

MEN KẾT TINH KHÔNG CHỨA CHÌ NUNG Ở NHIỆT ĐỘ 850 - 1000°C

Đỗ Quang Minh – Nguyễn Thị Kim Liên
Trường Đại học Kỹ thuật
(Bài nhận ngày 14/04/2000)

TÓM TẮT: Một số hệ men chứa TiO_2 , MoO , V_2O_5 và một số nguyên tố hiếm có khả năng kết tinh khi có chế độ gia nhiệt thích hợp. Những loại tinh thể trong men tạo nên những hoa văn trang trí rất độc đáo. Các hoa văn sẽ phong phú rất nhiều với sự có mặt các oxit màu như Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CoO ... Ứng dụng men kết tinh trang trí các sản phẩm gốm nung ở vùng nhiệt độ thấp (850°C - 1000°C) sẽ tạo nên những sản phẩm mới cho gốm mỹ nghệ Việt Nam.

Các loại men kết tinh có thể chứa chì oxit PbO hoặc không. Bài báo này giới thiệu một loại men không chì có khả năng kết tinh trong vùng 850 - 1000°C. Pha tinh thể kết tinh là Willemite và TiO_2 đóng vai trò khoáng hóa.

I. GIỚI THIỆU CHUNG

Men cho các sản phẩm gốm sứ thông thường có cấu trúc cơ bản là pha thủy tinh. Một số loại men có khả năng kết tinh khi có thành phần hóa thích hợp và chế độ gia công nhiệt rất nghiêm ngặt để có thể tạo tinh thể với kích thước đủ lớn tạo hoa văn trang trí.

Trong các tài liệu nước ngoài [1] trong thành phần men kết tinh thường có TiO_2 , MoO , V_2O_5 . Nhiệt độ nung men kết tinh 1000 - 1140°C (với men frit) và có thể tới 1350°C với men nguyên liệu.

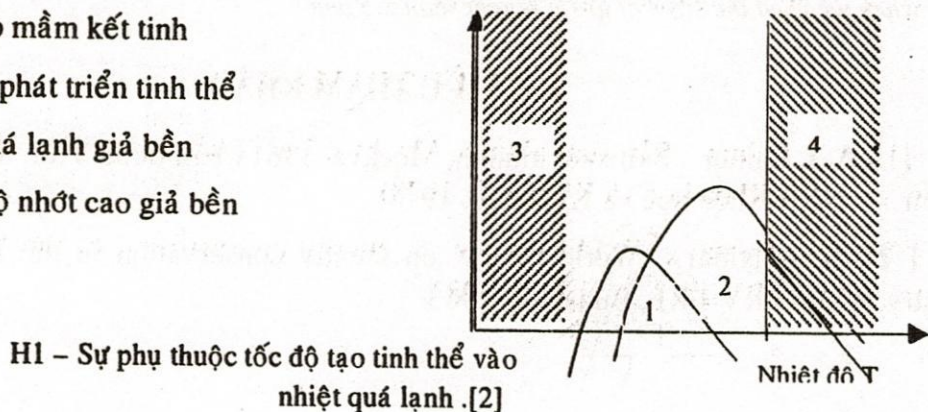
Khả năng kết tinh từ pha thủy tinh phụ thuộc các yếu tố như sau:

- Nhiệt độ xuất hiện pha lỏng (khi pha lỏng có độ nhớt đủ lớn, quá trình khuếch tán tăng, các phần tử có điều kiện sắp xếp có trật tự tạo ô mạng tinh thể).
- Tốc độ tạo mầm tinh thể (I).
- Tốc độ phát triển tinh thể (η).

Trên hình 1 minh họa khả năng cơ chế kết tinh. Tốc độ u , I (cm/s).

