

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HỒ CHÍ MINH

KHOA HÓA



BÁO CÁO KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

CHUYÊN NGÀNH VÔ CƠ

TỔNG HỢP CHẤT MÀU NÂU TRÊN NỀN MẠNG TINH THỂ SPINEL



GVHD: TS. Phan Thị Hoàng Oanh

SVTH: Nguyễn Thị Kim Thoa – K35106048

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 20 tháng 05 năm 2013

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HỒ CHÍ MINH

KHOA HÓA



BÁO CÁO KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

CHUYÊN NGÀNH VÔ CƠ

TỔNG HỢP CHẤT MÀU NÂU TRÊN NỀN MẠNG TINH THỂ SPINEL



GVHD: TS. Phan Thị Hoàng Oanh

SVTH: Nguyễn Thị Kim Thoa – K35106048

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 20 tháng 05 năm 2013

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh đã tận tình giảng dạy, giúp đỡ và tạo điều kiện cho tôi hoàn thành khóa luận này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy cô phòng thí nghiệm Hóa Lý, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đặc biệt đến TS. Phan Thị Hoàng Oanh, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh - người đã trực tiếp hướng dẫn, tận tình giúp đỡ, chỉ bảo tôi. Cô luôn tận tụy, nhiệt tình và động viên tôi trong những lúc khó khăn trong suốt quá trình hình thành và hoàn chỉnh luận văn.

Tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè đã luôn động viên, giúp đỡ trong suốt quá trình học tập và hoàn thành khóa luận.

Cuối cùng xin gửi lời cảm ơn đến quý thầy cô, quý độc giả đã đọc và đóng góp ý kiến cho khóa luận này.

Xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	2
MỤC LỤC.....	3
DANH MỤC HÌNH.....	6
DANH MỤC BẢNG.....	8
MỞ ĐẦU	9
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN.....	11
I.1. Khái quát về gốm sứ.....	11
I.2. Khái quát về chất màu	11
I.2.1. Lý thuyết cơ bản về màu sắc.....	11
I.2.2. Bản chất hóa học của màu.....	14
I.2.3. Chất màu vô cơ	15
I.2.4. Tính chất đặc trưng của chất màu	18
I.2.5. Nguyên nhân gây màu.....	20
I.2.6. Một số oxit gây màu thông dụng trong sản xuất chất màu	21
I.3. Khái quát về men gốm.....	23
I.3.1. Nguyên liệu	24
I.3.2. Sản xuất.....	25
I.3.3. Chất màu cho men gốm	26
I.3.4. Cơ chế gây màu.....	27
I.4. Kỹ thuật tổng hợp chất màu	28
I.4.1. Các phản ứng diễn ra trong tổng hợp chất màu cho gốm sứ.....	28
I.4.2. Vai trò của chất khoáng hóa.....	29
I.4.3. Phản ứng giữa các chất rắn và cơ chế của phản ứng khuếch tán	30

I.5.2. Các phương pháp tổng hợp	32
CHƯƠNG II: ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	34
II.1. Đối tượng nghiên cứu.....	34
II.2. Nội dung nghiên cứu	34
II.3. Phương pháp nghiên cứu.....	35
II.3.1. Phương pháp tổng hợp bột màu	35
II.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt	35
II.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	36
II.3.4. Phương pháp so màu.....	37
II.4. Dụng cụ hóa chất và thiết bị.....	37
CHƯƠNG III: THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN.....	39
III.1. Tổng hợp chất nền spinel bằng phương pháp gốm truyền thống	39
III.1.1. Tổng hợp chất nền spinel	39
III.1.2. Tổng hợp chất màu nâu bằng cách thay thế Cr^{3+} cho Fe^{3+}	42
III.1.3. Thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4	47
III.2. Đánh giá khả năng phát màu của sản phẩm.....	49
III.2.1. Tổng hợp chất màu nâu bằng cách thay thế Cr^{3+} cho Fe^{3+}	49
III.2.2. Thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4	53
III.2.3. Khảo sát ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu	55
III.2.4. Khảo sát ảnh hưởng chất phụ gia đến khả năng phát màu	56
III.3. Tổng hợp chất nền spinel bằng phương pháp sol – gel	58
III.3.1. Tổng hợp chất nền spinel	58
III.3.2. Đánh giá khả năng phát màu của sản phẩm sol – gel.....	60

III.3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng phát màu	60
III.3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu của sản phẩm sol-gel	62
III.3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng chất phụ gia (CMC, STPP) đến khả năng phát màu của sản phẩm sol-gel.....	63
CHƯƠNG IV: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	65
IV.1. Kết luận.....	65
IV.2. Kiến nghị	65
TÀI LIỆU THAM KHẢO	67
PHẦN PHỤ LỤC.....	Error! Bookmark not defined.

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Sự thay đổi trạng thái electron	15
Hình 3.1. Quy trình tổng hợp ZnFe_2O_4 bằng phương pháp gốm truyền thống. 39	
Hình 3.2. Giảm đồ DTG-DSC của mẫu spinel ZnFe_2O_4	40
Hình 3.3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe_2O_4 1000_3.....	41
Hình 3.4. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe_2O_4 1200_3.....	41
Hình 3.5. Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu Cr_3	43
Hình 3.6. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr_3 1000_3.....	44
Hình 3.7. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr_3 1200_3.....	45
Hình 3.8. Sản phẩm bột màu nâu nung ở 1000°C , lưu 3 giờ	46
Hình 3.9. Giảm đồ TGA-DSC của mẫu $\text{Zr}_{0,01}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	48
Hình 3.10. Giảm đồ DTG của mẫu $\text{Zr}_{0,01}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	48
Hình 3.11. Sản phẩm bột màu nâu thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4	49
Hình 3.12. Men trong	50
Hình 3.13. Bề mặt men của hỗn hợp men màu: 0,25 g màu + 5 ml men	51
Hình 3.14. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{ZnCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$	52
Hình 3.15. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của $\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$	53
Hình 3.16. Bề mặt men của hỗn hợp men màu: 0,25 g màu + 5 ml men	54
Hình 3.17. Bề mặt men của hỗn hợp men màu ở các tỷ lệ khác nhau	56
Hình 3.18. Bề mặt men của hỗn hợp men màu ở các tỷ lệ khác nhau có sử dụng thêm chất phụ gia	58

Hình 3.19. Quy trình tổng hợp ZnFe_2O_4 bằng phương pháp sol – gel.....	59
Hình 3.20. Sản phẩm ZnFe_2O_4 (sol-gel).....	59
Hình 3.21. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ZnFe_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel	60
Hình 3.22. Bề mặt men mẫu ZnFe_2O_4 (sol-gel) ở các nhiệt độ nung khác nhau.....	61
Hình 3.23. Bề mặt men của mẫu ZnFe_2O_4 (sol-gel) ở các tỷ lệ khác nhau.....	63
Hình 3.24. Bề mặt men của mẫu ZnFe_2O_4 (sol-gel) ở các tỷ lệ khác nhau có sử dụng thêm chất phụ gia	64

