau:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{20\sigma\delta^3 D}{2a^3 KT} \right)^{2/5} t^{2/5}$$



Hình 22. Quá trình kết khối các hạt tròn Al_2O_3 khi nung ở nhiệt độ 1750-1840 $^{\circ}C$ (phóng đại 1500 lần)



Hình 23. Mô tả quá trình khuếch tán vật chất khi nung theo Frenkel

R-bán kính của hạt; còn r tính bằng

$$y = \frac{x^2}{2R} = r$$

Trong quá trình kết khối thể tích của hệ giảm dần các lỗ xốp sẽ được lấp đầy và biến thành lỗ xốp kín rồi tách ra. Độ xốp còn lại chừng 10% thì quá trình kết khối chậm lại song không dừng hẳn. Nếu độ xốp đạt khoảng 8-10% thì các hạt không bị ngăn cách bởi các bọt khí nữa mà tiếp xúc với nhau bắt đầu quá trình tái kết tinh. Nếu duy trì lâu hay tăng nhiệt độ thì thể tích các hạt có thể đạt và vượt kích thước các hạt vật liệu ban đầu khoảng 2-3 lần.

Quá trình tái kết tinh thường tiến hành theo 3 giai đoạn: tạo mầm, các mầm lớn lên thành tinh thể thực sự, các tinh thể trưởng thành. Quá trình này xảy ra song song với quá trình kết khối. Động lực của quá trình tái kết tinh là năng lượng tự do của hệ.

Năng lượng của mặt lõi nhỏ hơn mặt lõm, dưới tác dụng của chuyển động nhiệt, các nguyên tử vượt qua ranh giới mạng tinh thể mặt lõi làm cho tinh thể mặt lõi ngày một tăng. Quá trình tái kết tinh sẽ ngừng khi năng lượng tự do triệt tiêu.

Quá trình tái kết tinh sẽ tăng mạnh đặc biệt khi có mặt chất khoáng hoá, ngược lại các tạp chất ngăn cản sự lớn lên của tinh thể. Khi hiện tượng tái kết tinh xảy ra rất nhanh các tinh thể lớn có thể xuất hiện ứng suất nội làm giảm cường độ cơ học của mẫu. Nếu có mặt tạp chất (kể cả lỗ xốp) thì một mặt cường độ của mẫu giảm, mặt khác quá trình hàn lỗ cũng giảm hay ngưng lại.

Quá trình xuất hiện pha lỏng tồn tại trong đại bộ phận gốm khi nung. Các yếu tố sau đây của pha lỏng xuất hiện đóng vai trò quan trọng:

- **Góc thấm ướt của pha lỏng.** Tốt nhất nằm trong khoảng 90^0-0^0 là có góc thấm ướt tốt, có khả năng xâm nhập vào biên giới giữa các hạt pha rắn.

- **Lượng pha lỏng hình thành** càng nhiều càng tốt (tuy nhiên không được quá nhiều dễ làm biến dạng sản phẩm), sẽ tạo điều kiện cho quá trình kết khối mãnh liệt hơn.

Quá trình xuất hiện pha lỏng thường kèm theo các tác động sau

- Phân bố lại các hạt, tạo nên trật tự mới của vật liệu.
- Pha mới xuất hiện ở thành lỗ xốp có tác dụng hàn các lỗ xốp và làm các hạt đa tinh thể lớn lên.

Khi kết thúc quá trình kết khối thì pha rắn tái kết tinh, quá trình sít đặc tăng mạnh, lúc này độ nhót, độ thấm ướt, sức căng bề mặt của pha lỏng và sự phụ thuộc của chúng vào sự biến thiên nhiệt độ, thời gian lưu rất quan trọng trong việc hình thành nên những lỗ xốp kín trong vật liệu.

6.1.2. Các hệ 1, 2, 3 và 4 cấu tử trong công nghiệp gốm sứ (*xem giáo trình hoá lý silicat*)

6.1.3. Sự biến đổi vật chất của các loại nguyên liệu khi nung (*xem chương nguyên liệu*)

6.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH NUNG VÀ CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM

6.2.1. Thành phần hoá học

Lý thuyết và thực nghiệm đều chỉ ra rằng thành phần hoá học của phối liệu là yếu tố chủ yếu quyết định độ chịu lửa của nó tức là quyết định nhiệt độ và khoảng kết khối.

6.2.2. Kích thước và thành phần hạt

Ảnh hưởng đến quá trình tạo hình và quá trình kết khối. Nói chung kích thước hạt càng bé, phối liệu càng kết khối tốt. Nếu kích thước hạt đạt độ mịn mong muốn có thể hạ thấp nhiệt độ nung cực đại đến khoảng 20-35⁰C.

Khi kết khối có mặt pha lỏng kích thước hạt vật liệu ban đầu ảnh hưởng đáng kể đến độ hoà tan của hạt rắn trong pha lỏng dẫn đến làm thay đổi mạnh các tính chất của pha đó (chẳng hạn như $\eta, \alpha, \sigma, \dots$). Kết quả là làm thay đổi mọi tính chất của sản phẩm. Ví dụ sứ giàu SiO₂ chỉ đạt độ bền cơ cao nhất khi các hạt SiO₂ đạt độ mịn 5-15 μm .

6.2.3. Mật độ của bán thành phẩm

Độ sít đặc của các hạt nói riêng và sản phẩm nói chung có ảnh hưởng đến quá trình kết khối. Mật độ càng cao, kết khối càng thuận lợi. Điều này càng có ý nghĩa đáng kể khi nung gốm đặc biệt (từ nguyên liệu ôxit tinh khiết) quá trình kết khối đơn thuần xảy ra ở trạng thái rắn.

Ép sản phẩm bán khô với áp lực cao một sẽ rất sít đặc.

6.2.4. Nhiệt độ nung cực đại và thời gian lưu

Nhiệt độ nung hợp lý t_{max} và thời gian lưu là yếu tố rất cơ bản, có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng sản phẩm nung và chính lại do thành phần hoá học của phối liệu quyết định. Tùy theo thành phần hoá học mà hiện tượng kết khối nói chung hay các phản ứng hoá học giữa các cấu tử nói riêng xảy ra ở trạng thái rắn hay ở giai đoạn đầu là kết khối pha rắn và cuối cùng lại xuất hiện thêm pha lỏng. Trường hợp kết khối có mặt pha lỏng thì lượng pha lỏng xuất hiện và tính chất của nó (ví dụ như η, σ, ϕ v.v...) quyết định điều kiện nung.

Với phối liệu có khoảng kết khối hẹp nên nung ở nhiệt độ nung thực thấp hơn nhiệt độ nung lý thuyết từ 20-30⁰C và kéo dài thời gian lưu ở nhiệt độ đó lâu hơn. Phối liệu có khoảng kết khối rộng cho phép nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ lý thuyết 20-30⁰C song rút ngắn thời gian lưu ở nhiệt độ đó một ít vẫn thu được sản phẩm tốt đồng thời giảm được năng lượng tiêu tốn cho một đơn vị sản phẩm.

6.2.5. Tốc độ nâng và tốc độ giảm nhiệt độ

Tốc độ nâng nhiệt độ lúc nung sản phẩm gốm sứ phụ thuộc chủ yếu là quá trình biến đổi các cấu tử trong phối liệu theo nhiệt độ và đặc tính của từng loại sản phẩm (dày, mỏng, to, nhỏ v.v...), tùy thành phần khoáng vật của phối liệu mà ứng với các

khoảng nhiệt độ nhất định sẽ xảy ra quá trình biến đổi thù hình, hiệu ứng thu, toả nhiệt, phản ứng hoá học, kết khối, xuất hiện pha lỏng v.v...

Tóm lại trong quá trình nung nhiệt chúng ta phải quan tâm đến:

- Các nguyên liệu phụ (nhất là các hợp chất thiên nhiên) như đá vôi, đolômit hay tạp chất có hại khác nhau (Na_2SO_4 , MgSO_4 dễ tan...)
- Chiều dày thành, hình dáng sản phẩm.
- Lưu ý đến các khoảng nhiệt độ có các hiệu ứng đột biến (bao gồm cả biến đổi thù hình, phân huỷ ...)
- Cấu tạo và loại lò nung.
- Đặc tính của sản phẩm (để chọn nung một lần hay 2 lần, có tráng men hay không, nung trong bao hay nung trần)

Tốc độ giảm nhiệt độ không hợp lý lúc làm nguội (trong trường hợp sản phẩm gồm sứ loại đơn giản, thành mỏng, khối lượng bé) còn nguy hiểm hơn tốc độ nung nhiệt độ không hợp lý.

Tốc độ làm nguội chẳng những có ảnh hưởng đến việc phát triển các tinh thể pha rắn mà còn liên quan đến sự xuất hiện ứng suất nội trong sản phẩm chứa pha thuỷ tinh. Pha lỏng khi hạ nhiệt độ sẽ chuyển từ trạng thái dẻo nhớt sang giòn kèm theo co thể tích lớn. Nếu co không đều (ngoài nguội nhanh co trước) gây ứng suất làm nứt vỡ sản phẩm nhất là loại lớn, dày và hình dạng phức tạp. Trường hợp pha rắn có mặt các khoáng có đặc tính biến đổi thù hình mãnh liệt sẽ làm thay đổi cấu trúc và thể tích ở giai đoạn chuyển pha lại càng nguy hiểm nếu chế độ làm nguội không hợp lý.

Thông thường pha thuỷ tinh trong sản phẩm gốm sứ chuyển từ trạng thái dẻo nhớt sang giòn trong phạm vi $900-800^{\circ}\text{C}$, do đó từ nhiệt độ nung cực đại đến khoảng 950°C được phép làm nguội nhanh, sau đó tốc độ làm nguội giảm dần.

Loại sản phẩm chứa nhiều SiO_2 dạng tự do thì ở 573°C là giai đoạn nguy hiểm.

6.2.6. Môi trường khí

Trong quá trình nung sản phẩm gốm sứ, môi trường khí giữ vai trò quan trọng vì nó có thể làm thay đổi thành phần hoá học và kéo theo là làm thay đổi tính chất của sản phẩm.

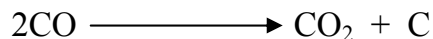
Các loại môi trường: oxy hoá, khử, trung tính, chân không hay có các khí bảo vệ khác (với các loại gốm đặc biệt có thể dùng môi trường khí O_2 , N_2 v.v...).

Khi nung sứ dân dụng ta cần chú ý các giai đoạn sau đây:

6.2.6.1. Đối với sứ mềm châu Á nung ở nhiệt độ $1280-1300^{\circ}\text{C}$

+ $900-1050^{\circ}\text{C}$: duy trì môi trường oxy hoá mạnh để tạo thuận lợi cho quá trình phân huỷ các hợp chất CaCO_3 , MgCO_3 hoặc thực hiện phản ứng cháy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ có trong nguyên liệu.

+ $1050-1250^{\circ}\text{C}$: môi trường oxy hoá hay trung tính (thường tráng men đục) vì nếu là môi trường khử (dư CO) sẽ xảy ra phản ứng

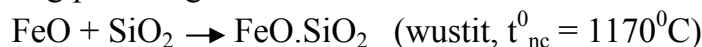


và các hạt cacbon sẽ bám lên bề mặt sản phẩm gây nên khuyết tật chấm đen.

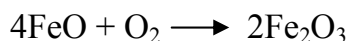
+ $1250-1300^{\circ}\text{C}$: duy trì môi trường khử (dư CO) để khử màu nâu của Fe^{3+} sang dạng Fe^{2+} để sứ trắng hơn.



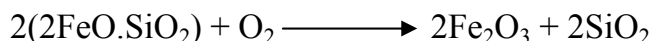
FeO tạo nên dễ dàng phản ứng với SiO_2 để tạo thành silicat sắt dễ nóng chảy



Nếu như FeO tạo nên chưa kịp phản ứng với SiO_2 mà môi trường lại là ôxy hoá (dư O_2) thì Fe^{2+} lại dễ chuyển thành Fe^{+3} :



Và ngay cả các silicat sắt cũng có thể xảy ra phản ứng Fe^{2+} chuyển thành Fe^{+3} trong môi trường ôxy hoá (dư ôxy)



Hàm lượng CO dư trong khối lò ở giai đoạn khử cần từ 2-5%.

6.2.6.2. Đối với sứ mềm châu Âu nung ở nhiệt độ trên 1350°C

Nung ở môi trường ôxy hóa. Giới hạn nhiệt độ của môi trường ôxy hoá là 1350°C . Trên nhiệt độ này sứ phải được nung trong môi trường khử.

6.2.6.3. Đối với sứ cứng châu Âu nung ở nhiệt độ 1450°C

Trong khoảng nhiệt độ $1000-1050^{\circ}\text{C}$ tuyệt đối phải được nung trong môi trường ôxy hoá để cacbon (bồ hóng) không đọng lại trên xương hay không giữ lại bồ hóng tồn tại trong xương từ những giai đoạn trước. Trong khoảng nhiệt độ $1050-1250^{\circ}\text{C}$ thì nung trong môi trường khử mạnh với hệ số đốt cháy $n = 0.7$.

n = lượng ôxy (không khí) thực tế cần khi đốt cháy / lượng ôxy (không khí) cần trên lý thuyết khi đốt cháy.

Trên nhiệt độ 1250°C đến nhiệt nung cuối cùng (1450°C) thì nung trong môi trường trung tính với hệ số đốt cháy $n = 0.95-0.98$, như vậy hầu như bằng lượng không khí cần trên lý thuyết khi đốt cháy.

6.2.7. Vai trò và tác dụng của chất khoáng hoá

Có vai trò như chất xúc tác, có tác dụng thúc đẩy quá trình kết khối, cải thiện tính chất của sản phẩm nung (tăng độ bền cơ, bền nhiệt, bền điện), cho phép hạ thấp nhiệt độ nung khi chọn đúng chất khoáng hoá với hàm lượng sử dụng tối ưu.

Chất khoáng hoá đặc biệt phát huy tác dụng tốt đối với gốm đặc biệt. Tuy nhiên với gốm thông dụng khi hàm lượng các phụ gia $\leq 3\%$ mà cải thiện được chất lượng sản phẩm một cách đáng kể thì cũng gọi là chất khoáng hoá.

7. CHƯƠNG 7: MEN PHỦ VÀ CHẤT MÀU TRANG TRÍ SẢN PHẨM GỐM

Khái niệm men phủ: là lớp phủ silicat hay là lớp phủ ôxit dùng để phủ lên bề mặt vật liệu (gốm hay kim loại) giúp nó bền hơn dưới ảnh hưởng của môi trường và nhiệt độ, giúp nâng cao cường độ cơ học và thẩm mỹ, làm cho bề mặt xương gốm bóng láng và không thấm nước. Thường được sử dụng nhất là lớp phủ silicat tráng lên gốm gọi là men gốm, tráng lên kim loại gọi là men phủ kim loại. Ở đây chúng ta chỉ nghiên cứu về men silicat tráng lên sản phẩm gốm sứ (từ nay về sau gọi là men).