Tốc độ tạo mầm kết tinh

- Tốc độ phát triển tinh thể
- Miền giá lạnh giả bên
- Miền độ nhớt cao giả bên



Quan hệ giữa độ nhớt và tốc độ phát triển tinh thể có thể có như sau :

$$u\eta/\Delta T = \text{const}$$

Trong đó : $\Delta T = T_C - T$: khoảng nhiệt độ quá lạnh

T_C - nhiệt độ tạo pha lỏng (°K)

u - tốc độ phát triển tinh thể (cm/s)

η - độ nhớt pha lỏng (pz)

Thực nghiệm cần chỉ ra khoảng nhiệt độ ΔT mà thủy tinh có thể kết tinh với kích thước tinh thể đủ lớn , có thể nhìn bằng mắt thường

II. THỰC NGHIỆM

1. Xác định khả năng kết tinh bằng phương pháp đa nhiệt :

Trong kỹ thuật thủy tinh , để xác định khoảng nhiệt độ ΔT mà thủy tinh có thể kết tinh , người ta có thể dùng phương pháp đa nhiệt . Theo phương pháp này , các mẫu men cần nghiên cứu được đặt vào các thuyền làm bằng gốm . Các thuyền gốm này được đặt vào trong lò ống với đường phân bố nhiệt độ khác nhau. Vùng tâm lò có nhiệt độ cao nhất và nhiệt độ giảm dần từ tâm ra cửa ngoài

Thuyền gốm có mẫu thử được lưu trong lò một thời gian xác định sau đó làm lạnh nhanh . Nhờ biết đường cong phân bố nhiệt độ trong lò có thể xác định khoảng nhiệt độ ΔT một cách nhanh chóng sau khi xác định các mẫu kết tinh . Sơ đồ lò ống và đường cong phân bố nhiệt độ trong thí nghiệm được trình bày ở hình 2

• Chọn men cơ sở không chứa PbO có thành phần như sau :

0.288 mol R_2O

0.086 mol CaO 0.162 mol Al_2O_3 1.7 mol SiO_2

0.051 mol BaO

0.575 mol ZnO

Men cơ sở không có khả năng kết tinh Thêm vào men cơ sở với thành phần :

i) 0.288 mol R_2O

0.086 mol CaO 0.162 mol Al_2O_3 1.7 mol SiO_2

0.051 mol BaO 0.202 mol TiO_2

0.575 mol ZnO

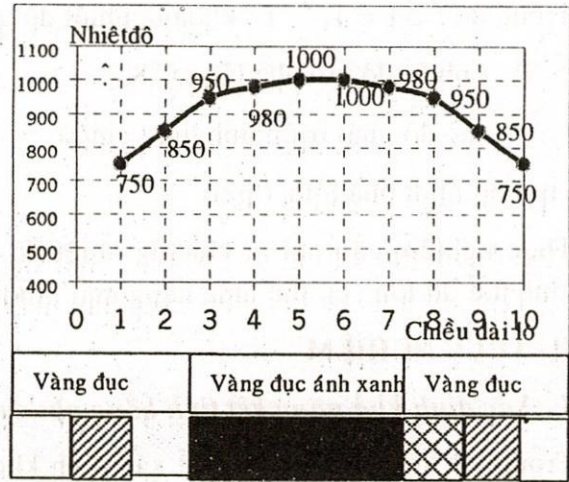
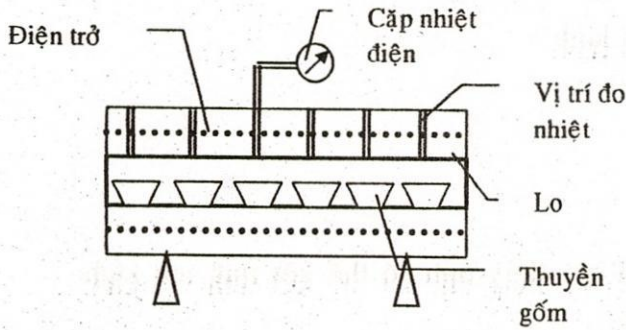
ii) 0.288 mol R_2O