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Tia bị hấp thụ và tia ló trong vùng khả kiến	12
Bảng 1.2. Màu của chất màu ion.....	17
Bảng 1.3. Một số mạng tinh thể thường gặp	31
Bảng 3.1. Công thức hợp thức của hệ spinel mang màu nâu.....	42
Bảng 3.2. Thành phần phối liệu của các mẫu từ Cr ₁ đến Cr ₅	42
Bảng 3.3. Thành phần phối liệu của các mẫu thêm Zr vào hệ spinel ZnFe ₂ O ₄	47
Bảng 3.4. Kí hiệu các mẫu được chọn	54

MỞ ĐẦU

Ngành công nghiệp sản xuất gốm sứ đã phát triển từ rất lâu, từ thời thượng cổ nước ta đã nổi tiếng với những làng gốm như Bát Tràng, Hương Canh, Móng Cái, Biên Hòa ... Đó là những cơ sở sản xuất gốm mỹ nghệ với những kỹ thuật còn rất thô sơ.

Trong đời sống xã hội ngày nay, các sản phẩm gốm sứ mỹ nghệ, gốm sứ dân dụng và gốm sứ công nghiệp không những rất đa dạng, phong phú về chủng loại, mẫu mã và hình dáng mà còn được trang trí, phủ các loại chất màu khác nhau với nhiều hoa văn rất tinh tế làm cho giá trị thẩm mỹ của sản phẩm được nâng lên rất cao. Nghệ thuật trang trí các sản phẩm gốm sứ bằng các chất màu đã và đang được phổ biến rất rộng rãi và ngày càng được hoàn thiện nâng lên một tầm cao mới. Vì vậy, ngành công nghiệp gốm sứ đang có những bước phát triển mạnh mẽ.

Một sản phẩm gốm sứ không chỉ được đánh giá qua chất lượng xương gốm mà còn phải đẹp, bắt mắt. Chất màu là yếu tố quan trọng quyết định tính thẩm mỹ của sản phẩm. Trong thực tế việc sản xuất màu cho men gốm không phải là một vấn đề nan giải hay gặp phải những vướng mắc khác, với điều kiện tài nguyên thiên nhiên rất phong phú như nước ta hiện nay thì vẫn chưa có một công ty hay một xí nghiệp nào đứng ra tổ chức sản xuất loại chất màu này trong lúc đó ta phải nhập ngoại với giá rất đắt. Điều đó làm giảm đi vị thế cạnh tranh đối với các doanh nghiệp trong nước do họ bỏ vào chi phí đầu tư cho việc nhập ngoại màu gốm sứ quá cao.

Bản chất của các chất màu cho gốm sứ là các pigment khoáng chịu nhiệt được kết hợp với các thủy tinh dễ chảy hoặc với các phối liệu của gốm sứ hay là thủy tinh có thành phần đặc biệt. Như vậy các pigment là thành phần cơ bản của chất màu cho gốm sứ và chúng thường có cường độ màu cao.

Trên thị trường hiện nay, mức tiêu thụ các sản phẩm gốm sứ đều tăng mạnh là do các sản phẩm này đáp ứng tốt các yêu cầu khắt khe của người tiêu dùng về mẫu mã, chủng loại đặc biệt là màu sắc trang trí. Chất màu được tổng hợp theo thành phần và nguyên liệu ban đầu hay trên các hệ tinh thể đáp ứng được khả năng bền màu, bền nhiệt, bền cơ và cho ra nhiều màu sắc khác nhau.

Các chất màu sử dụng cho sản xuất gốm sứ cần có cấu trúc mạng lưới tinh thể nền bền thường gặp như: mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), corundum (Al_2O_3), cordierite ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$), grenat ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), spinel (ZnFe_2O_4)...với việc thay thế một phần các ion M^{2+} , M^{3+} trong cấu trúc mạng lưới của các chất nền bằng các ion M^{2+} , M^{3+} có khả năng phát màu như: Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ...sẽ tổng hợp được nhiều chất màu có độ bền cao, phù hợp với các yêu cầu của chất màu gốm sứ. Chất màu được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau như: phương pháp gốm truyền thống, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp khuếch tán rắn - lỏng, phương pháp sol - gel... Tổng hợp chất màu trên nền spinel (AB_2O_4) với nhiều ưu điểm như: màu sắc tươi sáng, độ phát màu mạnh, bền nhiệt... là phương pháp đang được sử dụng phổ biến cho việc sản xuất chất màu. Ngoài ra người ta còn cho thêm vào cấu trúc mạng lưới tinh thể các nguyên tố đất hiếm để làm cho màu sắc chất màu thêm đa dạng và chất lượng hơn nữa. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về việc tổng hợp chất màu trên nền tinh thể spinel.

Từ những vấn đề trên, tôi chọn đề tài **“Tổng hợp chất màu nâu trên nền mạng tinh thể spinel”** với hi vọng sản xuất chất màu, đưa ngành sản xuất gốm sứ có những bước phát triển mới.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

I.1. Khái quát về gốm sứ [13]

Danh từ gốm dùng để chỉ chung những sản phẩm mà nguyên liệu để sản xuất chúng gồm một phần hoặc tất cả là đất sét hoặc kaolin như đồ đất nung, gạch ngói, chum vại và đồ sứ.

Ngày nay danh từ gốm sứ dịch từ chữ ceramic được mở rộng hơn nhiều, sản phẩm gốm sứ chẳng những bao gồm các loại sản xuất từ đất sét, kaolin mà còn bao gồm các loại sản phẩm được sản xuất từ nguyên liệu không thuộc silicat như titanat, pherit, cermet... Như vậy đồ gốm là những sản phẩm được tạo hình từ nguyên liệu dạng bột, khi nung ở nhiệt độ cao, chúng kết khối, rắn như đá và cho nhiều đặc tính quý: cường độ cơ học cao, bền nhiệt, bền hoá, bền điện. Một số loại gốm kỹ thuật còn có các tính chất đặc biệt như tính áp điện, tính bán dẫn hoặc có độ cứng đặc biệt (ngang kim cương). Điều kiện ở đây là nguyên liệu, dạng bột khi nung không bị phá huỷ. Để sản xuất gốm sứ có được các thuộc tính quý giá như trên thì công nghệ sản xuất chúng cũng ngày một phức tạp và hiện đại hơn. Với thuộc tính nêu trên, sản phẩm gốm sứ được dùng hầu khắp trong các lĩnh vực từ dân dụng đến các ngành công nghiệp hiện đại bao gồm kỹ thuật điện, vô tuyến điện tử, truyền tin và truyền hình, tự động hoá và kỹ thuật điều khiển, du hành và chinh phục vũ trụ.