Một sản phẩm gốm thông thường còn được trang trí, vẽ bằng những chất màu hay men màu khác nhau (nhất là gốm dân dụng, xây dựng và mỹ nghệ).

7.1. MEN SỨ

7.1.1. Định nghĩa

Men về bản chất là một lớp thủy tinh mỏng (chiều dày 0.1-0.4 mm) phủ lên bề mặt xương gốm sứ. Nhiệt độ chảy của nó được chọn phụ thuộc vào nhiệt độ kết khối của xương gốm sứ, thông thường dao động trong khoảng 900-1400⁰C.

Tuy nhiên, so với thủy tinh thông thường thì nó cũng có những tính chất khác: nó không đồng nhất, lớp trên khi nung phản ứng với môi trường của lò nung, lớp dưới thì phản ứng với xương, trong lớp men có những chất không tan hay kết tinh.

7.1.2. Phân loại men

Men có thể được phân loại theo nhiều cách khác nhau.

- **Theo sản phẩm:** men sành, men sứ.
- **Theo độ láng bề mặt:** men láng, men sần.
- **Theo môi trường nung trong lò:** men ôxi hoá hay men khử.
- **Theo nhiệt độ nung:** men dễ chảy (nhiệt độ nung 710-1120⁰C), men chảy trung bình (nhiệt độ nung 1060-1200⁰C), men khó chảy (nhiệt độ nung 1200-1280⁰C) và men rất khó chảy. (nhiệt độ nung trên 1280⁰C, thường dùng để tráng lên đồ sứ).
- **Theo thành phần chất chảy sử dụng:** men chì, men alkali, men trường thạch. Cách phân loại này có liên quan chặt chẽ đến cách phân loại theo nhiệt độ nung. Chẳng hạn men dễ chảy có hai nhóm chính có nhiệt độ chảy khá gần nhau là men chì (nhiệt độ nung 710-1120⁰C) và men alkali (nhiệt độ nung (750-1060⁰C)). Trong men alkali thường dùng thêm bor (thường dùng Na₂CO₃, borax, côlemanit). Men chì và men alkali làm cho bề mặt men láng bóng. Men chảy trung bình thường dùng chất chảy là ôxit chì (dễ chảy) và tràng thạch (khó chảy). Men khó chảy thường dùng tràng thạch và các nguyên liệu khác như đá vôi, ZnO, BaO... Men rất khó chảy được chế tạo từ quắc, tràng thạch và cao lanh. Chất chảy ở đây là tràng thạch.
- Theo cách sản xuất men có thể chia ra thành:
 - + **Men sống (hay là men nguyên liệu):** chuẩn bị bằng cách nghiền chung nguyên liệu, chủ yếu là tràng thạch. Ngoài ra còn các nguyên liệu khác là đá vôi, đolômit,

magnezit, ôxit màu và cao lanh. Men sống thuộc nhóm men có hàm lượng kiềm thấp dùng trang trí lên sản phẩm sứ.

+ *Men frit*: các nguyên liệu độc hay là tan trong nước dùng trong men dễ chảy cần thiết phải nấu chảy từ trước thành thủy tinh ít tan trong nước (hợp chất của chì, borax, soda, pôtat v.v...). Người ta cũng frit hoá những men trong đó cần sự khuếch tán các chất không hoà tan trong men. Các loại men frit nói chung có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn men sống $60-80^{\circ}\text{C}$, nhưng lại có nhược điểm là rất dễ lắng, vì vậy thường phải đưa thêm vào men 10-20% caolin, đất sét chưa nung để chống lắng và triệt tiêu kiềm tự do, hay có thể đưa thêm vào một lượng nhỏ keo hữu cơ carboxymethylcelulozy CMC, dextrin v.v.... Các ví dụ về men frit:

Men dễ chảy dành cho sành: $1,0 \text{ RO} \quad 0,1-0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 1,5 \text{ SiO}_2$
 $0-0,5 \text{ B}_2\text{O}_3$

Trong đó RO có thể là PbO hoặc có thêm các ôxit baz. Nhiệt độ nung men này $900-1100^{\circ}\text{C}$.

Men dành cho sứ xốp nằm trong giới hạn sau

$1.0 \text{ RO} \quad 0.0-0,25 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 0.6-3.0 \text{ SiO}_2$
 $0.1-0.752 \text{ B}_2\text{O}_3$

Nhiệt độ nung men này là $1000-1080^{\circ}\text{C}$, RO chủ yếu là PbO và có thêm một lượng nhỏ kiềm và vôi.

+ *Men muối*: men được tạo thành do bay hơi muối bám lên bề mặt sản phẩm tạo nên lớp men. Men muối thường được dùng trong công nghiệp sành dạng đá để tạo các lọ quý, đồ trang trí sản phẩm, để tăng độ bền hoá cho dụng cụ bền hoá, bình đựng axit, sứ vệ sinh, ống dẫn... do men muối là loại men bền axit, khó chảy và bền không khí cao. Với sự hiện diện của hơi nước, NaCl phản ứng với SiO_2 và ở nhiệt độ trên 1150°C tạo nên lớp thủy tinh có thành phần như sau: $1.0 \text{ NaO} \quad 0.5-1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 2.8-5.5 \text{ SiO}_2$.

- *Tuỳ theo vẻ ngoài của men* chúng ta có thể chia ra: men trong, men đục, men màu, men tinh thể, men bóng hay mờ (bán mờ)...

+ *Men trong*: là lớp men mỏng, không có bọt khí và các tinh thể không hoà tan hay là các hợp chất kết tinh ra, để bảo đảm cho độ trong của nó. Đó có thể là men sống hay men frit có chứa 10-20% cao lanh lọc.

+ *Men đục*: trong men này có các phần tử làm đục men. Hệ số làm đục tối đa nếu như có sự khuếch tán các hạt kích thước 2-200 nm. Đó có thể là những tinh thể nhỏ, bọt khí hay các giọt lỏng. Sự làm đục men có thể bằng:

Pigment (chất gây màu): những pigment không tan trong men khuếch tán đều đặn. Đối với men đục màu trắng thì dùng SnO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , các fluorid là thích hợp nhất. Thông dụng nhất người ta dùng ZrSiO_4 có chỉ số khúc xạ 2.0. ZrSiO_4 được đưa vào khi frit hoá và kết tinh lại khi làm lạnh. Phương pháp dùng SnO_2 (chỉ số khúc xạ 2.0) có khác, nó được đưa vào khi nghiền men như là những phần tử dị thể có chỉ số khúc xạ cao hơn môi trường (chỉ là 1.5).

Các tinh thể kết tinh lại: từ trong men kết tinh lại các mầm tinh thể với hệ số khuếch xạ cao (chẳng hạn TiO_2 , ZrSiO_4). Việc làm đục này tùy thuộc rất lớn vào tốc độ thích hợp của việc làm nguội men.

Các phần tử tách ra: một chất chảy tách ra dưới dạng các giọt phân tán mà khi làm nguội nó vẫn ở dạng thủy tinh (thủy tinh bor) hay kết tinh lại (thủy tinh photpho). Hiệu quả làm đục trong trường hợp này không lớn, bởi vì sự khác nhau của chỉ số khúc xạ của hai pha không lớn.

Các bọt khí phân tán: xảy ra ở các men trắng thạch có độ nhớt cao.

Các phương pháp làm đục hiệu quả nhất là làm đục bằng pigment hay các mầm tinh thể tách ra.

+ *Men màu:* chế tạo bằng cách nhuộm màu men trong. Các phương pháp nhuộm màu như sau:

Nhuộm màu ion: chẳng hạn màu xanh dương coban, xanh lá đồng, màu vàng sắt, màu xanh lá hay màu tím của mangan.

Pigment (chất gây màu): đưa vào các chất màu không tan (xanh lá crôm, màu nâu sắt)

Nhuộm màu keo: bằng sự khuếch tán các hạt kim loại Cu, Au có kích thước 10-100 nm tạo nên màu đỏ.

+ *Men tinh thể:* chứa các tinh thể với độ lớn đến trên 1mm. Những tinh thể này tạo nên bởi anortit, vôiastônit, forsterit, ôlivin (MgO.FeO.SiO_2), fayalit, diopsit (CaO.MgO.SiO_2), cordierit, celsian, vilemit (2ZnO.SiO_2), mullit, corund, hematit, rutil.

+ *Men mờ:* có được nhờ sự phát triển các tinh thể nhỏ trên bề mặt men. Bằng cách nung ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy hay tăng cao hàm lượng Al_2O_3 , CaO, ZnO, MgO, hay TiO_2 so với hàm lượng SiO_2 có trong men. Các tinh thể anortit, vôiastônit tùy theo hàm lượng thích hợp mà có thể phát triển thành các tinh thể lớn hay chỉ làm mờ bề mặt của men. Phụ gia ZnO hay TiO_2 cũng làm mờ bề mặt tốt

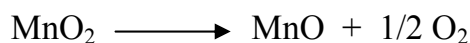
7.1.3. Các tính chất của men

Ở đây chúng ta xét các tính chất của men có vai trò to lớn trong quá trình thành tạo nó như độ nhớt, sức căng bề mặt. Tính chất có vai trò to lớn trong quá trình thành tạo cũng như sử dụng là sự dẫn nhiệt của men. Các tính chất sau khi men đã hình thành như độ cứng, tính chất điện, độ bền hoá học...

7.1.3.1. Sự thành tạo lớp men. Sự thành tạo lớp trung gian giữa xương và men. Độ nhớt của men

Chiều dày lớp men tạo thành phụ thuộc vào độ xốp của xương gốm, đặc biệt khi lỗ xốp nhỏ vừa ($d = 50\text{-}2\text{ nm}$) và vi xốp ($d < 2\text{ nm}$) ít hơn số lượng lỗ xốp lớn ($d > 50\text{ nm}$), phụ thuộc vào thời gian nung men và tính chất của huyền phù, độ dày của lớp men trắng.

Khi nung trong men diễn ra các quá trình phân huỷ các chất đầu, chẳng hạn như CaCO_3 và các phản ứng khác và chúng nóng chảy.



Tại nhiệt độ tối ưu men có độ nhớt $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$ Pa.s. Độ nhẵn bề mặt của men phụ thuộc vào độ nhớt đúng của nó khi nung. Nếu độ nhớt thấp men sẽ có nhiều bọt khí (do sự phân hủy, phản ứng của xương và men hay khí của môi trường trong lò bị giữ lại khi men đóng rắn trong quá trình nung) ngói lên trên lớp bề mặt và bề mặt men cần thời gian để ổn định sau khi khí thoát ra.

Khi độ nhớt của men cao và sức căng bề mặt lớn thì khí thoát ra tạo nên trên bề mặt những kênh hình ống hay phễu (tạo khuyết tật lỗ chân kim).

Khi độ nhớt của men đúng thì các bọt khí tập trung nơi biên giới xương-men và không làm ảnh hưởng đến bề mặt men.

Các cation kim loại kiềm làm giảm mạnh nhất độ nhớt của men theo chiều sau $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Sự hình thành lớp trung gian: trong thời gian nung thường nảy sinh giữa men và xương một lớp trung gian có độ dày 10-50 μm . Lớp trung gian này có thành phần hoá, hàm lượng và thành phần pha tinh thể, pha khí v.v... khác với xương và men. Sự xuất hiện lớp trung gian phụ thuộc vào thành phần hoá, thành phần hạt của xương và men, vào thời gian và nhiệt độ nung, vào độ xốp của xương...

Trong các nguyên liệu để hình thành lớp trung gian thì CaO là phụ gia tốt nhất, nó cũng chống nứt men tốt. Do vậy trong hầu hết các loại men đều có CaCO_3 đưa vào. Trong quá trình nung CaO trong men tan ra thì trong xương cũng như vậy, kéo theo sự tan của những phần tử khác, qua đó lớp trung gian được hình thành và phát triển từ cả hai phía. Ngoài CaCO_3 người ta còn dùng vôi silicat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) và đolomit (có tác dụng kém hai loại kia).

Phụ gia CaCO_3 **cho vào men** có tác dụng chống nứt men tốt do:

- Tăng hệ số dẫn nở cho xương.
- Tăng quá trình tạo lớp trung gian.
- Giảm sự trương nở của xương.

7.1.3.2. **Sức căng bề mặt (năng lượng bề mặt)**

Sức căng bề mặt của một pha lỏng tác dụng lên ranh giới của pha lỏng theo chiều hướng thu nhỏ bề mặt của nó. Đối với các silicat nóng chảy nằm trong khoảng 300 dyn/cm^2 .

Sức căng bề mặt của một pha lỏng silicat nóng chảy phụ thuộc vào nhiệt độ nung hay thành phần hoá của nó. Tính sức căng bề mặt theo phương pháp cộng tuỳ theo thành phần hoá của men.

Sức căng bề mặt của men tăng theo dãy sau: B_2O_3 , ZnO , CaO , NiO , V_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , SnO_2 , Cr_2O_3 và giảm theo dãy sau: SrO , BaO , SiO_2 , TiO_2 , NaO , PbO , K_2O , Li_2O .

7.1.3.3. Sự dẫn nở nhiệt của men

Khi làm lạnh ở nhiệt độ chuyển hoá men có độ nhớt 10^{13} Pa.s.

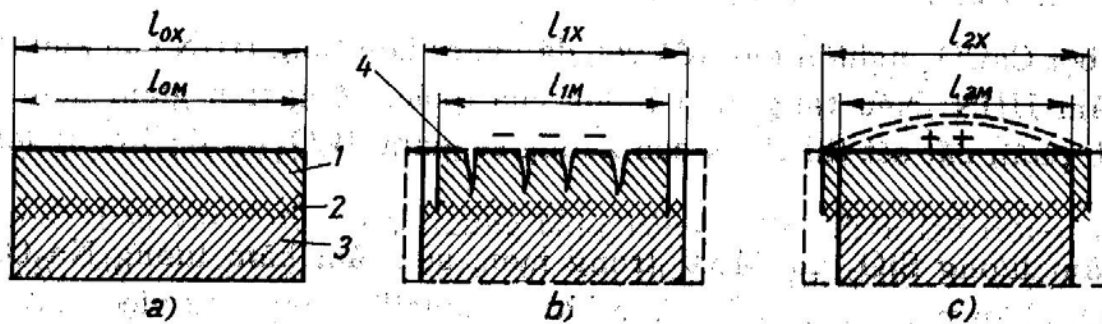
Ở nhiệt độ phòng men có độ nhớt 10^{20} Pa.s. Cũng như một lớp thủy tinh ở dưới nhiệt độ chuyển hoá men có tính dẻo và tính chất quyết định bây giờ, ảnh hưởng đến quan hệ giữa xương và men là hệ số dẫn nở nhiệt α .