0.086 mol CaO 0.162 mol Al_2O_3 1.7 mol SiO_2

0.051 mol BaO 0.26 mol TiO_2

0.575 mol ZnO

Khả năng kết tinh của men được khảo sát bằng lò ống với đường cong phân bố nhiệt như sau (H 2)



1. Phân bố nhiệt trong lò ống

2. Giải thích ký hiệu



Không kết tinh

Kết tinh màng mỏng



Kết tinh vỏ mỏng

Kết tinh hoàn toàn

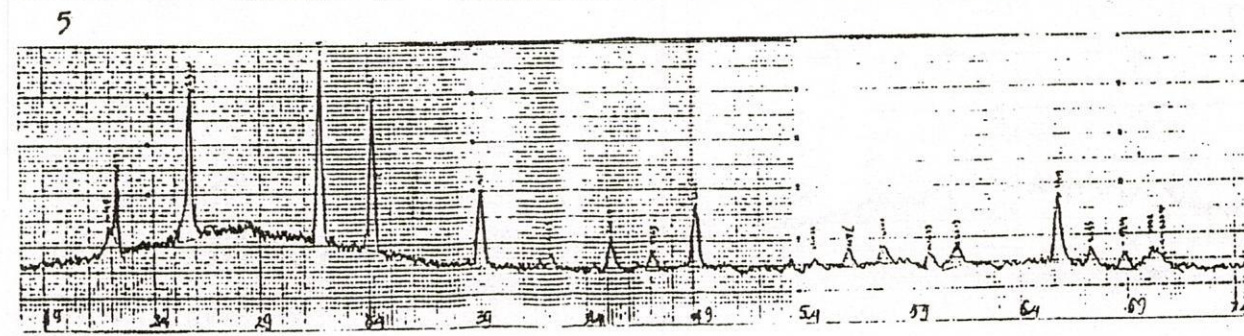