I.2. Khái quát về chất màu [7]

I.2.1. Lý thuyết cơ bản về màu sắc

Hiện tượng tạo màu

Nhờ cơ quan thị giác mà ta có thể nhận biết được thế giới vật chất quanh ta vô cùng phong phú là do vật chất phát ra nguồn năng lượng bức xạ hay phản xạ nguồn ánh sáng chiếu vào nó. Màu sắc của vật có được là do chúng có khả năng hấp thụ toàn bộ ánh sáng một cách có chọn lọc.

- Nếu ánh sáng trắng chiếu vào vật mà bị khúc tán hoàn toàn hoặc đi qua hoàn toàn thì chất đó có màu trắng hoặc không màu.
- Nếu vật hấp thụ hoàn toàn tất cả các tia của ánh sáng trắng thì chất đó có màu đen.
- Nếu sự hấp thụ chỉ xảy ra ở một khoảng nào đó của vùng khả kiến thì các bức xạ ở khoảng còn lại sẽ cho ta một màu nào đó.

Bảng 1.1. Tia bị hấp thụ và tia ló trong vùng khả kiến

Bước sóng của dải hấp thụ (nm)	Màu của ánh sáng bị hấp thụ	Màu nhìn thấy được
< 400	Tia tử ngoại	Không màu
400 - 435	Tím	Lục - Vàng
435 - 480	Lam	Vàng
480 - 490	Lam – Lục nhạt	Cam
490 - 500	Lục- Lam nhạt	Đỏ
500 - 560	Lục	Đỏ tía
560 - 580	Lục - Vàng	Tím
580 - 595	Vàng	Lam
595 - 605	Cam	Lam – Lục nhạt
605 - 750	Đỏ	Lục- Lam nhạt
>750	Tia hồng ngoại	Không màu

Hiện tượng màu được chia làm 3 quá trình.

- Quá trình vật lý: quá trình bức xạ năng lượng.
- Quá trình sinh lý: quá trình tác động của năng lượng vào mắt và sự chuyển hoá năng lượng này thành năng lượng kích thích thần kinh thị giác.
- Quá trình tâm lý: quá trình cảm thụ mắt.

Các đại lượng đặc trưng cho màu

Màu sắc là đại lượng gồm 3 thành phần

- Tông màu - sắc màu.
- Độ thuần sắc - độ bão hoà.
- Độ chói - độ sáng.

Tông màu, độ thuần sắc và độ chói là ba đặc trưng khách quan của màu, còn sắc màu, độ bão hòa và độ sáng là ba đặc trưng chủ quan của màu vì chúng gắn liền với tâm sinh lý con người.

Tông màu

Tông màu của một chất được biểu thị bởi tông của màu đơn sắc có bước sóng trội, chỉ sự khác biệt về cảm giác màu của một màu hữu sắc với màu ghi có cùng độ sáng, được biểu thị bằng các từ chỉ sắc màu hay ánh màu như: đỏ tía, đỏ cam, xanh tím.

Độ thuần sắc - độ bão hòa

Độ thuần sắc xác định sắc thái trong màu, các màu đơn sắc có độ thuần sắc 100%, màu đa sắc chứa màu trội càng lớn càng thuần sắc, các màu vô sắc có độ thuần sắc kém. Độ bão hoà chỉ sự khác biệt giữa màu của vật với màu trắng, như vậy các màu quang phổ có độ bão hoà không giống nhau. Mức độ bão hoà của màu quang phổ:

Vàng < vàng lục < lục < cam < lam < đỏ < chàm < tím.

Độ chói - độ sáng

Độ chói của màu là độ chói của nguồn bức xạ hay độ chói của vật được chiếu sáng, độ sáng là thước đo độ cảm thụ màu của cơ quan thị giác, vì vậy độ chói có thể xác định được còn độ sáng thì không.

Ngoài ra màu còn đặc trưng bởi độ sâu - độ cao màu và cường độ màu.

I.2.2. Bản chất hóa học của màu

Trạng thái electron trong nguyên tử, phân tử, độ linh động và sự chuyển mức năng lượng của chúng khi bị kích thích đã tạo nên khả năng xuất hiện màu của vật chất.

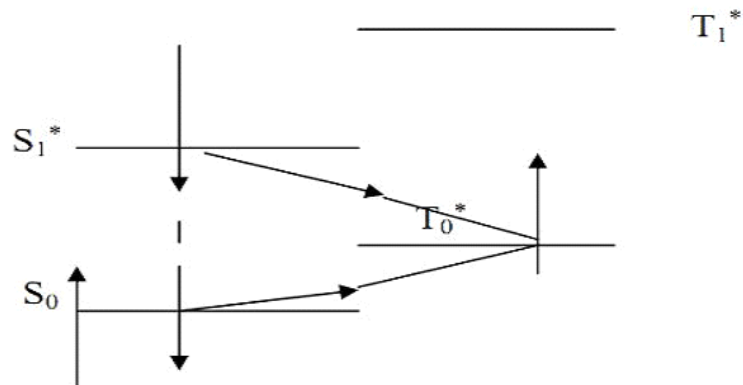
Theo thuyết cơ học lượng tử: các nguyên tử hay phân tử chất có thể cho hay nhận năng lượng theo từng phần riêng biệt. Trong hóa học các chất màu, năng lượng mà các lượng tử ánh sáng có tương ứng với các bước chuyển electron. Do bước chuyển ấy, trạng thái năng lượng của các nguyên tử, năng lượng có thể nhận một dãy hoàn toàn có giá trị riêng biệt. Thông thường năng lượng của chúng được biểu hiện bằng các giản đồ mức năng lượng.

Năng lượng của các electron thuộc quỹ đạo ngoài cùng được kí hiệu là S_0 và các mức cao hơn S_0 là các mức chưa được lấp đầy kí hiệu lần lượt là $S_1, S_2 \dots$

Khi cung cấp cho electron một năng lượng đủ lớn nó sẽ chuyển từ mức cân bằng lên mức cao hơn.

Sự hấp thụ một lượng tử ánh sáng có năng lượng $E = h\nu = ES_1 - ES_0$ tương ứng với việc chuyển electron đó từ quỹ đạo S_0 lên quỹ đạo S_1 (tương tự là các mức $S_2, S_3 \dots$).

Trong trường hợp orbital lớp ngoài có hai electron với spin tổng cộng bằng không và được biểu thị bằng thuật ngữ “singlet” khi bị kích thích, một electron chuyển sang mức năng lượng khác nhưng spin của nó không đổi và tổng spin của electron của chúng bằng không (trạng thái kích thích Singlet S^*). Tuy nhiên, có trường hợp khi bị kích thích spin của nó bị thay đổi, khi đó spin của electron ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích song song với nhau và chúng có tổng spin là +1 hay -1 (trạng thái triplet T_0^*) khi đó nó có năng lượng bé hơn và bền vững hơn trạng thái kích thích Singlet S^* .