Sự khác nhau của α của xương (α_x) và α của men (α_m) thể hiện ra khi làm nguội sản phẩm, tức là khi cả xương và men cùng co lại.

Nếu $\alpha_x < \alpha_m$ men chịu ứng suất kéo.

Nếu $\alpha_x > \alpha_m$ men chịu ứng suất nén.

Men chịu ứng suất nén tốt hơn nên nếu không tạo được xương và men có α bằng nhau thì tốt nhất $\alpha_x > \alpha_m$, tuy nhiên giới hạn cho phép là $\alpha_x - \alpha_m \leq 0.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Trên hình 24 thể hiện tương quan giữa hệ số dẫn nở nhiệt α_x và α_m .



Hình 24. So sánh giữa hệ số dẫn nở nhiệt của xương và men

Men mỏng đi thì giảm được ứng suất giữa xương và men. Nhưng men mỏng quá ($< 150 \mu m$) thì sẽ bị sần. Như vậy men phải đạt được độ dày ít nhất $150-250 \mu m$ ($0.15-0.25 mm$).

7.1.3.4. Độ cứng của men

Đây là một thông số quan trọng trong quá trình sử dụng men.

- **Độ bền chống lại vết xước:** dùng cho gốm dân dụng, gạch men, gốm kỹ thuật. Xác định bằng kim cương hay những vật liệu có độ cứng cao xong đối chiếu với mẫu đã xác định trước.

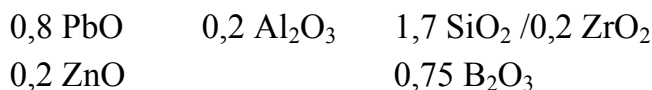
Vd: Tăm ốp ≥ 3 Mohs, tấm lát ≥ 5 Mohs

- **Độ bền lún:** của một mẫu nén bằng kim cương. Cũng xác định cho các loại gốm sứ trên.

- **Độ bền chống mài mòn:** biểu thị bằng sự hao mòn của vật liệu sau khi mài. Tấm lát đặc biệt cần tính chất này.

7.1.3.5. *Tính chất điện của men*

Khả năng dẫn điện là do ảnh hưởng chính của kiềm. Hàm lượng kiềm càng cao thì khả năng dẫn điện càng lớn, ứng với sự dao động của các ion kiềm trong mạng lưới thuỷ tinh. Vì vậy men cho sứ cách điện không dùng kiềm.



Men này nung ở 800°C . PbO cao làm giảm sự dao động của các ion kiềm.

Điện trở của men tăng theo các ôxit sau: CaO, BaO, B_2O_3 , PbO, Fe_2O_3 , MgO, ZnO, SiO_2 .

7.1.3.6. *Độ bền hoá*

Men trong quá trình sử dụng phải bền với môi trường, chẳng hạn nước, không khí (CO_2), bền trong môi trường axit và kiềm loãng. Ở đây còn có vấn đề men bền khi gồm được dùng trong thực phẩm. Men sứ trên thực tế không thải ra các chất độc hại. Vấn đề chính là ở chỗ men nhẹ lửa, rất không bền với các chất axit từ trong thực phẩm.

Men sẽ bền hoá nếu ít kiềm. PbO và B_2O_3 cùng làm giảm độ bền hoá. Các ôxit nâng cao độ bền hoá: SiO_2 , Al_2O_3 . Khi Al_2O_3 tăng thì độ bền hoá tăng nhưng phải $< 18\%$ nếu không sẽ làm xấu đi các tính chất của men.

7.1.4. *Công thức men*

Để tính toán thành phần men người ta dùng công thức Seger dưới dạng:



Ở đây $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ là các ôxit bazơ, tổng của nó được quy về bằng 1 mol.

R_2O_3 là các ôxit trung tính, tính bằng mol

RO_2 là các ôxit axit, tính bằng mol.

Đối với men sứ thì $n\text{R}_2\text{O}_3/m\text{RO}_2$ thường dao động trong khoảng từ 1/9 đến 1/11, nghĩa là lượng mol của ôxit axit gấp 9-11 lần ôxit trung tính.

Một yếu tố nữa chúng ta quan tâm là hệ số axit của men.

$$y = \text{RO}_2 / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + 3\text{R}_2\text{O}_3)$$

Như vậy hệ số axit càng lớn thì SiO_2 càng nhiều và men có nhiệt độ chảy cao hơn.

Công thức Seger cho một cái nhìn tổng quan về các thành phần của men, chúng ta có thể dễ dàng so sánh các loại men với nhau, cũng có thể biết khả năng chảy của nó. Tuy nhiên không được đánh giá nó quá cao, vì nó không xét đến khả năng phản ứng của những nguyên liệu khác nhau đưa vào cùng một ôxit (NaO trong tràng thạch, trong cacbonat hay trong sulfat). Nó chỉ là định hướng và không có khả năng xác định toàn diện.

7.1.5. Một số nguyên liệu chính dùng để sản xuất

- **PbO**: nhiệt độ nóng chảy thấp (880°C). Silicat chì cũng dễ nóng chảy. Men chì có nhiệt độ chảy thấp, chảy tốt và bóng. Men chì thường được dùng dưới dạng frit hoá. Nguyên liệu chính là PbO, minium Pb_3O_4 hay chì cacbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (còn gọi là chì trắng). Men chì độc nên không dùng trong dụng cụ đựng thức ăn.

- **K₂O** và **Na₂O**: men kiềm là men dễ chảy quan trọng thứ hai được dùng sau chì. Tính chất của nó cũng tương tự men kiềm. Trong men kiềm người ta hay dùng thêm B_2O_3 . Được đưa vào dưới dạng tràng thạch hay cacbonat (chảy ở 852°C), borax (chảy ở 741°C).

- **Li₂O**: mặc dù có nhiệt độ nóng chảy rất cao (trên 1700°C) nhưng Li_2O lại là chất giúp chảy mạnh. Thường đưa vào bằng Li_2CO_3 , ít hoà tan trong nước nên có thể dùng trong men sống. Đặc biệt hoạt động ở nhiệt độ cao. Từ men chảy vừa trở đi dùng thay cho chì.

- **CaO** (bền đến 2572°C): được dùng nhiều trong sản xuất men. Thường đưa vào dưới dạng CaCO_3 tinh khiết, đá vôi, đá phấn, đolômit, vôiastônit. Từ 1000°C trở đi có tác dụng tạo pha lỏng. CaO tăng chiều dày của lớp trung gian chống nứt, bong men.

Tuy nhiên CaO lại hay kết tinh trên bề mặt men làm men mờ trên bề mặt hay đục nên không được dùng nhiều quá. Đolômit cũng có tác dụng làm đục. Nhưng chất làm đục tốt nhất là vôiastônit, thường được dùng để tạo men mờ.

- **MgO** (có nhiệt độ nóng chảy cao): chỉ được dùng với hàm lượng nhỏ để tăng độ bóng của men hay chống nứt men do giảm được hệ số giãn nở. Thường được dùng để tạo men co trong gốm mỹ nghệ. Đưa vào dưới dạng đolômit hay các khoáng khác như stêatit $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, talc (từ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ đến $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), chúng cũng là nguồn cung cấp SiO_2 cho men.

- **ZnO** (thường gọi là kiềm trắng, có nhiệt độ nóng chảy thấp): chỉ dùng trong men với một lượng nhỏ làm tăng độ chảy láng, nếu dùng nhiều lại gây đục do kết tinh trong quá trình làm nguội.

- **Al₂O₃**: có tác dụng tăng nhiệt độ chảy của men nhưng lại kéo dài khoảng chảy của men. Tăng độ nhót, tăng độ bền hoá của men. Tăng độ bền màu dùng trong men (chú ý Al_2O_3 dễ có ảnh hưởng tới màu cần tạo). Như đã nói ở phần trên, tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của men nằm trong khoảng 9 - 11, nếu tăng qua nhiều Al_2O_3 (đến 2 chẳng hạn thì men sẽ đục). Al_2O_3 được đưa vào trong đất sét, cao lanh và tràng thạch.

- **SiO₂**: có vai trò quan trọng nhất để tạo men. Được đưa vào trong đất sét, cao lanh, tràng thạch hay cát quắc. SiO_2 là một ôxit tạo thủy tinh nhưng khó chảy, có ảnh hưởng quyết định đến độ chảy của men. Đưa vào nhiều quá cũng sẽ gây nên khả năng kết tinh. Tăng độ bền hoá của men. Là thành phần chủ yếu trong các loại frit.

- **B₂O₃**: là thành phần quan trọng trong men. Có thể thay thế SiO_2 trong men, tạo lớp trung gian tốt như CaO. Có tác dụng hạ nhiệt độ nóng chảy của men. Thường dùng chung trong men kiềm và chúng phải được frit. Dùng quá nhiều sẽ tạo màng bor. Thường được đưa vào dưới dạng B_2O_3 tinh thể hay ngâm nước, borax $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, côlêmanit $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- **SnO₂**: không hoà tan trong men mà phân tán đều làm cho men có màu trắng đục. Sự tạo đục phụ thuộc vào độ mịn của nó. Đây là chất gây đục điển hình, gây đục ngay cả khi có mặt các ôxit gây đục khác như ZrO₂, TiO₂ ... Thường người ta dùng chất tạo đục là 5% SnO₂ + 5% TiO₂. SnO₂ không độc.

- **TiO₂**: là chất tạo đục nhưng hạn chế vì khả năng tan rất lớn và phụ thuộc vào tốc độ làm nguội. Thường dùng chung với ZnO cho hiệu quả tốt.

- **ZrO₂**: là chất gây đục thường dùng thay cho SnO₂. Thường được đưa vào frit. Thường dùng dưới dạng ZrO₂ hay ZrO₂.SiO₂. Thường người ta frit hoá cùng với các ôxit khác như K₂O, Na₂O, ZnO, CaO, B₂O₃, PbO.

7.1.6. Phương pháp sản xuất và tráng men

Men được sản xuất theo 2 phương pháp là men sống (men nguyên liệu) hay men frit.

Men sống được nghiền ướt đến độ mịn qua hết sàng 10000 lỗ/cm² (0.063 mm). Men nghiền thô hơn sẽ gây hiện tượng nhám trên bề mặt nhất là đối với men đục. Nghiền quá mịn gây cuốn men và bong men. Men quá loãng bề mặt men cũng bị nhám. Men quá dày dễ gây nứt men. Lượng nước khi nghiền cũng còn tùy thuộc vào độ hút nước của mộc khi tráng nhưng nói chung để men có độ ẩm 67 % và tỉ trọng 1.85 là hợp lý. Xương khi tráng men cũng có những yêu cầu về độ xốp nhất định. Sành phải có độ hút nước 10-15%, tấm lát tường 6-10%, xương đem tráng men không xốp thì phải cho thêm keo vào men.

Men frit thường rất dễ bị lắng. Chống lắng bằng cách thêm vào đất sét hoặc cao lanh với hàm lượng < 20% (hay có thể thay bằng bentonit) và các chất khác như tinh bột dextrin (loại này cho quá nhiều dễ gây cuốn men, để lâu ngày gây thối men), keo glutôin hay các keo khác (CMC) với lượng tối đa 2-3%.

Sản xuất frit cho men: Cần chú ý tỉ lệ lượng SiO₂ /Σ(R₂O + RO) khi frit từ 1 - 3. Tốt nhất là 2.5 nếu không lượng kiềm sẽ tan mạnh vào nước. Có thể đưa thêm một lượng rất nhỏ Al₂O₃ (hay nguyên liệu chứa Al₂O₃) rất tốt cho frit.

Các phương pháp tráng men như sau: dội men (hay có thể quét men), nhúng men, phun men.

7.1.7. Khuyết tật của men và một số biện pháp khắc phục

Các khuyết tật thường xuất hiện là: nứt men, bong men, cuốn men, phồng men, tạo nên các bọt nhỏ như lỗ chân kim, trên bề mặt men có hiện tượng màu sắc không đồng nhất hoặc có những màu không mong muốn, men mờ nhám.

Đặc biệt đối với hiện tượng lỗ chân kim, nguyên nhân là do khí thoát ra trong quá trình men chảy lỏng. Khí hình thành trong xương hay từ trong men (nếu từ trong men thì các bọt khí thường rất nhỏ) và bắt nguồn từ

- Không khí còn lại trong phối liệu đúc rót.
- Trong phối liệu có chứa những thành phần cháy.
- Trong phối liệu có chứa những chất tạo khí trong quá trình nung (SiC, C, SO₄²⁻, FeS₂).

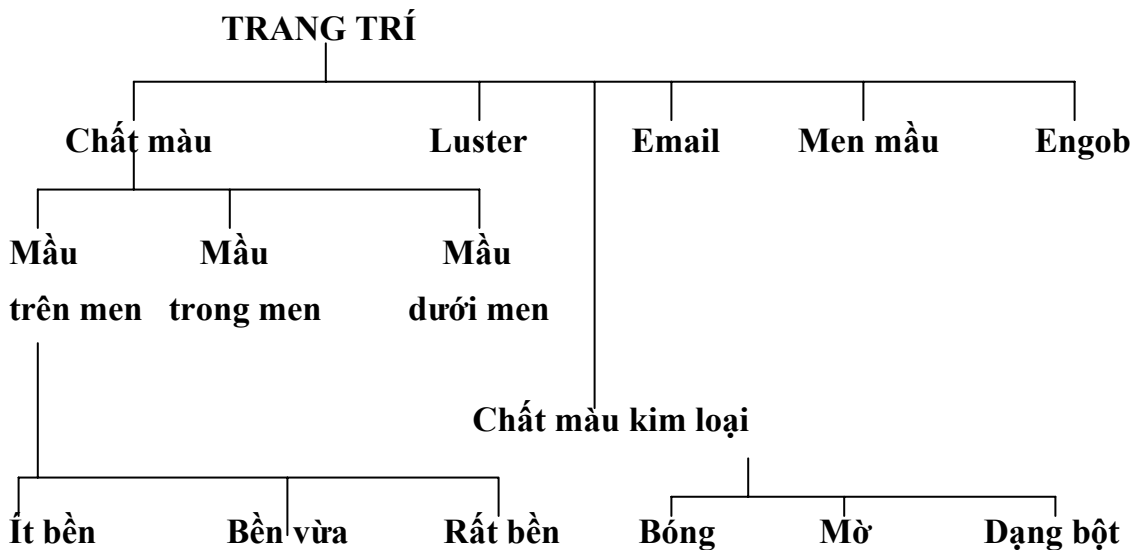
- Bản thân men thoát khí do các ôxit trong men hay chất màu sinh ra. Thường là cobalt, crôm, mangan, zircon...