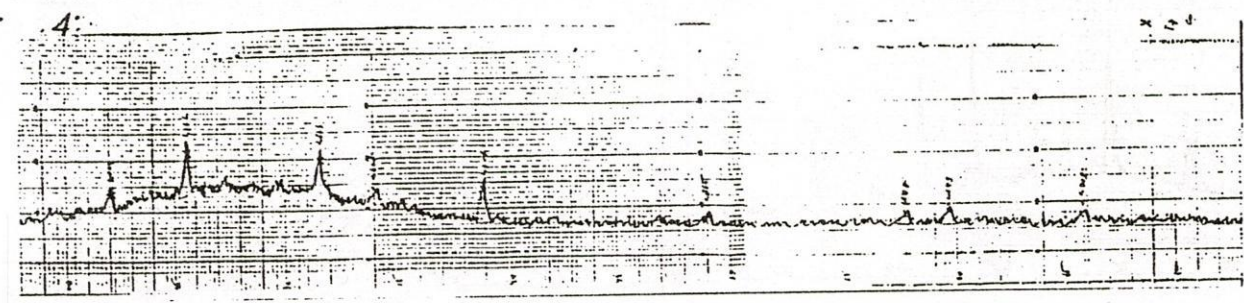
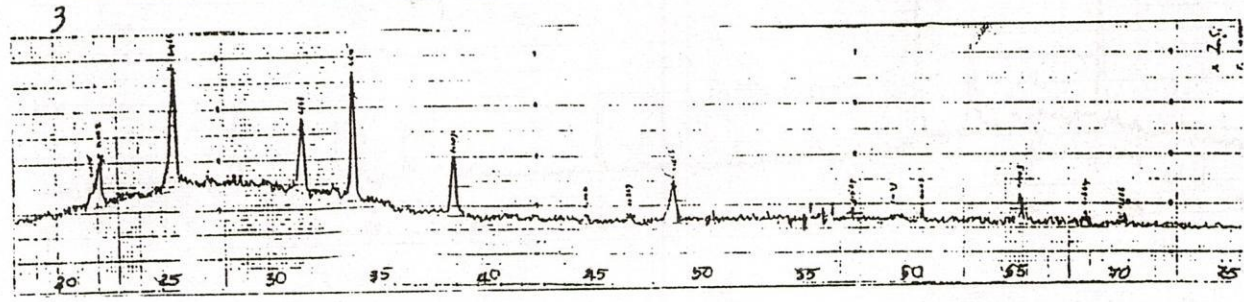
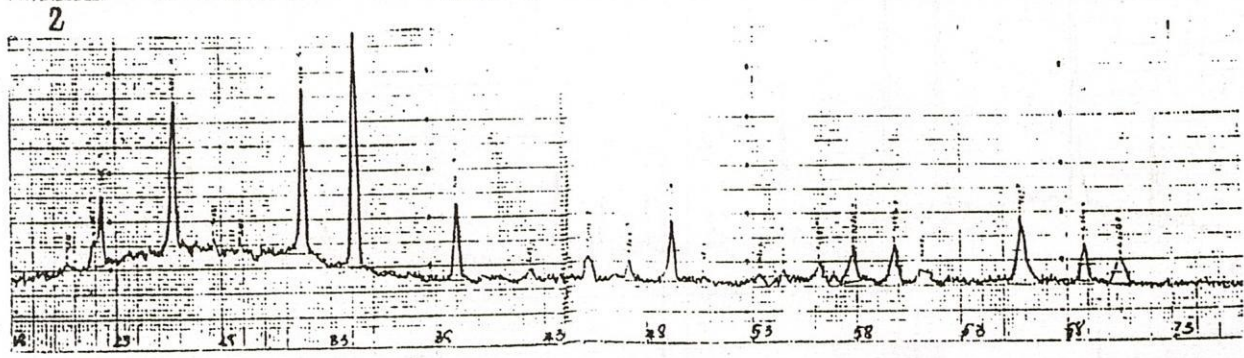
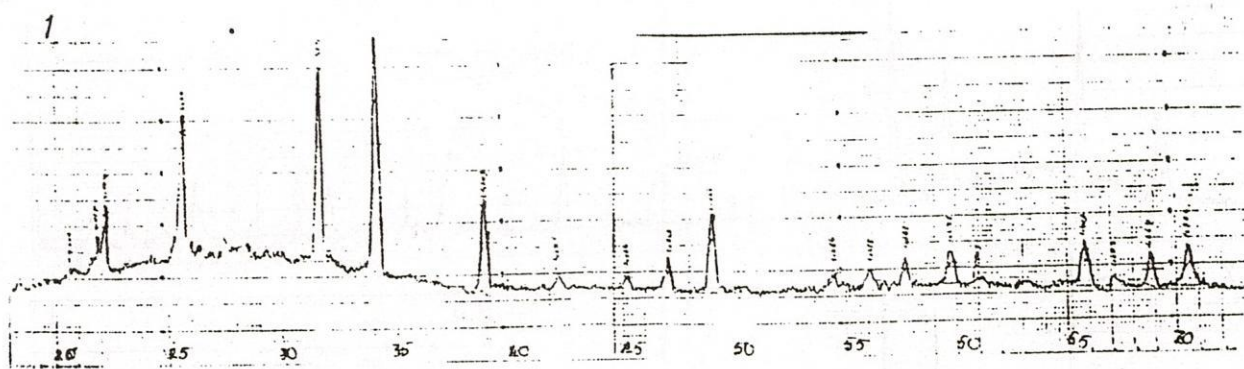
H. 2 Khảo sát khả năng kết tinh của men

Kết luận 1: Men có khả năng kết tinh trong khoảng 850 – 1000 °C.

Màu sắc khác nhau trong các mẫu thử có thể giải thích do kích thước tinh thể và sắp xếp giữa chúng.