Hình 1.1. Sự thay đổi trạng thái electron

Sau một khoảng thời gian rất ngắn (8-10 giây) ở trạng thái S^* , electron giải phóng năng lượng và tự chuyển sang mức T_0^* và có thể kèm theo sự thay đổi màu của chất hay phát ra lân quang, huỳnh quang, phát quang. Lượng tử ánh sáng tác động lên các electron của nguyên tử vật chất và chuyển chúng sang các trạng thái khác nhau. Nếu electron “nhạy cảm” với một miền nhất định nào đó trong phổ trông thấy thì ta sẽ nhìn thấy màu của chất khi chiếu sáng.

Trong trường hợp năng lượng đủ lớn, electron sẽ bị kích thích lên các mức cao hơn và khi giải phóng năng lượng để trở về mức cũ, ta sẽ thấy màu hay sự phát quang.

Đối với mỗi chất, trạng thái của electron có thể khác biệt so với chất khác nên cơ chế xuất hiện màu và màu sắc của chúng có thể khác nhau.

I.2.3. Chất màu vô cơ

Đặc điểm chung

Màu của đa số các chất vô cơ được quyết định bởi các bước chuyển electron và do đó sự chuyển điện tích từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố khác. Đóng vai trò chủ yếu trong trường hợp này là trạng thái hoá trị của nguyên tố, tức lớp vỏ electron ngoài cùng.

Trong phân tử các chất có màu, mức năng lượng của electron phân bố khá gần nhau, điều đó cho phép chất hấp thụ những lượng tử có năng lượng không lớn ứng với bước sóng trong vùng nhìn thấy. Những chất không có màu như nitơ, hidro, flo bởi vì chúng không thể hấp thụ các lượng tử ánh sáng trong vùng nhìn thấy để thực hiện bước chuyển electron.

Số electron trong nguyên tử càng nhiều thì mức năng lượng càng sát nhau và đặc biệt có orbital trống thì càng dễ có màu, các halogen có nhiều electron như clo, iot đều có màu.

Các hợp chất vô cơ được tạo bởi lớp s, p được lấp đầy electron, các anion của những nguyên tố phi kim thuộc chu kỳ đầu điều không có màu. Những hợp chất chủ yếu là oxit của những nguyên tố nằm tại biên giới quy ước kim loại – phi kim như atimôn, bitmut, chì, nhôm cũng không có màu.

Những hợp chất của những nguyên tố thuộc phân nhóm phụ nhóm IV (titan và ziconi) có màu trắng, thành phần các hợp chất này có đặc điểm là không thể chuyển electron ở oxi và ở cation của nguyên tố thuộc nhóm II từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích vì không có orbital tự do.

Đa số trường hợp các ion lớp vỏ chưa hoàn chỉnh tạo ra những hợp chất có màu. Ở các nguyên tố d thuộc chu kỳ IV, màu của chất được quyết định bởi các bước chuyển electron từ orbital d này sang orbital d khác và sự chuyển điện tích sang ion kim loại hút các electron từ các orbital của anion sang các orbital trống của mình, các cation crôm, mangan, sắt, coban, niken và một số kim loại khác tạo cho tất cả các hợp chất của chúng có màu ứng với màu của chúng trong dung dịch nước: Cr^{3+} có màu vàng, Fe^{3+} có màu nâu vàng...

Như vậy trên cơ sở bảng tuần hoàn Mendeleev, về nguyên tắc ta có thể đoán sự có màu của một hợp chất nào đó, nhưng trên thực tế sự tương tác qua lại giữa các cation - anion, trạng thái tồn tại cũng như cấu trúc tinh thể của chất có ảnh hưởng đến màu thậm chí làm thay đổi hoàn toàn điều kiện xuất hiện màu.

Trạng thái oxy hóa

Màu của đa số các trường hợp chất vô cơ được quyết định bởi số oxi hoá của các cation trong hợp chất, mỗi mức oxi hoá có thể ứng với một màu riêng và tính chất riêng.

Bảng 1.2. Màu của chất màu ion

Ion gây màu	Màu	Ghi chú
Co^{2+}	Tím xanh	Màu đặc trưng của coban
Ni^{2+}	Tím	Trong thuỷ tinh canxi
Ni^{2+}	Xanh nâu	Trong thuỷ tinh kiềm
Nd^{3+}	Tím	
Ce^{4+}	Vàng	Ce^{3+} không tạo màu
Cr^{3+}	Xanh lá cây	
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	Vàng	
Mn^{7+}	Tím	Mn^{4+} màu xám đen, Mn^{6+} màu lục
Cu^{2+}	Xanh đồng	
Fe^{3+}	Nâu vàng	Màu rất sẫm khi có TiO_2
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Xanh ve chai	Không khử hoàn toàn thành Fe^{2+}

Khi các chất tồn tại ở mức oxi hoá càng cao, tác dụng phân cực của nó càng lớn và các electron càng dễ bị kích thích.

Ví dụ: các hợp chất của mangan như Mn^{4+} (MnO_2) màu xám đen, Mn^{6+} (K_2MnO_4) màu lục, Mn^{7+} (KMnO_4) màu tím. Các hợp chất phi kim như V^+ màu xám còn V^{5+} có màu vàng cam...

Sự phân cực phân tử

Sự phân cực dẫn tới sự thay đổi trạng thái electron làm cho chúng bị kích thích khi có nguồn bức xạ chiếu vào và làm thay đổi màu sắc của chất.

Ví dụ: độ có cực của $\text{Ag}^+ > \text{AgCl} > \text{AgI}$, dưới tác động của ánh sáng mặt trời ion Ag^+ không màu, muối AgCl có màu trắng, muối AgI có màu vàng...

Trạng thái tồn tại của chất

Trạng thái tồn tại của chất ảnh hưởng tới khoảng cách ion - ion, phân tử - phân tử, hạt nhân - electron... dẫn tới ảnh hưởng đến sự dịch chuyển electron khi có nguồn bức xạ chiếu vào làm cho màu sắc của chất bị thay đổi.

Ví dụ: trong dung dịch hợp chất iodua chì PbI_2 phân ly thành Pb^{2+} và I^- làm tăng khoảng cách giữa chúng nên khả năng hấp thụ năng lượng bức xạ giảm làm cho chúng không có màu. Khi kết tủa khoảng cách giữa chúng giảm, có sự biến dạng cation và anion tạo ra sự phân cực làm giảm năng lượng kích thích electron nên PbI_2 có màu vàng.

Tóm lại màu của các chất vô cơ bị chi phối bởi các yếu tố:

- Các mức năng lượng của electron trong phân tử phải gần nhau và có các orbital hóa trị còn trống.
- Trong phân tử có sự phân cực mạnh hay anion và cation có khả năng phân cực lớn.

I.2.4. Tính chất đặc trưng của chất màu [7]

Khác với chất màu hữu cơ, các chất màu vô cơ chỉ phân tán dưới dạng các hạt rắn chứ không tan trong môi trường mà chúng tạo màu. Do đó cỡ hạt càng bé sẽ cho sự phân tán càng tốt và màu sắc sẽ đẹp, dễ sử dụng. Ưu điểm của chất màu vô cơ là bền với môi trường, thời tiết, ánh sáng, nhiệt độ... Nhược điểm của chúng là do tồn tại dưới dạng hạt phân tán trong môi trường chứ không tan nên tính chất và khả năng áp dụng phụ thuộc nhiều vào cỡ hạt.