Từ nguyên nhân trên ta có thể đưa ra các biện pháp khắc phục:

- Hút chân không phối liệu.
- Làm sạch phối liệu hoặc đất sét.
- Nung cao lửa lên.
- Làm cho men chảy dần đều tốt hơn (chảy lỏng hơn)
- Đối với men zircon cần nghiền mịn hay dùng $ZrO_2.SiO_2$.

7.2. TRANG TRÍ SẢN PHẨM GỐM VÀ CHẤT MÀU DÙNG TRONG VIỆC TRANG TRÍ

Ta có sơ đồ trang trí sản phẩm sứ như sau:



7.2.1. Bản chất của chất màu gốm



Chúng ta có những định nghĩa sau:

- **Chất tạo màu:** sắc tố (pigment).
- **Chất mang màu:** là bán thành phẩm để sản xuất chất màu. Chúng thường là các hợp chất tạo khoáng có mạng tinh thể nhất định. Nó quyết định là màu đem dùng có bền trong quá trình sản xuất và sử dụng không.
- **Chất tạo thủy tinh:** là chất trợ dung thích hợp. Việc lựa chọn nó phụ thuộc vào nhiệt độ nung chất màu. Nó phải xác định sự liên kết chặt chẽ của chất màu gốm và men (phải có hệ số dẫn nở nhiệt tương tự như thủy tinh) đồng thời không được tác dụng lên chất trợ màu. Thường đó là các frit hay bản thân men đem dùng.

- **Chất trợ màu:** có tác dụng làm tăng cường tác dụng của chất màu gốc.

Yêu cầu của chất màu gồm là màu phải ổn định trong quá trình sản xuất cũng như trong quá trình sử dụng. Điều này phụ thuộc vào việc sử dụng chất mang màu. Sự ổn định của chất mang màu lại phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể của nó. Một số các kiểu mạng lưới tinh thể của chất mang màu được cho trong bảng 25.

<i>Kiểu mạng tinh thể</i>	<i>Công thức đại diện</i>
Spinel loại I.	$MgO.Al_2O_3$
Spinel loại II.	$2ZnO.TiO_2$
Zircon	$ZrO_2.SiO_2$
Baddeleyit	ZrO_2
Corund	$\alpha-Al_2O_3$
Rutil	TiO_2
Imenit	$FeO.TiO_2$
Perovskit	$CaO.TiO_2$
Granat	$3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$
Willemmit	$2ZnO.SiO_2$
Titanit	$CaO.TiO_2.SiO_2$
Mullit	$3Al_2O_3.2SiO_2$

Bảng 25. Phân loại chất mang màu theo kiểu mạng tinh thể

Chất mang màu spinel loại 1: Công thức phân tử $X^{2+}Y^{3+}_2O_4$ hay $XO.Y_2O_3$

trong đó: $X^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$

$Y^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mo^{3+}, W^{3+}$

Sự thay thế đồng hình giữa các ion X^{2+} và Y^{3+} trong cấu trúc spinel tạo nên một loạt các chất mang màu ổn định mà một số ví dụ được cho trong bảng 26.

<i>Màu của spinel</i>	<i>Thành phần hoá</i>
Xanh dương	CoO.Al ₂ O ₃ NiO.Al ₂ O ₃
Nâu	CuO.Al ₂ O ₃ FeO.Cr ₂ O ₃ MgO.Fe ₂ O ₃ NiO.Fe ₂ O ₃ ZnO.Fe ₂ O ₃ MnO.V ₂ O ₃
Đen	FeO.V ₂ O ₃ MgO.V ₂ O ₃ ZnO.V ₂ O ₃
Xanh lá	FeO.Al ₂ O ₃ CdO.Cr ₂ O ₃ CoO.Cr ₂ O ₃ MgO.Cr ₂ O ₃ NiO.Cr ₂ O ₃ ZnO.Cr ₂ O ₃
Trắng	ZnO.Al ₂ O ₃ MgO.Al ₂ O ₃

Ghi chú: Spinel có V₂O₃ được tổng hợp trong môi trường khí trơ

Bảng 26. Các ví dụ chất mang màu spinel loại I.

Chất mang màu spinel loại 2: Công thức phân tử X²⁺₂Y⁴⁺O₄. Sự thay thế đồng hình giữa các ion X và Y có thể tạo nên các chất mang màu cho trong bảng 27.

<i>Màu spinel</i>	<i>Công thức hoá học</i>
Trắng	2ZnO. TiO ₂
Da cam	2MnO.SnO ₂
Nâu	2FeO.TiO ₂ 2MnO.TiO ₂
Xanh lá	2CoO.TiO ₂ 2CoO.SnO ₂

Bảng 27. Các ví dụ chất mang màu spinel loại II.

Chất mang màu trên cơ sở zircon và baddeleyit: Chất tạo màu chính trong nhóm này là vanadi, các ví dụ của chúng được cho trong bảng 28.

Màu spinel	Kiểu	Chất biến tính	Các nguyên tố cơ sở
Xanh dương sáng	$ZrO_2.SiO_2$		Zr-Si-V
Xanh dương-xanh lá	$ZrO_2.SiO_2$	P, Mn	Zr-Si-V
Xám	$ZrO_2.SiO_2$		Zr-Si-Mn
Xanh lá	$ZrO_2.SiO_2$		Zr-Si-Cr
Vàng	$ZrO_2.SiO_2$		Zr-Si-Pr
Xanh lá	Zircon baddeleyit	Tùy theo tỷ lệ $ZrO_2:SiO_2$	Zr-Si-V
Vàng	ZrO_2		Zr-V
Da cam	ZrO_2	Ca, Y, In	Zr-V
Hồng	ZrO_2		Zr-Cr-Ti
Hồng cá hồi	ZrO_2		Zr-Al-Zn-Fe-Cr

Bảng 28. Các ví dụ chất mang màu trên cơ sở zircon và baddeleyit

Chất mang màu dạng granat: Công thức $3X^{2+}O.Y^{3+}_2O_3.3Z^{4+}O_2$

Chất mang màu các dạng khác: Là các ôxit không màu có cấu trúc tinh thể như côrun. Các ôxit tạo màu hoà tan vào trong nó tạo thành dung dịch rắn. Một ví dụ khác là một loạt các chất mang màu trên cơ sở willemite $2ZnO.SiO_2$ tạo nên bởi sự thay thế đồng hình Zn^{2+} bằng các nguyên tố kim loại chuyển tiếp.

7.2.2. Phương pháp sản xuất chất mang màu và màu gốm.

7.2.2.1. Sản xuất chất mang màu

- Nghiền trộn và đồng nhất hoá nguyên liệu.
- Nung ở nhiệt độ tối ưu để có chất mang màu.
- Nghiền cực mịn, thường còn lại 0.02% trên sàng 0.063 mm.

7.2.2.2. Sản xuất chất màu gốm

Nghiền chung chất mang màu hay chất tạo màu, chất thuỷ tinh hoá và chất trợ màu.

Thường người ta frit hoá chất mang màu hay chất tạo màu cùng với chất tạo thuỷ tinh, sau đó đem frit này nghiền chung với chất trợ màu.

7.2.3. Các phương pháp dùng chất màu để trang trí sản phẩm gốm

7.2.3.1. Màu trên men

Sản xuất bằng cách kết tủa các hợp chất hoà tan vào nước hoặc dung môi.

Chất trợ dung rất quan trọng làm cho màu bóng và liên kết chặt chẽ với men. Chứa rất ít Al_2O_3 và SiO_2 , chủ yếu là chất dễ chảy (PbO , các ôxit kim loại kiềm, B_2O_3)

Nhiệt độ nung $600-800^\circ\text{C}$ sau khi vẽ màu lên men. Do nung ở nhiệt độ thấp nên màu trên men rất phong phú.

Thành phần của một số màu trên men được cho trong bảng 29.

Màu trên men còn chia làm 3 loại là: ít bền, bền vừa và rất bền.

7.2.3.2. Màu trong men

Về thực chất cũng giống màu dưới men, dùng các chất màu ổn định từ các chất mang màu ổn định, nung ở nhiệt độ $1200-1280^\circ\text{C}$, phần trang trí chìm vào trong men. Chất lượng như màu dưới men nhưng gam màu phong phú hơn.

Chất màu	% chất màu	Chất chảy		Màu tạo thành khi nung
		Ký hiệu chất chảy	%	
1	2	3	4	5
$0.25\text{CoO}.0.35\text{ZnO}.$ $0.1\text{B}_2\text{O}_3.0.4\text{PbO}.0.5\text{SiO}_2$	100%	-	-	Xanh nước biển
$\text{CoO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	15-30%	1	85-70	Xanh da trời
Cr_2O_3	20	3	80	Xanh lục
$0.5\text{CoO}.0.5\text{ZnO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$	20	4	80	Lam lục
$0.25\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{ZnO}$	15-20	1	85-80	Nâu sáng
$\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$	20	1	80	Nâu
$\text{Co}_2\text{O}_3.\text{Mn}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$	22	5 6	43.5 5	Đen
Fe_2O_3	17-20	1	83-80	Đỏ
$\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$	22	5	78	Đỏ san hô
$\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$	18	7	82	Đỏ vàng

Bảng 29. Thành phần của một số màu trên men

7.2.3.3. Màu dưới men

Vẽ màu lên xương đã nung hay mộc đã sấy khô - Tráng men - Nung sản phẩm gốm ($1250-1430^\circ\text{C}$).

Màu bền nhưng gam màu không phong phú.

Thí dụ một số màu dưới men được cho trong bảng 30 và 31.

Để có cái nhìn tổng quan, chúng ta xem bảng tổng kết các loại hình trang trí màu gốm và các số liệu công nghệ cơ bản được cho trong bảng 32.

Nguyên liệu	Thành phần, %TL			
	Màu			
	Xanh lá	Xanh dương	Nâu tối	Hồng
Cr ₂ O ₃	5	-	-	-
SiO ₂	-	61	12	-
Xương sứ nung lần 1	95	-	-	-
Xương sứ đã nung	-	9	-	-
Co ₃ O ₄	-	30	-	-
U ₃ O ₈	-	-	56	-
Al(OH) ₃	-	-	32	64.6
MnCO ₃	-	-	13.6	13.6
AlPO ₄	-	-	-	21.8
Nhiệt độ nung chất mang màu/ ⁰ C	1360	1360	1410	1250
Lượng men thêm vào, %TL	20	10	10+5% cao lạnh	15- 25

Bảng 30. Các ví dụ thành phần màu dưới men cho các sản phẩm sứ

Màu	Thành phần chất mang màu
Xanh dương	CoO.0.33-1.0Al ₂ O ₃
Xanh dương sứ	CoO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂
Vàng titan	ZnO.TiO ₂ (rutil)
Đỏ hồng	CaO.0.5SiO ₂ +2%K ₂ Cr ₂ O ₇ 3.0SnO ₂
Gạch	2Fe ₂ O ₃ .0.06Al ₂ O ₃ .0.1ZnO.1.5SiO ₂
Nâu đen	Cr ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
Xanh crôm	Cr ₂ O ₃
Xanh Victoria	0.25K ₂ O 0.25Al ₂ O ₃ 1.5SiO ₂ 0.25CaO 0.25Cr ₂ O ₃

Bảng 31. Ví dụ thành phần mol của một số chất mang màu cơ bản của màu dưới men ở nhiệt độ nung 1250⁰C

Thông số	Cách trang trí		
	Trên men	Trong men	Dưới men
Thành phần	chất mang màu+trợ dung (hay chất màu+trợ dung)		chất mang màu
Số lượng màu	thực tế không hạn chế	hạn chế (không có màu đỏ thắm)	rất hạn chế
Cách phủ màu	lên men, sau khi đã nung men		lên xương đã nung lần 1
Chất phụ gia	dầu ether, dầu thông, nhựa thơm		nước, xirô, glucos, keo arập, dextrin, glycerin
Nung trang trí nhiệt độ/ ⁰ C	650-850	1200-1280	1) <1250 2) 1250-1430
thời gian/giờ	4-5	1-1.5	25-35
môi trường	ôxy hoá	ôxy hoá	khử
loại lò	lò điện để nung trang trí	lò nhiệt độ cao đốt bằng khí	lò đốt bằng khí
lần nung	nung lần 3	nung lần 3, chi phí cao hơn	không dùng lần nung trang trí (lần 3)
Vị trí của màu trang trí sau khi nung	trên men	trong men	dưới men
Độ chịu axit và kiềm	tuỳ theo loại	chịu đựng tốt	
Độ thôi các chất hại sức khoẻ	từ 5 đến 1 mgdm ⁻² Pb từ 3 đến 0.1 mgdm ⁻² Cd	< 0.1 mgdm ⁻² Pb	
Bền cơ trong quá trình sử dụng	hạn chế	không hạn chế	

Ghi chú: 1) Thêm chất màu và trợ dung vào chất mang màu để tráng lên sành và sành dạng đá, 2) Tráng lên sành dạng đá mềm và sứ cứng

Bảng 32. Các loại trang trí màu gốm và số liệu công nghệ cơ bản

7.2.4. Chất màu từ kim loại quý

Người ta thường trang trí màu của kim loại vàng, đôi khi của platin.

7.2.4.1. Luster

Đó là những rezinat kim loại tạo nên những hiệu quả màu lấp lánh trên đồ gốm do sau khi nung nẩy sinh một lớp kim loại hay ôxit kim loại .

7.2.4.2. Email

Đó là lớp màu dày có sử dụng chất chảy rất nhớt để có thể tạo được những đường nét sắc sảo. Có thể là trong hay đục.

7.2.4.3. Engob

Đó là lớp phủ trên xương gốm, dùng để che phủ xương gốm không có màu thích hợp (chẳng hạn ở sành xốp hay sành dạng đá), để làm mịn bề mặt xương, hay để đạt được hiệu quả trang trí của lớp màu tráng lên. Nó thường được dùng để tạo một lớp trung gian giữa xương gốm và lớp men trong.

Trong trường hợp engob dùng để thay men, nó phải được cho thêm chất trợ dung thích hợp (nếu không phải nghiền nó thật mịn)

Engob có tính chất như men đất. Trong thành phần của nó người ta dùng đất sét dễ chảy có màu thích hợp cùng với trường thạch, thạch anh, caolin hay chính bản thân men.

Engob nếu tráng lên xương đã nung phải có độ co khi sấy nhỏ.