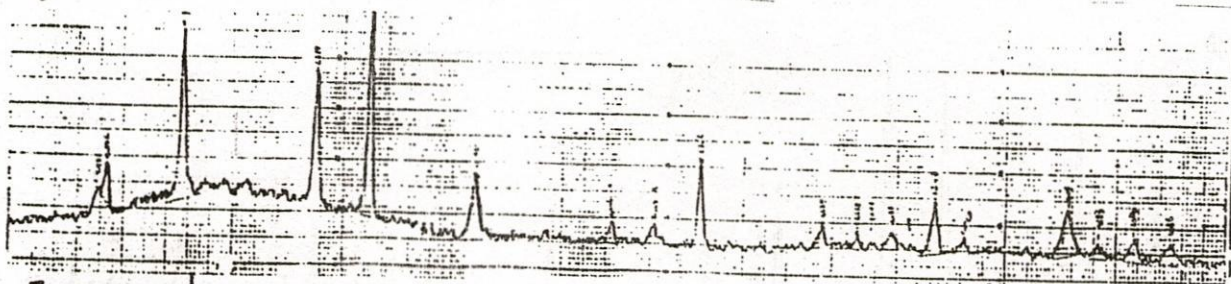
2. Xác định cấu trúc pha tinh thể đã kết tinh bằng phương pháp Rơnghen

Các mẫu men đã kết tinh được mang phân tích cấu trúc bằng phương pháp phân tích Rơnghen