Tính chất quang - lý

Giá trị của một loại chất màu vô cơ phụ thuộc vào những tính chất quang lý của chúng, bao gồm các đặc trưng về cấu trúc tinh thể, cỡ hạt và phân bố cỡ hạt, dạng hình học của hạt, sự kết tụ... và các tính chất hóa học như thành phần, độ tinh khiết và độ bền hóa học. Có hai thuộc tính quan trọng nhất của bột màu là khả năng tạo màu cho môi trường mà chúng được phân tán và độ đục (chắn sáng)

của chất màu. Hai thuộc tính này quyết định giá trị của chất màu và phạm vi ứng dụng của nó. Độ đục của chất màu là một hàm của cỡ hạt và sự khác nhau giữa chỉ số khúc xạ giữa hạt màu và môi trường phân tán.

Tính chất màu của chất màu được xác định trên các đặc trưng như màu sắc, độ bền màu, độ đục, độ đồng nhất của màu, độ bền thời tiết, bền nhiệt, bền hóa. Môi trường phân tán và điều kiện chế tạo là những yếu tố ảnh hưởng lớn tới tính chất màu của chất màu.

Tính chất hóa học

Các tính chất hóa học quan trọng của chất màu là thành phần hóa học, độ tinh khiết và hệ số tỷ lệ trong phân tử. Các tính chất này quyết định tính chất màu và giá trị sử dụng của chất màu. Nếu chất màu mà chứa các tạp chất là kim loại nặng, cho dù hàm lượng rất nhỏ thì cũng không được phép sử dụng trong đời sống và thương mại vì lý do sức khỏe và môi trường.

Cấu trúc tinh thể

Cho biết những thông tin về cấu trúc tinh thể như pha tinh thể, pha tạp chất hay pha nguyên liệu chưa chuyển hóa tồn tại trong hạt màu, độ tinh thể là những đặc trưng quan trọng quyết định đến tính chất màu của bột màu. Một chất màu lý tưởng là chất màu chỉ chứa một pha đặc trưng và có độ tinh thể cao. Sự tồn tại pha thứ hai hoặc pha tạp thường làm giảm các tính chất màu của hạt màu.

Khả năng phối màu

Khả năng phối màu của chất màu là khả năng mà một chất màu có thể pha trộn với chất màu khác theo tỷ lệ xác định để tạo ra các màu trung gian khác nhau. Quá trình trộn các chất màu khác nhau để tạo ra một hỗn hợp chất màu có màu sắc mới như mong đợi. Khả năng phối màu của chất màu thể hiện ở việc chất màu khi trộn cùng chất màu khác thì vẫn giữ nguyên được các tính chất quý

của riêng mình, đồng thời không làm giảm hay phá hủy các tính chất màu của chất màu khác.

I.2.5. Nguyên nhân gây màu [1]

Sự chuyển electron nội

Khi ánh sáng chiếu vào khoáng vật chúng có một khoảng bước sóng xác định từ $25000 - 140000 \text{ cm}^{-1}$ thì các điện tử bị kích thích ở orbital d hoặc f. Nhìn chung nguyên nhân gây màu là do sự hiện diện của các ion kim loại chuyển tiếp có các orbital d hoặc f chưa được lấp đầy.

Một đặc điểm nữa là do sự có mặt của các nguyên tố họ lantanoid thì cho các dãy hấp thụ yếu, nhọn cho nên sắc màu cường độ màu nhạt.

Sự chuyển electron giữa các nguyên tố lân cận nhau hay sự chuyển điện tích

Trong mạng lưới tinh thể các ion nằm lân cận nhau có khả năng chuyển điện tích khi có sự kích thích của tia tử ngoại, sự dịch chuyển điện tích này có thể là từ kim loại sang kim loại, hay từ phối tử sang kim loại, hoặc cũng có thể là từ kim loại sang phối tử. Khi chúng hấp thụ ánh sáng thì nằm trong vùng khả kiến từ $3000 - 6000 \text{ Å}^0$, ứng với dãy năng lượng từ $95 - 97 \text{ kcal}$. Bản chất của quá trình này là một quá trình quang hóa oxy hóa khử.

Sự chuyển điện tích diễn ra càng dễ dàng khi có sự hiện diện của các ion có nhiều mức hóa trị khác nhau nằm cạnh nhau trong cùng một mạng lưới tinh thể như Mn^{2+} và Mn^{3+} , Fe^{3+} và Fe^{2+} , Ti^{3+} và Ti^{4+} . Sự chuyển điện tích diễn ra thuận lợi hơn nếu có sự trao đổi thay thế các ion đồng hình trong mạng lưới tinh thể ví dụ như sự thay thế ion Fe^{2+} bằng ion Mg^{2+} hay Al^{3+} bằng Fe^{3+} , sự thay thế này dẫn đến một hệ quả tất yếu là năng lượng kích thích nhỏ do vậy có thể ở điều kiện bình thường là có thể bị kích thích cho nên cường độ màu đậm hơn. Cường độ màu trong trường hợp này phải gấp từ 100 cho đến 1000 lần so với sự chuyển mức năng lượng ở 3d.

Sự chuyển electron cảm ứng do các khuyết tật trong mạng lưới tinh thể

Trong các khoáng có chứa chủ yếu là các hợp chất kim loại kiềm và kiềm thổ, nó có chứa các tâm màu và các khuyết tật mạng lưới tinh thể. Ở những chỗ khuyết tật này có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến tạo ra màu sắc.

Có hai loại tâm màu chủ yếu là tâm F (các điện tử chiếm lỗ trống) và tâm F' (các điện tử chiếm hốc mạng). Ngoài ra trong một số khoáng nếu bị nhiễm bẩn các tạp chất là các khoáng có chứa các nguyên tố phóng xạ như zircon, allanite.

Sự chuyển các dải năng lượng

Sự đậm màu của các khoáng sunfua và các khoáng vật khác nhau có họ với chúng thường cùng một cơ chế là do sự chuyển dải năng lượng trong vùng từ vùng hóa trị tới vùng dẫn trong tinh thể, các đỉnh hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng khả kiến rộng nên chúng có cường độ màu đậm.