Muốn có engob màu thì phải dùng đất sét trắng, các phụ gia và các ôxit gây màu.

Ví dụ engob màu xanh dương thêm 1 - 3% Co_3O_4 , xanh lá 1 - 3% CuO , nâu 5 - 10% MnO_2 và màu đỏ nâu 3 - 8% Fe_2O_3 .

7.3. CÁC VÍ DỤ TÍNH TOÁN BÀI MEN

7.3.1. Các bảng tra

Các bảng tra thường dùng trong tính toán men là: trọng lượng mol của những nguyên liệu cơ bản thường dùng trong sản xuất men gốm (bảng 33), trọng lượng nguyên tử và trọng lượng mol các ôxyt thường dùng trong sản xuất men gốm (bảng 34).

Ôxyt	Nguyên liệu	Công thức phân tử	TL	MKN
Al ₂ O ₃	Caolinit	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	258	36
B ₂ O ₃	Axit boric (tinh thể)	2H ₃ BO ₃ (B ₂ O ₃ .3H ₂ O)	124	54(H ₂ O)
B ₂ O ₃	Borax	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	382	180(H ₂ O)
B ₂ O ₃	Borat canxi (không dùng cho frit)	CaO.B ₂ O ₃ .2H ₂ O	162	36
B ₂ O ₃	Côlemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O = 1 / 2 của 412	206*	45
BaO	Cacbonat bari (Whiterite)	BaCO ₃	197	44(CO ₂)
CaO	Cacbonat canxi (đá vôi, đá phấn)	CaCO ₃	100	44(CO ₂)
CaO	Vôlastônit	CaO.SiO ₂	116.16	-
CaO	Anortit	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	278.20	-
CaO và MgO	Đôlômit	CaCO ₃ .MgCO ₃	184.40	88(CO ₂)
MgO	Cacbonat manhê	MgCO ₃	84	44(CO ₂)
MgO	Talc	3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O (1/3 của 378)	126*	6
K ₂ O	Cacbonat kali	K ₂ CO ₃	138	44(CO ₂)
K ₂ O	Tràng thạch kali	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	556	-
K ₂ O	Nitrat kali (sanpetr)	2KNO ₃ (K ₂ O.N ₂ O ₅)	202	108(N ₂ O ₅)
Na ₂ O	Nephelin syênit	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .5SiO ₂	464	-
Na ₂ O	Albit	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	524.4	-
Na ₂ O	Nitrat natri	2NaNO ₃ (Na ₂ O.N ₂ O ₅)	170	108(N ₂ O ₅)
Na ₂ O	Cacbonat natri	Na ₂ CO ₃	106	44(CO ₂)
PbO	Litharge	PbO	223	-
PbO	Minium	Pb ₃ O ₄ (1/3 của 684)	228*	6(O)
PbO	Cacbonat chì	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ =	258*	35

* Bốn loại nguyên liệu này phải quy về 1 mol. Ví dụ: Minium, Pb₃O₄ chứa 3 nguyên tử chì, quy về 1 mol, nghĩa là 684:3=228 g.

		1/3 của 773		
SiO ₂	Cát quắc	SiO ₂	60	-
SnO ₂	Ôxyt thiếc	SnO ₂	151	-
ZrO ₂	Ôxyt zircôn	ZrO ₂	123.2	-
ZrO ₂	Silicat zircon	ZrO ₂ .SiO ₂	183.30	-
ZnO	Ôxyt kẽm	ZnO	81	-

Bảng 33. Bảng trọng lượng mol các nguyên liệu cơ bản thường dùng trong sản xuất gốm

NGUYÊN TỐ	KÝ HIỆU	TRL NGTỬ	ÔXYT	TRL MOL ÔXYT
Nhôm	Al	27	Al ₂ O ₃	102
Bor	B	11	B ₂ O ₃	70
Bari	Ba	137.4	BaO	153
Cacbon	C	12	CO ₂	44
Canxi	Ca	40	CaO	56
Cadmi	Cd	112.4	CdO	128.4
Chlor	Cl	35.5		
Cobalt	Co	59	CoO	75
Fluor	F	19		
Sắt	Fe	56	Fe ₂ O ₃	160
Sắt	Fe	56	FeO	72
Hydro	H	1	H ₂ O	18
Kali	K	39	K ₂ O	94
Liti	Li	6.9	Li ₂ O	29.8
Manhê	Mg	24.3	MgO	40.3
Mangan	Mn	55	MnO	71
Nitơ	N	14	NO ₂	46
Natri	Na	23	Na ₂ O	62
Nikel	Ni	58.7	NiO	74.7
Ôxy	O	16		
Phôtpho	P	31	P ₂ O ₅	142
Chì	Pb	207	PbO	223
Antimoan	Sb	121.75	Sb ₂ O ₃	291.5
Silic	Si	28.3	SiO ₂	60

Thiếc	Sn	118.7	SnO ₂	150.7
Stronti	Sr	87.6	SrO	103.6
Titan	Ti	47.9	TiO ₂	79.9
Vanadi	V	51	V ₂ O ₅	182
Kẽm	Zn	65.4	ZnO	81.4
Zircon	Zr	91.2	ZrO ₂	123.2

Bảng 34. *Trọng lượng nguyên tử và trọng lượng mol các ôxyt thường dùng trong men gốm*

7.3.2. Tính toán bài men

7.3.2.1. Công thức Seger cho men

Ôxyt kiềm	Ôxyt trung tính	Ôxyt axit
1RO	0.14Al ₂ O ₃	1.4SiO ₂

Tổng phần mol các ôxyt R₂O, RO bằng 1

Ôxyt trung tính biến thiên trong khoảng 0.1-1.4 mol. Lượng SiO₂ thường gấp 10 lần lượng Al₂O₃ trong men sành xốp, trong men sành dạng đá và men sứ lượng Al₂O₃ có thể vượt hơn tiêu chuẩn 1/10 SiO₂ khoảng 0.05 đến 0.10 M.

Đối với các ôxyt axit RO₂ và R₂O₃ thì lượng SiO₂ thường dao động trong khoảng 1.5-14 mol. Các tính chất vật lý của men tăng lên cùng với sự gia tăng hàm lượng SiO₂. B₂O₃ trong công thức men được đặt dưới SiO₂.

7.3.2.2. Công thức (Seger) chung (hay là công thức giới hạn) của 1 loại men

Là công thức Seger cho một loại men trong đó chỉ ra lượng mol tối thiểu và tối đa của từng loại ôxyt trong men ứng với một nhiệt độ nung xác định. Nhiệt độ nung đã cho có thể dao động trong khoảng 20 °C vì sự không chính xác của chất lượng các ôxyt baz. Loại lò nung sử dụng cũng như thời gian lưu cũng ảnh hưởng đến việc nung chín men.

7.3.2.3. Thế nào là tính một bài men

Tính một bài men nghĩa là xác định thành phần trọng lượng nguyên liệu cần thiết để sau khi nung chảy thành men có thành phần ôxyt đúng theo như công thức Seger đã cho.

1) Tính toán công thức Seger của men sứ từ thành phần nguyên liệu của nó

Bài men sứ có thành phần phối liệu như sau (% trọng lượng):

65% orthoklaz (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂, PTL 556)

18% đá phấn (CaCO₃, PTL 100)

17% cao lanh (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O, PTL 258)

Thành phần phần mol của các cấu tử trên như sau:

Orthoklaz 65:556 = 0.11

Đá phấn 18:100 = 0.18

Cao lanh $17:258 = 0.06$

Thành phần phần mol của các ôxyt:

0.11 K_2O

0.18 CaO 0.11(orthoklaz) Al_2O_3 0.66(orthoklaz) SiO_2

0.06(cao lanh) 0.12(cao lanh)

Tổng cộng ta có:

0.11 K_2O

0.18 CaO

0.17 Al_2O_3

0.78 SiO_2

Tổng RO ở đây là $0.11+0.18 = 0.29$. Quy về bằng 1 ta có công thức Seger sau cho bài men trên:

0.37 K_2O

0.62 CaO

0.58 Al_2O_3

2.60 SiO_2

2) Tính toán công thức Seger của 1 bài men sành mỹ nghệ từ thành phần nguyên liệu của nó

Minium	319.6 PTL	Pb_3O_4
Đá phấn	40	$CaCO_3$
Kali cacbonat	20.2	KNO_3
Caolin lọc	103.2	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$
Cát quắc	168.0	SiO_2
Axit boric	99.2	H_3BO_3
Orthoklaz	55.6	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$

Ta tính ra lượng phần mol của các ôxyt mà nguyên liệu đưa vào:

Pb_3O_4	$319.6:228.3$	$= 1.4 PbO$
KNO_3	$20.2:202.0$	$= 0.1 K_2O$
$CaCO_3$	$40.0:100.0$	$= 0.4 CaO$
SiO_2	$168.0:60.0$	$= 2.8 SiO_2$
$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	$103.2:258.0$	$= 0.4 Al_2O_3.2SiO_2$
H_3BO_3	$99.2:124.0$	$= 0.8 B_2O_3$
$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	$55.6:556.0$	$= 0.1 K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$

Chúng ta không quan tâm đến lượng H_2O và CO_2 bay ra vì không ảnh hưởng đến thành phần cuối cùng của công thức men.

Nguyên liệu	PbO	CaO	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
-------------	-------	-------	--------	-----------	---------	----------

Minium	1.4					
Đá phấn		0.4				
Kali nitrat			0.1			
Tràng thạch			0.1	0.1	0.6	
Caolin lọc				0.4	0.8	
Cát quắc					2.8	
Axit boric						0.8
Tổng	1.4	0.4	0.2	0.5	4.2	0.8

Chúng ta thiết lập công thức phần mol của men:

1.4 PbO

0.4 CaO

0.5 Al₂O₃

4.20 SiO₂

0.2 K₂O

0.8 B₂O₃

Tổng các ôxyt kiềm: 2,0

Chúng ta được công thức Seger:

0.7 PbO

0.2 CaO

0.25 Al₂O₃

2.10 SiO₂

0.1 K₂O

0.4 B₂O₃

3) Tính toán công thức Seger của men từ thành phần hoá của nó

Thành phần hoá (% trọng lượng) của men không cho ta một cái nhìn tổng thể về các tính chất của men cho nên chúng ta chuyển nó về công thức Seger.

Ví dụ: Chuyển về công thức Seger bài men có thành phần hoá như sau:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
52.50%	11.32%	16.73%	5.60%	2.01%	2.36%	6.65%

Các bước chuyển như sau:

Tính số lượng mol các ôxyt:

52.50:60	=0.875 mol SiO ₂	11.32:102	=0.111 mol Al ₂ O ₃
16.73:223	=0.075 mol PbO	5.60:56	=0.100 mol CaO
3.01:94	=0.032 mol K ₂ O	2.36:62	=0.038 mol Na ₂ O
6.65:70	=0.095 mol B ₂ O ₃		

Đưa thành các nhóm ôxyt baz, ôxyt trung tính, ôxyt axit như sau:

0.075 PbO

0.100 CaO

0.032 K₂O

0.038 Na₂O

0.111 Al₂O₃

0.875 SiO₂

0.095 B₂O₃

Tổng các ôxyt baz: 0.245

Quy tổng các ôxyt baz bằng 1 (chia cho 0.245)

Công thức Seger như sau:

0.306 PbO

0.408 CaO

0.131 K₂O

0.155 Na₂O

0.453 Al₂O₃

3.571 SiO₂

0.388 B₂O₃

4) Tính trọng lượng phân tử men từ công thức Seger

Trọng lượng phân tử của men là tổng trọng lượng các phân tử của các ôxyt riêng biệt trong công thức Seger.

Ví dụ: Tính trọng lượng phân tử của men có công thức Seger như sau:

0.3 CaO

0.25 Al₂O₃

2.00 SiO₂

0.7 PbO

0.40 B₂O₃

Tính như sau:

0.3 CaO . 56 = 16.8

0.7 PbO . 223 = 156.1

0.25 Al₂O₃ . 102 = 25.5

2.0 SiO₂ . 60 = 120.0

0.4 B₂O₃ . 70 = 28.0 *Tổng* 346.4

Vậy trọng lượng phân tử của men là 346.4.

7.3.3. Các bài men cụ thể và phương pháp tính toán

7.3.3.1. Men sống tráng lên sành

Công thức chung cho men sành (sống-không frit) nung ở nhiệt độ 900-1060⁰C trên cơ sở ôxyt chì như sau:

0.55-1.00 PbO

0.00-0.20 CaO

0.00-0.20 MgO

0.00-0.25 ZnO

0.00-0.18 K₂O

0.00-0.18 Al₂O₃

1.00-1.80 SiO₂

(0.00-0.10 BaO nếu có)

Trong công thức này men dễ chảy nhất (nhiệt độ nung 900°C) có thành phần như sau: 1 M PbO và 1 M SiO_2 . Tăng lên 0.1 M SiO_2 thì nhiệt độ chảy của men sẽ tăng thêm 20°C . Ví dụ như men sau đây chảy ở nhiệt độ 1000°C :



Nói chung từ công thức chung này chúng ta có thể thiết lập nhiều công thức men khác nhau có cùng nhiệt độ chảy. Trong nghiên cứu men, người ta thường khuyên không nên biến đổi thành phần của nhiều ôxyt cùng một lần. Phương pháp này giúp chúng ta hiểu được tác dụng của từng ôxyt một mới được thêm vào và xác định ảnh hưởng của nó lên tính chất cuối cùng của men.

Chẳng hạn chúng ta muốn thêm vào 0.5 M ZnO cùng với 0.5 M PbO thì công thức men sẽ được viết như sau:



Để làm quen dần dần với công thức men và việc tính toán nó chúng ta sẽ xét 4 ví dụ men sống đơn giản sau đây, nhiệt độ nung từ $980-1000^{\circ}\text{C}$

1) Ví dụ tính men sành chứa PbO và SiO_2



Để sản xuất men này chúng ta có thể chọn các loại nguyên liệu nêu trong bảng nguyên liệu cho men. Chẳng hạn chọn litharge PbO có khối lượng mol là 223 và SiO_2 (cát sạch) có khối lượng mol là 60.

Tính toán thành phần thực tế:

$$1 \text{ PbO} \times 223 = 223 \text{ PTL litharge}$$

$$1.5 \text{ SiO}_2 \times 60 = 90 \text{ PTL SiO}_2 \text{ (cát sạch)}$$

Tổng cộng: 313 PTL

2) Men sành chứa litharge, cao lanh và SiO_2

Trong công thức chung chúng ta có thể đưa thêm vào Al_2O_3 . Ôxyt nhôm có thể đưa thêm vào dưới dạng cao lanh lọc sạch hay đất sét chịu lửa có màu trắng sau khi nung và có thành phần biết trước. Ôxyt nhôm rất cần thiết để tạo khả năng bám dính cho men khi tráng. Lượng Al_2O_3 đưa vào bằng 1/10 lượng SiO_2 .