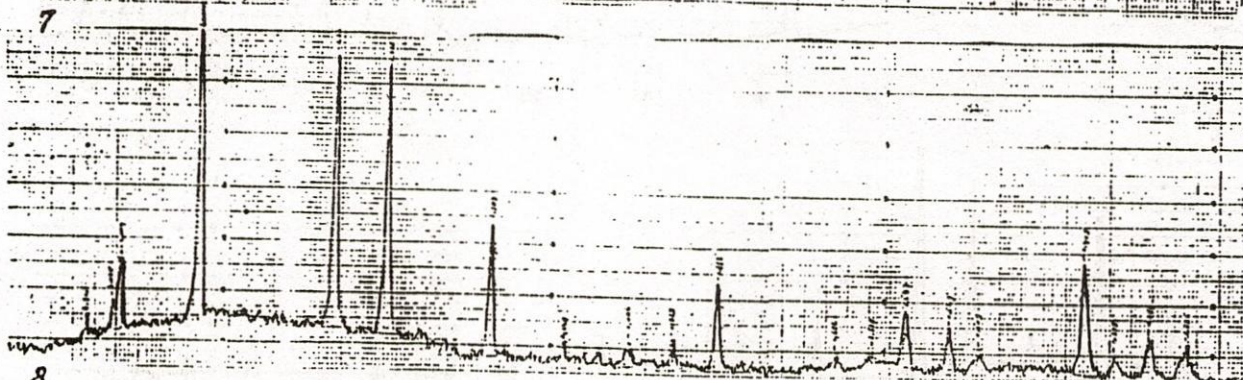


20 25.7 31.7 33.1 39 45.2 47.1 49.1 54.4 57.7 59.7 65.8 70.5

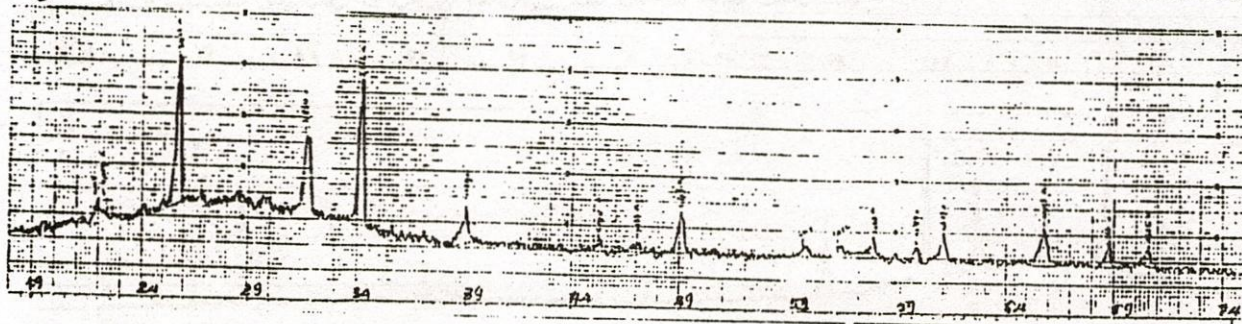
6



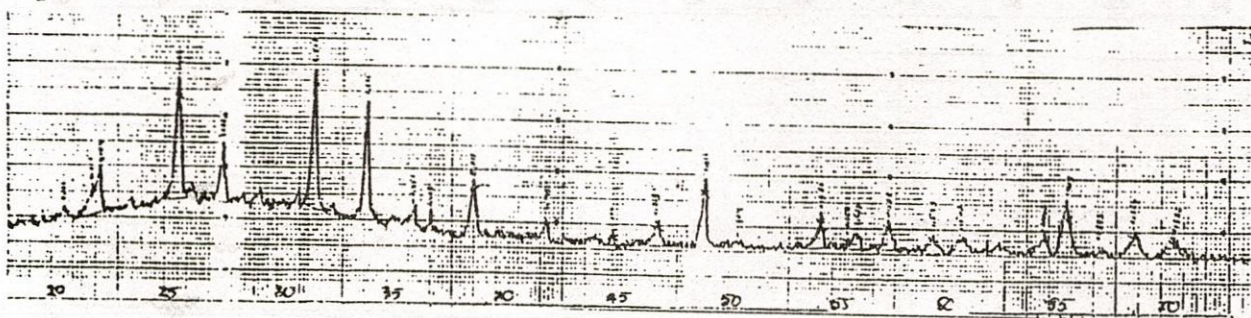
7



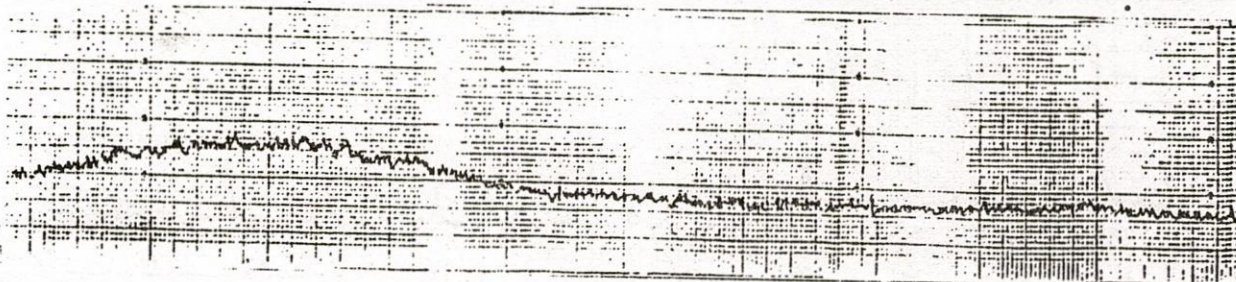
8



9



10



20 22.2 25.7 31.7 34.1 39 45.2 47.1 49.1 54.4 57.7 59.7 65.8 70.5

Với 0.202 mol TiO_2 , nhiệt độ lưu 850°C , thời gian lưu 90 phút

- 1) Với 0.202mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 950°C , thời gian lưu 90 phút
- 2) Với 0.202mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 980°C , thời gian lưu 90 phút
- 3) Với 0.202mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 1000°C , thời gian lưu 90 phút
- 4) Với 0.26 mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 850°C , thời gian lưu 90 phút
- 5) Với 0.26 mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 950°C, thời gian lưu 90 phút
- 6) Với 0.26 mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 980°C , thời gian lưu 90 phút
- 7) Với 0.26mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu1000°C, thời gian lưu 90 phút
- 8) Với 0.278mol TiO_2 ,nhiệt độ lưu 1000°C, thời gian lưu 90 phút
- 9) Mẫu không kết tinh (thủy tinh)