1.2.6. Một số oxit gây màu thông dụng trong sản xuất chất màu [2][5][6]

Màu của các sản phẩm men gốm được quyết định bởi sự có mặt các nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Đó là các kim loại có lớp vỏ điện tử chưa được điền đầy đủ ở phân lớp d hay f trong cấu hình điện tử của nó. Trong tổng hợp màu cho men gốm người ta thường đưa vào các kim loại chuyển tiếp bằng cách trộn với phối liệu các oxit của nó hay các hợp chất hydroxit, các muối có khả năng phân hủy tạo được các oxit khi nung ở nhiệt độ cao sau đó đem nghiền, nung sấy và làm các công đoạn tiếp theo.

a/ Nhôm oxit Al_2O_3

Ở dạng khan chúng tồn tại ba dạng thù hình chính là α , β và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, trong số đó thì dạng α , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là những dạng oxit tinh khiết còn lại dạng $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ là một dạng tạp nó không phải là dạng thù hình riêng của Al_2O_3 mà chỉ là một dạng kí hiệu của một nhóm aluminat có hàm lượng oxit nhôm cao mà thôi, người ta đã tìm ra thành phần của dạng này có thể viết dưới dạng $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$,

hay là $\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me là các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ). Một đặc điểm quan trọng là tất cả các dạng aluminat đều tồn tại ở dạng lập phương và chúng có khả năng trao đổi các ion hóa trị 1 và 2 khi chúng đi vào mạng lưới tinh thể. Ở nhiệt độ cao $1300 - 1700^\circ\text{C}$ thì chúng có khả năng chuyển về dạng alpha oxit nhôm khi nó bị mất đi oxit kim loại kiềm do ở nhiệt độ này chúng bị bốc hơi.

Al_2O_3 là một dạng thù hình riêng của oxit nhôm, chúng có dạng tồn tại là hệ tinh thể tam phương. Nhiệt độ nóng chảy là $2040 - 2050^\circ\text{C}$ nó tồn tại trong tự nhiên ở dạng các khoáng corun, rubi, saphia.

Al_2O_3 cũng là một dạng thù hình của oxit nhôm, chúng tồn tại ở dạng tinh thể lập phương giống spinel, ở nhiệt độ 1000°C thì chúng chuyển thành dạng thù hình alpha trong quá trình chuyển dạng thù hình thì chúng đồng thời giải phóng ra một năng lượng $7,8 \text{ kcal/mol}$ đồng thời chúng cũng kèm theo sự co về thể tích là $14,3 \%$ độ cứng của nó không được xác định cụ thể vì chúng ở trạng thái tinh thể rất nhỏ. Chúng có khả năng tan tốt khi đun nóng với H_2SO_4 với một lượng nhỏ, hơn nữa chúng có khả năng hấp thụ tốt hơn là dạng alpha cho nên ở dạng này hoạt tính cao hơn so với corun. Khi nung hydroxit nhôm thì chúng một phần chuyển thành Al_2O_3 .

b/ Crôm oxit Cr_2O_3

Crôm oxit là tinh thể có màu đen ánh kim, cấu trúc mạng lưới tinh thể giống với cấu trúc của corundum, các ion oxi xếp kín lục phương, còn các ion Cr^{3+} chiếm $2/3$ hốc mạng bát diện.

c/ Oxit (II) mangan MnO

Mangan oxit là một chất bột màu xám lục có mạng lưới tinh thể kiểu lập phương như NaCl có thành phần biến đổi từ MnO đến $\text{MnO}_{1.5}$. Các hợp chất của Mn dùng để chế tạo màu nâu, tím, đen. Người ta sử dụng các men chứa bori, oxit

mangan cho chất màu nâu, ngoài ra còn sử dụng các chất khác cùng với MnO để làm màu hồng.

d/ Thiếc (IV) oxit SnO_2

Thiếc oxit là một chất rắn màu trắng, có cấu trúc tinh thể kiểu rutin trong đó mỗi nguyên tử Sn được bao quanh bởi 6 nguyên tử O, và mỗi nguyên tử O bao quanh 3 nguyên tử Sn. SnO_2 là thành phần chính của chất màu hồng hay tổng hợp chất màu khác như xanh da trời với coban hay với CuO cho màu lam...

e/ Coban oxit CoO

Coban oxit là chất bột màu lục thẫm, là chất rắn dạng tinh thể lập phương kiểu NaCl nóng chảy ở 1810°C . CoO thường được dùng làm chất xúc tác, bột màu trong sản xuất thủy tinh và gốm. Màu do hợp chất coban đưa vào thường là màu xanh nhạt đến xanh lam tùy theo hàm lượng coban. Các hợp chất này thường kết hợp với Al_2O_3 và ZnO tạo thành các hợp chất mang màu, hàm lượng Al_2O_3 càng cao thì màu xanh càng nhạt.

f/ Kẽm oxit ZnO

Bản thân ZnO riêng lẻ không tạo màu, tuy nhiên dưới ảnh hưởng của các chất màu lại cho màu khác nhau. Chẳng hạn, khi thêm ZnO vào men crôm thì màu lục sẽ giảm dần và chuyển dần sang màu xám bần. Thêm ZnO vào men niken sẽ cho các màu khác nhau. Với men coban, ZnO có tác dụng làm cho màu trong sáng và mất ánh tím. Trong men có chứa sắt, khi cho ZnO sẽ có màu nâu đỏ.

I.3. Khái quát về men gốm [13]

Men gốm là một lớp thủy tinh có chiều dày từ 0,15–0,4 mm phủ lên bề mặt xương gốm. Lớp thủy tinh này hình thành trong quá trình nung và có tác dụng làm cho bề mặt sản phẩm trở nên sít đặc, nhẵn, bóng.

I.3.1. Nguyên liệu

Men gồm tuy bản chất là thủy tinh nhưng phối liệu không hoàn toàn giống, bởi thủy tinh thông thường khi nấu có thể chứa trong bể khuấy cho đồng nhất và khử bọt. Men khi nóng chảy phải đồng nhất mà không cần một sự trợ giúp cơ học nào, nên phối liệu phải không có vật chất nào không thể tạo pha thủy tinh.

Do đó, điều cần thiết đầu tiên là phải tạo được một hỗn hợp chảy lỏng đồng nhất ở nhiệt độ mong muốn.

Trong quá trình nóng chảy và ngay sau đó, các oxit trong men phản ứng với bề mặt xương gốm để tạo nên một lớp trung gian. Phản ứng này rất quan trọng vì nó ảnh hưởng đến độ bền cơ học của men, nó không chỉ phụ thuộc thành phần hóa học chung của men mà còn phụ thuộc từng oxit riêng.

Do đó, điều cần thiết thứ hai là thành phần hóa của men phải gần giống thành phần hóa của xương gốm.

Quá trình làm nguội (giảm nhiệt) xảy ra ngược với quá trình nung (tăng nhiệt). Nếu hệ số giãn nở nhiệt của men và xương không phù hợp nhau sẽ gây ra bong hoặc nứt men.

Do đó, điều cần thiết thứ ba là hệ số giãn nở nhiệt của men và xương phải phù hợp nhau.

Men nung xong phải cứng, nhẵn, bóng. Bên cạnh đó, tính trong suốt, không màu, tính sáng bóng của men không phải lúc nào cũng như mong muốn. Nếu xương gốm có màu thì phải dùng men đục để che lấp màu của xương, ngoài ra có thể chế tạo men kết tinh và vô số men màu khác.