Nguyên liệu sử dụng: litharge, cao lanh và cát sạch. Tính bài phối liệu như sau:

Nguyên liệu	Số mol nguyên liệu đưa vào	PbO 1.00	Al_2O_3 0.15	SiO_2 1.50
Litharge.	1.00 x PbO	-1.00		
Cao lanh	0.15 x ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		-0.15	-0.30
Cát sạch	1.20 x SiO_2			-1.20(1.50-0.30)

Như vậy chúng ta dùng: Litharge $1.00 \text{ M} \times 223 = 223 \text{ PTL}$

Cao lanh $0.15 \text{ M} \times 258 = 38.7 \text{ PTL}$

Cát $1.20 \text{ M} \times 60 = 72.0 \text{ PTL}$

Tổng cộng : 333,7 PTL (có thể tính sang %TL)

3)Men chứa PbO, CaO, cao lanh và SiO₂

Như trên đã nói, chúng ta có thể dùng CaO để thay cho một phần PbO vào công thức chung của men. Ở đây ta dùng 0.10 M CaO.

0.90 PbO 0.15 Al₂O₃ 1.50 SiO₂

0.10 CaO

Ta dùng các loại nguyên liệu: litharge, đá phấn, cao lanh, cát theo các tỉ lệ như sau: 200.70 ; 10.00 ; 38.7 ; 72.0 PTL, tổng các PTL là 321.4.

4)Men chứa PbO, CaO, tràng thạch, cao lanh và cát

Từ công thức chung ở trên chúng ta còn có thể biến thể ra một công thức khác nữa bằng cách thêm vào 0.10 M K₂O (đồng thời giảm 0.10 M PbO) bằng nguyên liệu tràng thạch.

0.8 PbO

0.1 CaO

0.15 Al₂O₃

1.5 SiO₂

0.1 K₂O

Bảng tính thành phần nguyên liệu sử dụng sẽ như sau:

Nguyên liệu	Số mol nguyên liệu sử dụng	PbO	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
		0.80	0.10	0.10	0.15	1.50
Litharge	0.80 PbO	-0.80				
Đá phấn	0.10 CaCO ₃		-0.10			.
Fenspat	0.10x(K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6 SiO ₂)			-0.10	-0.10	-0.60
Cao lanh	0.05x(Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ . 2H ₂ O)				-0.05	-0.10
Cát	0.8x(SiO ₂)					-0.80

0.10 (chính là 2x0.05) M nước trong caolin sẽ bay hơi trong quá trình nung nên không được tính trong bảng này.

Thành phần nguyên liệu sử dụng như sau:

Litharge: 178.4 PTL

Đá phấn: 10.0 PTL

Tràng thạch: 55.6 PTL

Cao lanh: 12.9 PTL

Tổng cộng: 304.9 PTL

Dĩ nhiên thay cho PTL chúng ta có thể sử dụng g, kg hay có thể chuyển sang thành phần %.

Cách chuẩn bị một mẫu men mới

Lượng men thí nghiệm thường dùng vào khoảng 5-10 g. Liệu được cân cẩn thận, cho lên một tấm thuỷ tinh. Sau đó nghiền mịn cho đến khi sờ không thấy nhám tay. Có thể nghiền trong cối nghiền có cho thêm chút nước. Men sẽ được tráng lên 2 mảnh gốm đất nung, với hai độ dày men tráng khác nhau (để có thể so sánh độ dày nào là tốt nhất cho sản phẩm). Men tráng dày quá, cũng như nghiền không đủ mịn sẽ dễ bị nứt.

7.3.3.2. Men sành frit hoá (trong và đục)

Khái niệm frit hoá men

Frit hoá men khi trong nguyên liệu sử dụng có các chất hoà tan trong nước, độc, dễ khuếch tán các nguyên liệu không tan khi tạo men đục. Frit hoá cũng làm giảm nhiệt độ nung chảy men:

Vd: PbO.1SiO_2 không frit chảy ở 900°C

PbO.2SiO_2 frit chảy ở 900°C

PbO.2SiO_2 không frit chảy ở 1100°C

Như vậy một frit có thể được coi như một men chảy trước.

Khi frit hoá cần phải tính lượng mất đi khi frit. Có thể frit hoá toàn bộ nguyên liệu hay chỉ một phần. Thường sau khi chế tạo frit, người ta chế tạo men bằng cách nghiền frit với cao lanh (<20%), nghiền frit với cao lanh + cát + đá phấn. Người ta có thể lập công thức Seger cho riêng frit hay lập công thức men cùng với lượng các ôxyt thêm vào khi nghiền chung.

Chuẩn bị và tráng men frit

Lượng cần phải chuẩn bị khoảng 100-200g. Được nấu chảy trong lò trong cốc chịu lửa, sau đó dùng kẹp sắt lấy ra ngoài và đổ vào chậu nước cho vỡ tan ra.

Người ta có thể dùng 1 frit + cao lanh (tạo huyền phù) hay 2 frit + cao lanh, cát, đá phấn chẳng hạn.

Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu một số bài men frit ở các nhiệt độ nung chảy khác nhau. Trên cơ sở đó có thể biến chế ra các bài men mới.

Công thức chung của men trong, frit hoá, nung ở $920-1080^\circ\text{C}$

1.00-0.20 PbO

0.00-0.30 CaO

0.00-0.25 K_2O

0.00-0.25 Na_2O

(có thể: 0.00-0.10 ZnO; MgO)

0.20-0.30 Al_2O_3

2.00-3.00 SiO_2

0.00-0.50 B_2O_3

Trong men này, nếu lượng PbO nhiều dễ làm men chuyển sang màu vàng. Na_2O làm cho men bóng, nhưng dễ nứt so với K_2O cùng thành phần. B_2O_3 làm men bóng và trong, nhưng với hàm lượng lớn men sẽ rất dễ chảy và có màu xanh sữa nhạt. Lượng

CaO lớn hơn 0.30 M sẽ làm men bị mờ dần. Nếu không frit hoá, thì ứng với cùng nhiệt độ nung chảy phải tăng thêm 1 M SiO₂.

1) Tính bài men sành trong, frit hoá

Nhiệt độ chảy 980 °C

0.70 PbO		2.14 SiO ₂
0.30 CaO	0.27 Al ₂ O ₃	0.40 B ₂ O ₃

Lượng thêm khi nghiền: 0.17 M cao lanh (0.17 Al₂O₃ + 0.34 SiO₂) dưới dạng cao lanh lọc

Công thức frit:

0.70 PbO		1.80 SiO ₂
0.30 CaO	0.10 Al ₂ O ₃	0.40 B ₂ O ₃

Thành phần frit:

0.70 x 228 = 159.60 minium

0.30 x 100 = 30.00 đá phần

0.10 x 258 = 25.80 caolin lọc (đồng thời đưa thêm vào 0.20 M SiO₂)

(1.80-0,20 = 1.60 M SiO₂ cần đưa thêm vào)

1.60 x 60 = 96.00 cát

0.40 x 124 = 49.60 axit boric kết tinh

Tổng cộng: 361.00 PTL

Lượng mất khi frit:

0.70 x 6 = 4.20

0.30 x 44 = 13.20

0.10 x 36 = 3.60

0.40 x 54 = 21.60 *Tổng cộng: 42.60 PTL*

Lượng còn lại sau frit hoá: 361.00 – 42.60 = 318.40 PTL

PTL cao lanh thêm vào khi nghiền: 0.17 x 258 = 43.86 PTL

Như vậy % cao lanh thêm vào khi nghiền chung frit và men là:

$$100 \times 44 / 318.4 = 13.8 \%$$

Nghiền chung trong vòng 7 giờ trong máy nghiền 5 lít.

2) Men thiếc đục frit hoá, nung ở 980°C

Để làm đục men sành này, có thể cho vào 0.30-0.40 M SnO₂. Lượng SnO₂ ít, sẽ không đủ làm đục. Nếu quá nhiều sẽ làm men quá cứng khó chảy khi nung. SnO₂ là chất làm đục rất tốt.

Người ta dùng ZrO₂.SiO₂ và ZrO₂ để làm đục men sành và men màu. SnO₂ và ZrO₂ khó tan trong men, chúng ở dưới dạng các hạt nhỏ khuyếch tán không chảy, sau khi làm nguội làm cho men có màu trắng và đục.

Người ta còn dùng Sb_2O_3 , TiO_2 hay dùng ZnO kết hợp với B_2O_3 (thêm vào trong men với lượng $>0.60 \text{ M}$) để làm đục men màu.

Công thức chung cho men đục dùng SnO_2 như sau:

0.50-0.90 PbO		2.00-3.00 Al_2O_3
0.10-0.25 K_2O	0.00-0.25 Al_2O_3	0.00-0.40 B_2O_3
0.00-0.15 Na_2O		0.20-0.50 SnO_2
0.00-0.30 CaO		

Chúng ta xét cụ thể một bài men đục frit hoá dùng SnO_2 nung ở nhiệt độ 980°C

0.70 PbO		2.00 SiO_2
0.10 K_2O	0.20 Al_2O_3	0.40 B_2O_3
0.20 CaO		0.4 SnO_2

Lượng thêm vào khi nghiền: 0.1 M caolinit, tức là $0.10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.20 \text{ SiO}_2$ (trừ đi lượng này ta sẽ có công thức của frit) dưới dạng cao lanh lọc.

Ta có công thức frit:

0.70 PbO		1.80 SiO_2
0.10 K_2O	0.10 Al_2O_3	0.4 B_2O_3
0.20 CaO		0.40 SnO_2

Nguyên liệu để frit:

Minium: $0.70 \times 228 = 159.60 \text{ PTL}$

Fenspat: $0.1 \times 556 = 55.60 \text{ PTL}$

Đá phấn: $0.2 \times 100 = 20.00 \text{ PTL}$

Cát quắc: $1.20 \times 60 = 72.00 \text{ PTL}$

Axit boric ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): $0.40 \times 124 = 49.60 \text{ PTL}$

Ôxyt thiếc: $0.40 \times 150.5 = 60.20 \text{ PTL}$

Tổng cộng : 417,00 nguyên liệu đi frit

Lượng mất khi frit: $0.701 \times 6 = 4.20$

$0.20 \times 44 = 8.80$

$0.40 \times 54 = 21.60$ *Tổng cộng 34.60 PTL mất khi frit*

Vậy ta có: lượng frit = lượng nguyên liệu ban đầu - lượng mất khi frit.

$382.40 = 417 - 34.60 \quad \text{PTL}$

Lượng cao lanh thêm vào khi nghiền chung:

0.1 M caolinit (đưa vào $0.10 \text{ M Al}_2\text{O}_3$) $\times 258 = 25.8 \text{ PTL}$

Vậy lượng cao lanh thêm vào ở công đoạn nghiền cuối cùng là:

$25.8 \times 100/382.40 = 6.79 \% \text{ lượng frit.}$

Nghiền chung 6 giờ trong máy nghiền bi.

3) Các bài frit dùng cho men trong, đục, men sần trắng lên tấm lát ở nhà máy gạch men COSEVCO

Lượng cao lanh dùng nghiền chung với frit khoảng $< 20\%$.

Các nguyên liệu sử dụng làm frit: tràng thạch, đá vôi, talc, đolômit, cát quắc, cacbonat manhê (hay manhêzit) và các loại hoá chất đơn ôxyt hay khoáng như cacbonat kali, borax, axit boric, cacbonat bari, SnO_2 , ZnO , PbO , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$... Bài men được cho dưới dạng thành phần hoá (% trọng lượng các ôxyt trong men).

7.3.3.3. Men sần dạng đá, bán sứ và sứ

Thường có nhiệt độ nung cao. Thành phần men đơn giản (thường cùng loại nguyên liệu như xương) sử dụng nguyên liệu đá khoáng tự nhiên. Kết hợp chặt chẽ với xương sau khi nung.

Thường men này có công thức sau: chỉ là pegmatit nghiền, hay là nghiền với tro thực vật. Đôi khi chỉ là 1 loại đất sét dễ chảy để cho một loại men nâu nung ở nhiệt độ 1250°C . Men cho sứ cần phải đẹp hơn thì chuẩn bị từ tràng thạch, đá phấn, SiO_2 , cao lanh, rất phù hợp với công thức của xương. Lượng cao lanh được sử dụng nhiều hơn giúp cho việc trang sứ men được dễ dàng.

1) Men nung ở nhiệt độ $1230-1350^\circ\text{C}$

0.10-0.30 K_2O

0.05-0.70 CaO

0.25-0.00 MgO 0.30-0.80 Al_2O_3 2.50-7.50 SiO_2

0.60-0.00 BaO

0.30-0.00 ZnO

2) Men nung ở nhiệt độ $1380-1460^\circ\text{C}$

0.10-0.30 K_2O

0.25-0.00 MgO

0.35-0.70 CaO 0.90-1.20 Al_2O_3 8.50-11.00 SiO_2

0.30-0.00 BaO

Như đã nói ở trên, lượng Al_2O_3 có thể vượt hơn tỉ lệ 1/10 so với SiO_2 một lượng khoảng 0.05-0.10 M. Nếu phối liệu men quá dẻo, nhiều khi người ta phải nung trước 1 phần cao lanh.

3) Men trong nung ở nhiệt độ 1250°C

0.30 K_2O

0.70 CaO 0.40 Al_2O_3 3.50 SiO_2

Bài phối liệu như sau:

166.80 PTL tràng thạch

70.00 PTL đá phấn

25.80 PTL cao lanh lọc

90.00 PTL cát quắc *Tổng cộng 352.60 PTL*

4)Men trong nung ở nhiệt độ 1230⁰C, nung nhanh trong vòng 8 giờ

0.30 K₂O

0.70 CaO

0.35 Al₂O₃

2.50 SiO₂

5)Bài men sứ có sử dụng talc

0.15 K₂O

0.85 MgO

0.25 Al₂O₃

3.00 SiO₂

Bài phối liệu như sau:

39.9% talc (3MgO.4SiO₂.H₂O)

32.1% orthoklaz (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂)

9.93% caolin (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O)

18.1% cát (SiO₂) *Tổng cộng 100%*

7.4. MỘT SỐ BÀI MEN CHO SÀNH SỨ TRÊN THỰC TẾ SẢN XUẤT NUNG Ở CÁC NHIỆT ĐỘ KHÁC NHAU

7.4.1. Ví dụ về men chì và men kiềm

Côn Seger 05a-03a (1000-1040⁰C, côn Orton 1915-2014⁰F)

56 Flint

27 Li₂CO₃

15 Cao lanh

2 Bêrônit

Côn Seger 04a (1020⁰C, côn Orton 1940⁰F)

41 Côlêmanit

34 Tráng thạch kali

14 Cacbonat bari

11 Flint

Côn Seger 09a-08a (920-940⁰C, côn Orton 1693-1751⁰F)

70 PbO

19 Flint

9 Cao lanh

2 BaCO₃

Côn Seger 08a-07a (940-960⁰C, côn Orton 1724-1760⁰F)

80 PbO

19 Flint

134 SnO₂

8 Cao lanh

Nhiệt độ chảy 960⁰C (1803⁰F), có thể cho thêm các chất màu để tạo men màu, tráng lên sản phẩm gốm thô

57 PbO
25 Flint
12 SnO₂
6 Cao lanh

7.4.2. Ví dụ men chảy trung bình

Các loại men này chảy ở nhiệt độ giữa các côn Seger 02a-06a (1060-1200⁰C, côn Orton 2048-2232⁰F) dùng tráng lên mộc đã qua nung lần 1 ở nhiệt độ 1160-1200⁰C (2120-2192⁰F).