Kết luận 2 :

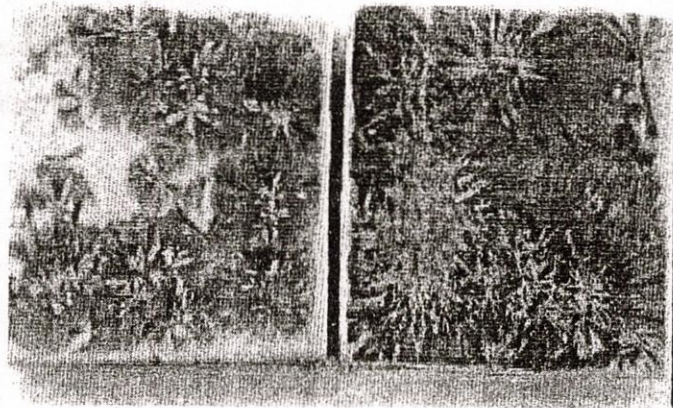
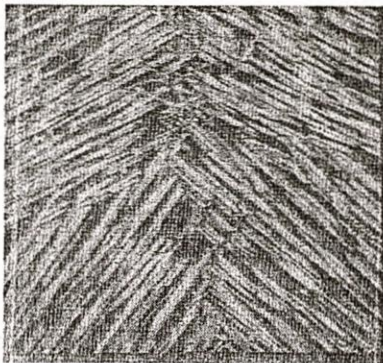
- Mẫu không có TiO_2 không tạo tinh thể

-Pha tinh thể duy nhất trong các mẫu là tinh thể Willemite(Zn_2SiO_4) hệ tam phương với các thông số ô mạng như sau : $a_{rh} = 8.63$; $\alpha = 107^\circ 45' \pm 6'$; $a = 13,94 \pm 0,01$; $c = 9,34 \pm 0,01$

-Như vậy TiO_2 là chất khoáng hóa cho quá trình tạo khoáng Willemite (Zn_2SiO_4)

3) Các hoa văn trang trí [H4] ;

[H5]



0,1 mm

H4 : Tinh thể Willemite chụp trên kính hiển vi phân cực

H5 : Mẫu lưu ở 1000°C ,thời gian 90 phút

III. KẾT LUẬN

Khoảng nhiệt độ men có thể kết tinh $\Delta T = 850 - 1000^{\circ}\text{C}$ là khoảng nhiệt độ rất thích hợp với nhiệt độ nung gốm mỹ nghệ Việt Nam

Pha tinh thể duy nhất kết tinh là Willemite (Zn_2SiO_4) và TiO_2 đóng vai trò chất khoáng hóa cho quá trình kết tinh Willemite .

THE GLAZES WITHOUT PBO BEING CRYSTALLIZABLE IN FIRING AT $850 - 1000^{\circ}\text{C}$

Do Quang Minh – Nguyen Thi Kim Lien

ABSTRACT: Several glazes with oxides as TiO_2 , MoO , V_2O_5 and some rare elements are crystallizable in suitable technology of thermal . The crystals of these glazes shall create very fine decorating . The decorates will be enriched with coloured oxides such as Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CoO ...

To use crystallizable glazes in decorating ceramics firing at low temperature ($850 - 1000^{\circ}\text{C}$) will produce new materials for handicraft ceramics of Vietnam .

PbO can be either in compound of crystallizable glazes or not . This article is to recommend the glazes without PbO being crystallizable in firing at $850 - 1000^{\circ}\text{C}$. The crystal phase is Willemite (Zn_2SiO_4), TiO_2 is playing the role of the minerallizer for it .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] . U . G . Steinberg – Steklovidnie pokrútria dlia keramiky - Leningrad, 1978
- [2]. A . A Pasenko – Phizitres kajia khimia silikatov, Kiev 1977..