Do đó, điều cần thiết thứ tư là thành phần hóa của men phải được điều chỉnh sao cho men có được các tính chất cơ - lý - hoá - quang mong muốn.

Men gồm là một hệ phức tạp gồm nhiều oxit như: Li_2O , Na_2O , K_2O , PbO , B_2O_3 , CaO , ZnO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 ... được đưa vào dưới các dạng sau:

- Nguyên liệu dẻo (plastic): gồm có cao lanh (kaolin), đất sét (clay), bột talc (steatit), betonit...
- Nguyên liệu không dẻo (nonplastic) dưới dạng khoáng: gồm có trường thạch, dolomit, đá vôi, cát...
- Nguyên liệu không dẻo dưới dạng hóa chất công nghiệp: BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , borax (dân gian gọi là hàn the), axit boric, Cr_2O_3 , ZnO ... hoặc các loại frit.

I.3.2. Sản xuất

Phương pháp cổ điển

Phương pháp này có thể áp dụng cho hầu hết các loại men sống và xuất phát từ rất lâu. Phương pháp này đơn giản chỉ là nghiền phối liệu trong máy nghiền bi gián đoạn đến khi độ mịn qua hết sàng 10.000 lỗ/cm^2 (hoặc còn lại dưới 0,5%).

Trong quá trình nghiền, cần khống chế độ mịn thích hợp vì nếu như nghiền quá mịn men sẽ bị cuốn hoặc bong men, nếu men quá thô sẽ gây nhám bề mặt và tăng nhiệt độ nung một cách đáng kể. Đối với men trắng (đục) và men trong hoặc men cho sứ cách điện, sau khi nghiền cần thiết phải đưa qua máy khử từ để loại bỏ sắt và oxit sắt (có trong nguyên liệu hoặc do sự mài mòn của máy nghiền). Thông thường men dễ bị lắng làm cho các cấu tử trong men phân bố không đều và gây lỗi sản phẩm, để hạn chế phải dùng các biện pháp như:

Làm cho men đặc lên (hàm ẩm nhỏ hơn).

Giảm bớt độ nghiền mịn (men không quá mịn).

Thêm đất sét, cao lanh hoặc bentonit để tăng độ huyền phù và làm men đặc hơn.

Thêm một ít tinh bột dextrin, keo glutin, keo xenlulo hoặc thêm vào một ít NH_3 , amon oxalat hoặc một axit yếu...

Phương pháp frit

Phương pháp frit có thể khắc phục được tất cả những nhược điểm của phương pháp cổ truyền, mà quan trọng nhất là giảm thiểu được yếu tố độc hại của những nguyên liệu đưa vào men (như PbO có thể gây ung thư), đồng thời giải quyết bài toán thay thế nguyên liệu khi nguyên liệu khai thác không ổn định về chất lượng và một số nguyên liệu đang có nguy cơ cạn kiệt. Phương pháp này cho phép công nghệ sản xuất men gồm có thể đa dạng hoá trong việc sử dụng nguyên liệu để cho ra những sản phẩm tinh xảo, hạn chế rủi ro trong sản xuất và, hơn thế nữa, có thể cho ra đời những sản phẩm công nghiệp đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của thế giới. Phương pháp này bao gồm 2 công đoạn chính:

Frit hoá: phối liệu được nấu cho chảy lỏng ở $1300-1450^\circ\text{C}$ ở lò quay hoặc lò bể (tương tự lò nấu thủy tinh) để hỗn hợp nguyên liệu chuyển hoàn toàn sang pha thủy tinh, sau đó làm lạnh rất nhanh để phá vỡ kết cấu khối thủy tinh chảy đó. Thành phần hoá của frit (sau khi nấu) phụ thuộc nhiều vào kiểu lò, thời gian nấu và phụ thuộc lớn vào bản chất nguyên liệu đưa vào phối liệu.

Nghiền men: một frit có thể có thành phần hoá đáp ứng yêu cầu và có thể coi đó là một men thành phẩm, nhưng nếu nó không đáp ứng đủ thì cần phải có biện pháp bù (tính cấp phối lần 2). Trong quá trình nghiền, cần bổ sung chất tạo huyền phù, chống lắng...

I.3.3. Chất màu cho men gốm [5][7]

Chất màu trên men: về cơ bản màu trên men là hỗn hợp nhiều chất đó là chất tạo màu, chất chảy, chất tạo đục, chất pha loãng. Màu trên men thì nhiệt độ

nung thấp khoảng 700°C . Trong quá trình nung đến nhiệt độ xác định trên thì khoáng đó bị chảy ra và bám chặt lên bề mặt men có độ nhớt cao, trong một số trường hợp thì nó thấm sâu vào bên trong lớp men một tí và phải cách ly với các khí cháy đặc biệt là các hợp chất có chứa lưu huỳnh.

Chất màu dưới men: màu dưới men thông thường bao gồm các thành phần chính như sau: chất tạo màu, chất chảy, chất pha loãng. Màu dưới men được nung ở nhiệt độ cao hơn màu ở trên men thường thì trên 1170°C trở lên. Màu ở dưới men thường được vẽ trang trí lên sản phẩm nung sơ bộ sau đó được tráng một lớp men rồi đem nung chính ở nhiệt độ $1300-1350^{\circ}\text{C}$, chất chảy được sử dụng trong men trường hợp này thường là ít hơn so với trường hợp trước hay sử dụng nhất là feldspat hoặc men silica, oxit nhôm dung môi pha màu là dung dịch hòa tan chất kết dính hay là dầu thông.

Chất màu trong men: trong sản xuất người ta đưa trực tiếp chất tạo màu vào men, màu được đưa vào có cường độ màu phụ thuộc vào những yếu tố như bản chất của chất gây màu, hay độ mịn của chất gây màu. Độ mịn của chất gây màu càng mịn thì cho cường độ màu càng cao và tính đồng đều màu càng lớn, nhưng nếu kích thước hạt quá mịn sẽ dẫn đến dễ hòa tan trong men thủy tinh chảy, còn nếu cỡ hạt thô thì màu không đồng đều gây nên màu cục bộ trong men.

I.3.4. Cơ chế gây màu [5]

Xảy ra theo hai con đường sau:

Thứ nhất là sự tạo màu trong men bằng các phân tử màu tan trong men, tuy nhiên màu của nó không ổn định và rất dễ thay đổi cường độ màu cũng như trạng thái sắc màu của men nó phụ thuộc vào nhiệt độ nung và các điều kiện nung khác, khi chất màu tan trong men thường xảy ra tương tác hóa học phức tạp làm phá vỡ cấu trúc của chất màu do vậy màu sắc rất dễ thay đổi.

Thứ hai là sự tạo màu trong men bởi các chất không tan vào trong men chúng bền về cấu trúc, các hạt màu chỉ phân bố đều vào trong men mà không bị

thay đổi cấu trúc quá trình này chỉ đơn thuần là quá trình khuếch tán chứ không có tương tác hóa học, trong trường hợp này thì màu trong men gây ra là bền không bị thay đổi, có tính ổn định cao.