Trong phối liệu của men này có trợ dung dễ chảy (như ôxyt chì), cũng như trợ dung khó chảy (như tràng thạch).

Côn Seger 6a (1200⁰C, côn Orton 2232⁰F)

46 Nêphêlin Syênit	64 Orthoklaz
19 Cao lanh	18 Đá phần
17 Flint	10 Cao lanh
10 Talc	4 Talc
4 Đá phần	4 Ôxyt kẽm
4 Ôxyt kẽm	

7.4.3. Ví dụ men khó chảy

Dùng tráng lên phối liệu xương khá sành hoá (lượng pha thuỷ tinh lớn, xương không xốp) nung ở nhiệt độ côn Seger 6a-9 (1200-1280⁰C, côn Orton 2232-2336⁰F). Chất trợ dung chủ yếu trong những men này là tràng thạch, ngoài ra còn dùng thêm các nguyên liệu khác đưa vào CaO, ZnO và BaO. Những men này cứng và bền axit.

Côn Seger 8-9 (1250-1280⁰C, côn Orton 2305-2336⁰F)

35 Orthoklaz	45 Orthoklaz	43 Orthoklaz
26 Cao lanh	8 Cao lanh	13 Cao lanh
18 Đá phần	12 Đá phần	19 Đá phần
13 Flint	35 Flint	25 Flint
8 ZnO		

Nhiệt độ chảy 1250-1280⁰C (2305-2336⁰F), có thể thêm các ôxyt màu để tạo men màu, tráng lên sành dạng đá hay phối liệu có samôt

65 Orthoklaz
17 Cao lanh
18 CaCO₃

7.4.4. Men rất khó chảy

Men này dùng để tráng lên xương sứ, là loại sản phẩm có mức độ thuỷ tinh hoá cao và nhiệt độ nung cao (cao hơn sành dạng đá). Nguyên liệu chính là cao lanh, tràng thạch, thạch anh, tức là những cấu tử tương tự như ở trong xương.

Nhiệt độ nung men 1250-1300⁰C (2282-2372⁰F), ở sứ cứng nhiệt độ nung men có thể đến 1400-1450⁰C (2552-2642⁰F)

Côn Seger 9-10 (1280-1300⁰C, côn Orton 2336-2381⁰F)

42 Orthoklaz

40 Orthoklaz

23 Cao lanh

21 Cao lanh

17 Đá phan

21 Đá phan

10 Flint

15 Flint

4 ZnO

3 TiO₂

2 TiO₂

2 SnO₂

7.5. MỘT SỐ GHI CHÚ CHO PHẦN TRẮNG MEN VÀ TRANG TRÍ SẢN PHẨM

7.5.1. Nhận xét về công thức Seger

Nó được chia làm 3 phần: nhóm ôxyt baz (R₂O+RO), nhóm ôxyt trung tính (R₂O₃) và nhóm ôxyt axit (RO₂)

Ôxyt R₂O và RO

- Là các ôxyt trợ dung

- Riêng MgO, BaO

Ở nhđộ thấp: gây mờ men

Ở nhđộ cao: là chất trợ dung

Ôxyt R₂O₃

- Tạo tính bền nhiệt cho men

- Làm cứng và bền men

- Làm nhđộ nung men cao

- Lượng nhiều có hại

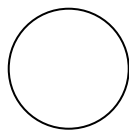
Ôxyt RO₂

- Ôxyt tạo thủy tinh

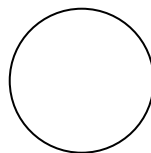
- Nhđộ nung men cao vì là các ôxyt khó cháy

- Riêng B₂O₃ là ôxyt tạo thủy tinh đồng thời cũng là ôxyt trợ dung

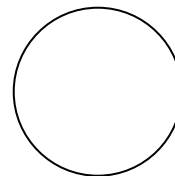
Tỉ lệ mol giữa chúng được mô tả theo hình sau:



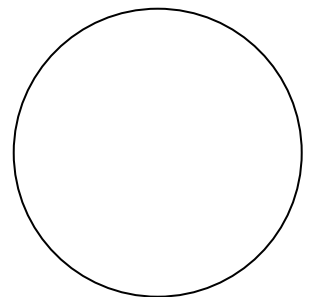
1



0.1-1.5



1.5-15



7.5.2. Nhận xét về vai trò một số các ôxyt trong men và các nguyên liệu cung cấp chúng

SnO₂: làm đục 5-7%, làm đục tốt nhất, mờ, trắng

TiO₂: làm đục, tạo màu trắng

ZnO: chất trợ dung mạnh ở nhiệt độ cao, gây kết tinh khi men có ít Al₂O₃

ZrO₂: tạo đục, chất lượng không bằng SnO₂

PbO: dùng cho men. Không dùng $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, Pb_3O_4 .

PbO, Na_2CO_3 : trợ dung dễ chảy

$CaCO_3$: trợ dung chảy trung bình

Tràng thạch: trợ dung khó chảy.

Một số nhận xét khác:

- Người ta đưa vào men frit 10-20% [tức khoảng 1/6] lượng cao lanh để cung cấp ôxyt Al_2O_3 và chống lắng, gây dính. Để gây dính có thể dùng thêm fixative.

- $CaCO_3$ có thể dùng đến 18% [tức khoảng 1/6] (hay có thể thay, thêm một phần bằng talc 4%, ZnO 4%).

- SiO_2 đưa vào bằng (feldspar 64%=2/3) hay (cát 21% + feldspar 42%, lượng cát chiếm 1 cát 2 feldspar)

- Lượng cao lanh càng lớn, SiO_2 +feldspar càng giảm thì men càng khó chảy nhưng bù lại men sẽ càng cứng.

7.5.3. Chế tạo men

- *Nghiền bi*: 65-85 v/phút. Nghiền đạt yêu cầu 1/2 kg men chỉ trong vòng 15'

1 kg (1000g) men khô+(400-500 cc nước)[tức 28.5-33.3%]; nghiền xong cho qua sàng

- *Nghiền tay*: men khô+nghiền tay; lấy một ít+màu → nghiền chung khô; cho thêm nước vào → nghiền ướt; nghiền xong cho qua sàng.

- *Phun men*: tốt nhất qua sàng mesh 200 (0.074 mm; 6400 lỗ/cm² là 0.075 mm), mesh 250 (0.061 mm; 10.000 lỗ là 0.060 mm), ít nhất phải qua sàng mesh 100 (0.150 mm, 1600 lỗ). Men phun phải dùng chất điện giải chống lắng trong bình phun.

- *Tráng men*:

Phải có bề mặt sạch và khô. Lấy ra khỏi lò phải phun khí nén cho sạch bề mặt. Trước khi tráng có thể phun, tráng trước một lớp men có nhiều nước để tránh xương hút men quá nhanh → men bám không đều, có thể rửa sơ trước khi tráng men.

- *Cách tráng men*: **nhúng, tưới, phết, phun**

Men tráng dày: nứt; *men tráng mỏng*: không chảy. Men trong tráng dày 1 mm, men đục tráng 1.2 mm, men tinh thể tráng 2 mm.

Men có chỗ tráng quá dày: đợi khô, xong dùng ngón tay xoa xoa cho mỏng bớt

Trong quá trình tráng phải luôn luôn khuấy men nếu không sẽ lắng. Trước khi cho chổi vào phải khuấy lần nữa.

+ Nhúng men

Trước hết tráng bên trong: đổ 1/2 bình, nghiêng xoay, đổ men thừa ra ngoài (vật phải được nung trước).

Tráng bên ngoài: cầm đáy và nhúng vào men vài giây, có thể nâng lên thụt xuống nếu tráng nhiều lớp dày, rút ra và để men khô.

Để khô, tráng phần còn lại bằng cách cầm nhúng ngược lại

+ Tưới men

Để lên chậu bằng hai chiếc đũa, tưới men lên.

Tưới hai lớp: chờ lớp một khô, tưới ngay lớp hai nếu để lâu sẽ tạo bọt khí hay nứt.

+ Phết men:

Dùng chổi chữ nhật, rộng 3 cm. Không dùng chổi tròn.

Chổi tròn dùng để quét góc.

Quét 2-3 lớp. Quét ngay sau khi lớp đầu khô. Một lớp quét ngang, một lớp quét dọc.

Quét chậm hơn quét sơn (vì để xương hút men)

+ Phun men

Có thể phun đều hay phun ngắt quãng.

Khoảng cách vòi phun đến bán thành phẩm là 30-40 cm.

Nếu thấy bề mặt men quá ướt, phải dừng lại đợi khô.

Không phun men chì chưa frit hoá.

Thường phải phun 6 lớp mới đạt yêu cầu (tùy theo mật độ men)

Phun tấm phẳng: từ trên xuống dưới, từ trái qua phải.

7.5.4. Chế tạo màu

100 g men khô+900 g nước+bột màu (cobalt 4%, SnO₂ tạo đục 5-7%)

8. CHƯƠNG 8: CÁC SẢN PHẨM GỐM TRUYỀN THỐNG

Sản phẩm gốm sứ có thể chia làm 2 loại: gốm truyền thống (sử dụng đất sét, cao lanh là nguyên liệu chính) và gốm kỹ thuật.

Đối với gốm truyền thống, nguyên liệu chính để sản xuất chúng là đất sét và cao lanh, ngoài ra còn cát, tràng thạch, đá vôi, đolômit...

Gốm truyền thống chia làm 2 loại chính là gốm thô và gốm mịn, quá trình sản xuất chúng phụ thuộc vào tất cả các khâu trong quá trình sản xuất như:

- Hàm lượng và chất lượng nguyên liệu dẻo đem sử dụng.
- Hàm lượng các nguyên liệu gầy khác như tràng thạch, cát...
- Quá trình gia công và chuẩn bị phối liệu, công nghệ tạo hình, sấy (gốm càng tinh thì càng phải chuẩn bị kỹ, công nghệ yêu cầu càng cao).
- Nhiệt độ nung, thiết bị nung, không chế quá trình nung phức tạp hay không?

Phân biệt chất lượng các loại nguyên liệu dẻo dùng cho sản xuất các loại gốm truyền thống được cho trong bảng 35.

Ôxyt	Caolinit (lithuyết)	Cao lanh lọc	Đất sét chịu lửa	Đất sét làm sành	Đất sét làm sành dạng đá (thô)	Đất sét làm gạch
SiO ₂	46.6	44-52	44-56	45-60	45-75	60-80
Al ₂ O ₃	39.5	34-39	31-38	24-38	15-37	5-20
Fe ₂ O ₃		0.3-1.0	0.6-3.0	0.5-1.2	0.7-4.5	3-15
TiO ₂		0.1-1.0		0.2-2		
CaO		0.2-1.2		0.1-1.3		0-18
MgO		0.1-0.7		0.1-1.0		0-3
Na ₂ O+K ₂ O		0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-2.0	0.1-2.0	3-1
Mất khi nung	13.9	11-13.5		10-15		3-15
Khoáng sét	100	90-99	84-98	62-98	50-97	
Tràng thạch		0.5-4	1-4	1-9	1-7	
Thạch anh		0.5-6	1-15	1-35	3-47	

Bảng 35. Thành phần hoá và thành phần khoáng (ở đây là thành phần khoáng hợp lý được tính ra từ thành phần hoá) của các nguyên liệu sét dùng trong sản xuất gốm sứ (%TL)

8.1. GẠCH NGÓI

Đây là loại gốm thô chiếm tỉ trọng lớn nhất trong ngành gốm xây dựng, được dùng làm gạch xây tường, làm ngói lợp. Nói chung loại vật liệu này có độ hút nước cao trên

12%, cường độ bền nén từ 3 đến 60 MPa, trọng lượng thể tích 800-2000 kg/m³. Chúng được tạo hình bằng phương pháp dẻo với độ ẩm đến 25%, phần lớn được nung ở nhiệt độ 930-1050⁰C. Sản phẩm thân thiện với môi trường, trong quá trình sản xuất có thể tận dụng hàng loạt các chất thải công nghiệp, sau khi sử dụng có thể tái sinh.

8.1.1. Nguyên liệu

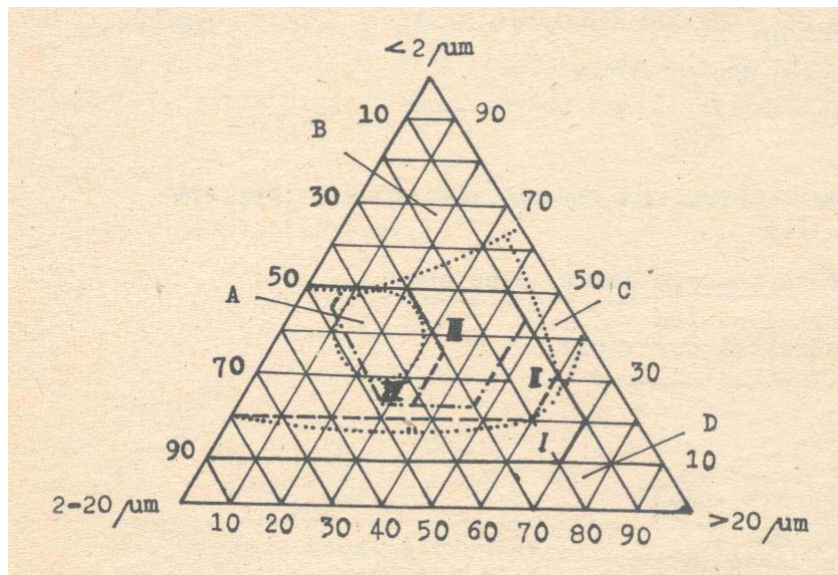
Trong đất sét làm gạch ngói thành phần khoáng chủ yếu là illit, ngoài ra còn đá vôi và thạch anh. Ôxyt sắt Fe₂O₃ nhuộm màu xương thành màu đỏ sau khi nung. Tỷ lệ các ôxyt Al₂O₃/SiO₂ dao động trong giới hạn 0.08-0.2 và tổng hàm lượng các ôxyt R₂O+RO+Fe₂O₃ là 0.1-0.4.

Sự phân bố thành phần hạt của đất sét sản xuất gạch ngói có ý nghĩa rất quan trọng đối với công nghệ sản xuất như đã nêu trong bảng... và hình ...Trong đất sét làm gạch ngói thì các tạp chất sau đây được coi là có hại:

- Đá vôi: làm giảm cường độ sản phẩm và gây ra các khuyết tật bề mặt. Khi hàm lượng đá vôi cao nó nhuộm xương thành màu vàng và làm tiêu tốn nhiều năng lượng hơn trong quá trình nung.
- Các hợp chất hoà tan: tạo ra những vết loang lỗ trên bề mặt sản phẩm.
- Các hạt thô của thạch anh, thạch cao hay pirit.
- Fluor (thường chứa đến 0.33% trong đất sét illit): gây tác hại trong quá trình nung.

Sản phẩm	Gạch lỗ 15%	Gạch nhiều lỗ	Sản phẩm tường mỏng	Ngói
Hạt trên 2mm	10%	5%	2%	2%
Hạt đến 2µm	14-22%	15-30%	23-34%	38-53%
Hạt trên 2µm	51-67%	45-65%	39-59%	19-37%
Độ co khi sấy	3.4-5%	4-7%	5-8%	5-8.5%
Độ bền kéo khi uốn [MPa]				
Sau sấy	2	3	3	3
Sau nung	3	5	7	7
Độ hút nước	>12%	>12%	>12%	-

Bảng 36. Tính chất và thành phần hạt của các loại nguyên liệu sét để sản xuất các loại sản phẩm khác nhau



Hình 25. Giản đồ thành phần hạt của các loại đất sét làm gạch *A-Các sản phẩm đơn giản cơ bản (ví dụ như gạch đặc), B-Gạch lỗ xây tường, gạch kích thước lớn, gạch rỗng, C-Sản phẩm tường mỏng, ngói.*

Để sản xuất gạch ngói người ta thường cho vào phối liệu các loại phụ gia sau:

-*Phụ gia hoá dẻo:* nâng cao độ dẻo của phối liệu khi tạo hình, thường dùng các chất thải chẳng hạn như tro bay nhà máy nhiệt điện với cỡ hạt đến 50μm.

-*Phụ gia đầy:* là loại nguyên liệu gầy, làm giảm độ nhay và độ co khi sấy, hạn chế sự tạo nên cấu trúc khi tạo hình trên máy đùn ép. Trong quá trình nung nó cũng ảnh hưởng đến quá trình kết khối, làm giảm độ co khi nung. Người ta thường dùng cát, chất thải từ quá trình sản xuất sợi khoáng...

-*Phụ gia làm nhẹ:* mục đích làm giảm khối lượng thể tích của sản phẩm. Người ta dùng các chất có khối lượng riêng thấp (như perlit dẫn nở) hay các chất trong quá trình nung sẽ cháy và tạo nên lỗ bên trong xương (như bột cưa, bột than, polystyren bột...). Phần lớn người ta tận dụng các chất thải.

Một điều kiện cực kỳ quan trọng của quá trình sản xuất là đồng nhất hoá các nguyên liệu và phụ gia. Sau đó là quá trình tạo hình trên máy đùn ép chân không với độ ẩm của phối liệu khoảng 22-25% và áp lực 10 kPa. Trong quá trình tạo hình thì một điều nguy hiểm là tạo nên cấu trúc của vật liệu bên trong bán thành phẩm. Nguyên nhân là do tính chất lưu biến học và tỉ lệ dòng của phối liệu khi đùn ép trong máy. Sản phẩm bị tạo cấu trúc bên trong lòng khi tạo hình, nghĩa là nó không đồng nhất về thành phần và có thể nhìn thấy ở dạng vĩ mô. Sản phẩm sẽ bị kém chất lượng, sẽ không đạt đủ độ bền cơ sau khi nung.

8.2. VẬT LIỆU NHẸ NHÂN TẠO (KERAMZIT, AGLÔPÔRIT)

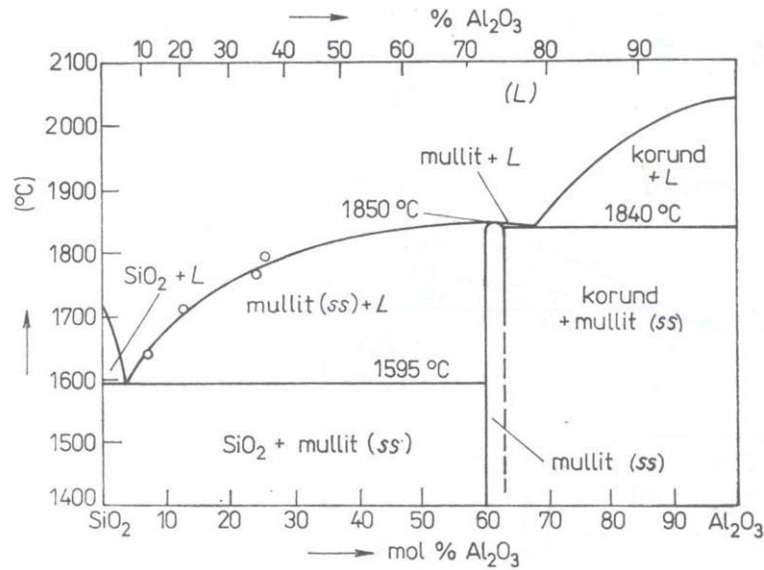
8.3. SÀNH (FAIENCE HAY MAJOLICA)

8.4. SÀNH DẠNG ĐÁ

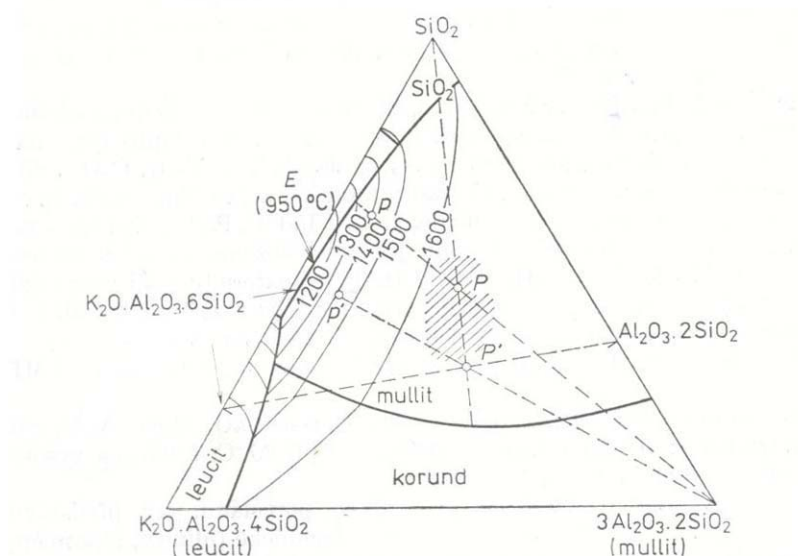
8.5. SỨ VỆ SINH

8.6. SỨ

8.6.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình hình thành sứ

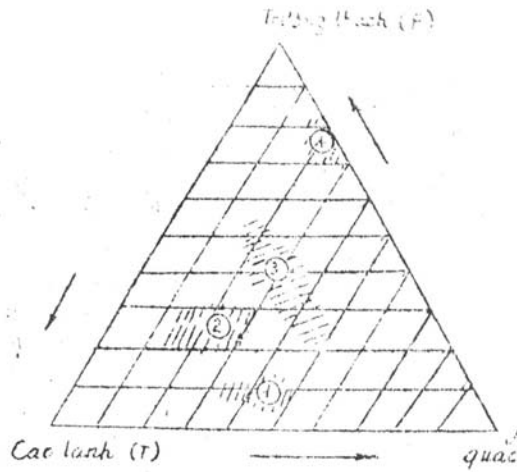


Hình 26. *Giản đồ pha hệ 2 cấu tử hình thành khoáng mullit*

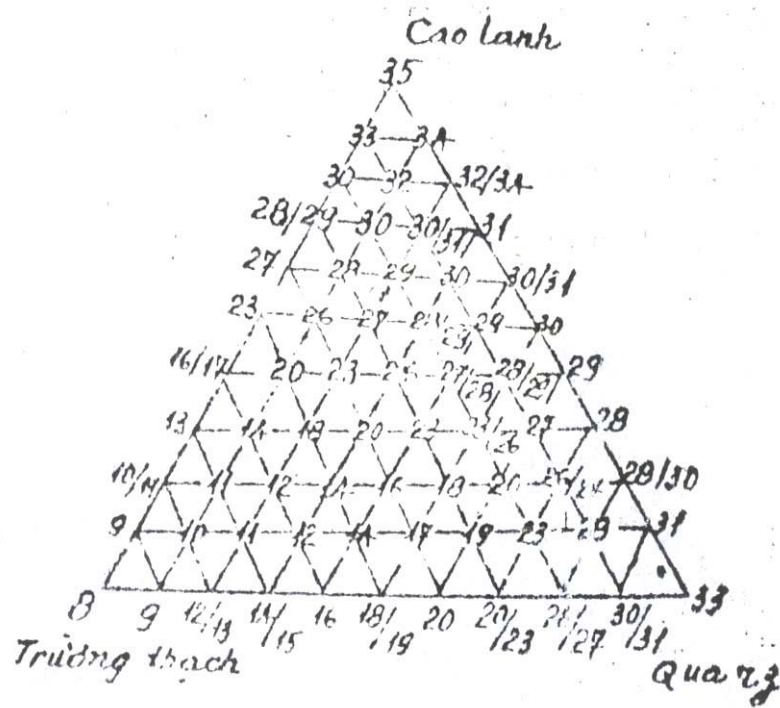


Hình 27. *Giản đồ pha hệ 3 cấu tử hình thành sứ*

8.6.2. Cách tính toán bài phối liệu các loại gốm sứ và nhiệt độ nung của chúng



Hình 28. Giản đồ T-Q-F để tính toán bài phối liệu các loại gốm sứ



Hình 29. Giản đồ Zapp dùng để tính nhiệt độ nung của các bài phối liệu gốm sứ

8.6.3. Các tính chất của sứ

8.6.3.1. Độ trắng

8.6.3.2. Độ trong

8.6.3.3. Độ bền cơ học

8.6.3.4. Độ bền điện

8.6.3.5. Độ bền nhiệt

8.6.3.6. Độ bền hoá

8.6.4. Các loại sứ và phương pháp sản xuất

8.6.4.1. Sứ dân dụng và mỹ nghệ

8.6.4.2. Sứ xương (chứa photphat)

8.6.4.3. Sứ frit

8.6.4.4. Sứ làm răng

8.6.4.5. Sứ mềm nung ở nhiệt độ thấp với hỗn hợp chất trợ dung dễ chảy

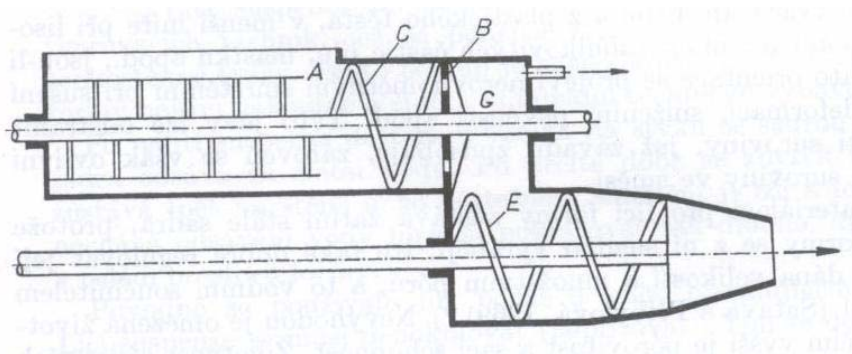
8.6.4.6. Sứ cách điện cao thế

Phân loại

- Sứ đường dây cao thế
- Sứ dùng trong nhà và ngoài trời

Đặc điểm kỹ thuật sản xuất

- Xu hướng phát triển
- Tạo hình
 - + Tạo hình dẻo



Hình 30. Máy đùn ép chân không để tạo hình dẻo sứ điện

- + Tiện bán khô
- + Ép bán khô các loại sản phẩm hình dạng đơn giản
- Sấy sứ điện
- Nung sứ điện

9. CHƯƠNG 9: GỐM KỸ THUẬT

9.1. GỐM ĐƠN ÔXIT

9.1.1. Gốm corindon

9.1.2. Gốm zircon ZrO_2

9.1.3. Gốm Beri BeO

9.1.4. Gốm manhêdi MgO

9.2. SỨ RADIO

9.2.1. Sứ cao tần với độ thẩm thấu điện môi nhỏ hơn 9

9.2.1.1. Sứ corindon và sứ cao nhôm

9.2.1.2. Sứ mullit-corindon

9.2.1.3. Sứ xenxian

9.2.1.4. Sứ stêatit

9.2.1.5. Sứ forstêrit

9.2.1.6. Sứ anortit

9.2.1.7. Sứ vòlastônit

9.2.2. Sứ cao tần với độ thẩm thấu điện môi lớn hơn 12

9.2.2.1. Sứ rutin

9.2.2.2. Chất điện môi ổn định nhiệt độ TiO_2-MgO , TiO_2-ZnO , TiO_2-ZrO_2

- Sứ titanat manhêdit

- Sứ titanat kẽm

- Sứ titanat zircôn

9.2.3. Sứ tần số thấp với độ thẩm thấu điện môi tương đối lớn hơn 900

9.2.3.1. Các loại điện môi tactrat

- Titanat bari $BaTiO_3$

- Titanat chì

9.3. GỐM BÁN DẪN

9.4. GỐM TỪ TÍNH

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Xuân Yên, Huỳnh Đức Minh, Nguyễn Thu Thủy, *Kỹ thuật sản xuất gốm sứ*, Trường ĐHBK Hà Nội 1995.
- [2] Đỗ Quang Minh, *Kỹ thuật sản xuất vật liệu gốm sứ*, Trường ĐHBK TpHCM 2002.
- [3] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Paris-London-New York 1960.
- [4] *Fundamentals to Ceramics*.
- [5] Centro Ricerche Ceramiche Siti, *Ceramic Technology, volume 1*, Tài liệu chuyển giao công nghệ của Hãng SACMI.