I.4. Kỹ thuật tổng hợp chất màu [10]

I.4.1. Các phản ứng diễn ra trong tổng hợp chất màu cho gốm sứ

Thông thường chúng ta gặp các phản ứng diễn ra trong môi trường khí, lỏng hay là một phản ứng dị thể nào khác. Nhưng trong tổng hợp chất màu cho men gốm thì các phản ứng diễn ra giữa các pha rắn từ các oxit ở nhiệt độ cao. Các ion gây màu được đưa vào mạng lưới tinh thể bằng các con đường khác nhau chúng tồn tại trong tinh thể dưới dạng dung dịch rắn xâm nhập đó là hình thức tồn tại mà các ion gây màu nằm ở các hốc mạng lưới tinh thể nền, hay chúng có thể tồn tại dưới dạng các dung dịch rắn thay thế trường hợp này các ion sinh màu thay thế các ion trong mạng lưới tinh thể nền. Các quá trình diễn ra rất phức tạp bao gồm nhiều quá trình như phát sinh các khuyết tật mạng lưới, làm toai mạng lưới tinh thể hình thành và phân hủy các dung dịch rắn, xây dựng lại mạng lưới tinh thể nếu có quá trình chuyển dạng thù hình, khuếch tán các ion, kết khối, tái kết tinh lại và phản ứng tương tác giữa các chất ban đầu. Nhìn chung động học của phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, cụ thể ta xét các yếu tố như sau:

Bề mặt tiếp xúc giữa các chất phản ứng: một phản ứng hóa học xảy ra với tốc độ lớn hay nhỏ là tùy thuộc vào diện tích tiếp xúc bề mặt của hai cấu tử tham gia phản ứng, nếu bề mặt càng lớn thì tốc độ phản ứng diễn ra càng nhanh. Vì vậy trong thực tế sản xuất chất màu cho men gốm người ta thường nghiền các cấu tử thật mịn trước khi nung để tăng diện tích tiếp xúc giữa các pha, đó là các phương pháp cổ điển.

Trong thực tế ngày nay phương pháp khuếch tán chất phản ứng vào với nhau để tăng hơn nữa tốc độ phản ứng và hạ nhiệt độ nung các phương pháp

thường dùng là: khuếch tán pha rắn vào pha lỏng rồi mới tiến hành kết tủa hai pha rắn thứ hai, hay là phương pháp đồng kết tủa, phương pháp tạo phức, phương pháp kết tinh dưới dạng dung dịch rắn rồi tiến hành phân hủy nhiệt.

Hoạt tính của chất phản ứng: công nghệ sản xuất gốm sứ thường người ta đưa vào các chất có hoạt tính phản ứng là mạnh nhất, các chất đó là các oxit mới sinh trong khi nung ở nhiệt độ cao, là các hydroxit hay các muối đưa vào có khả năng phân hủy tạo ra oxit tốt khi có nhiệt độ cao.

Nhiệt độ nung, thời gian lưu hỗn hợp ở nhiệt độ tối đa: phản ứng hóa học diễn ra với động học của chúng tỷ lệ với thời gian phản ứng, sản phẩm thu được là một hàm tỷ lệ đồng biến với thời gian, về mặt nhiệt độ nung thì sản phẩm thu được với vận tốc tăng nếu nhiệt độ nung càng tăng do nhiệt độ càng cao thì khả năng chuyển động nhiệt càng nhanh cho nên chúng khuếch tán càng dễ dàng, cho nên thời gian lưu ở nhiệt độ tối đa có ý nghĩa quyết định đến hiệu suất thu hồi sản phẩm. Do đó cường độ màu cũng tùy thuộc vào thời gian nung và nhiệt độ nung.

I.4.2. Vai trò của chất khoáng hóa

Chất khoáng hóa làm tăng tốc độ của phản ứng tổng hợp chất màu gốm sứ do khi, chúng biến thành trạng thái lỏng ở nhiệt độ thấp có độ nhớt thấp cho nên tốc độ khuếch tán cao do đó các chất dễ dàng tham gia phản ứng được với nhau, trong công nghiệp ngày nay thì chất khoáng hóa hay dùng nhất là các hợp chất của Bo, Flo, các muối của kim loại kiềm. Theo quan điểm hiện đại thì chất khoáng hóa có tác dụng làm chất xúc tác cho phản ứng ở khoảng nhiệt độ T_1 là điểm bắt đầu hình thành thể lỏng khi có chất khoáng hóa và nhiệt độ T_2 là điểm bắt đầu hình thành pha lỏng khi không có chất khoáng hóa. Một cách tổng quát thì chất khoáng hóa có các vai trò sau:

Thúc đẩy quá trình chuyển đổi thù hình, phân hủy khoáng của các nguyên liệu ban đầu làm tăng khả năng khuếch tán của các chất phản ứng.

Làm tăng khả năng kết tinh của pha tinh thể mới tạo thành khi nung, làm tăng hàm lượng hay kích thước của nó như hàm lượng của $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ trong sứ sẽ tăng khi có mặt các chất TiO_2 , ZnO , BaO , MnO_2 ...

Vai trò chính của chất khoáng hóa là cải thiện tính chất hóa lí của sản phẩm phản ứng sinh ra, hạ thấp nhiệt độ nung cần thiết khi ta tìm đúng chất khoáng hóa với hàm lượng thêm vào tối ưu.

I.4.3. Phản ứng giữa các chất rắn và cơ chế của phản ứng khuếch tán

Trong hóa học từ trước đến nay ta thường gặp các phản ứng xảy ra trong môi trường lỏng, khí với khả năng linh động rất cao và nó xảy ra với tốc độ cực lớn nói chung là lớn hơn trong pha rắn. Phản ứng hóa học diễn ra trong pha rắn lại rất phức tạp chúng thường xảy ra nhiều giai đoạn khác nhau, chúng chỉ xảy ra ở các vị trí nút mạng và khả năng linh động là rất kém chủ yếu gồm hai giai đoạn sau:

Giai đoạn tạo mầm tinh thể: sự tạo mầm tinh thể là sự đứt gãy một số liên kết cũ tạo ra một số liên kết mới, khi hai chất rắn tiếp xúc với nhau thì chúng phân bố lại mạng lưới tinh thể khi đã bị đứt gãy cấu trúc cũ. Sự đứt gãy cấu trúc mạng lưới tinh thể này đòi hỏi một năng lượng lớn do đó chúng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao thì chúng mới có đủ động năng chuyển động nhiệt cần thiết để phá vỡ cấu trúc.

Giai đoạn phát triển mầm tinh thể: quá trình phát triển mầm là một quá trình lớn lên của tinh thể, qua các bề mặt tiếp xúc các hạt ion khuếch tán vào sâu bên trong mạng lưới tinh thể của nhau. Khi các hạt ion khuếch tán càng sâu vào bên trong thì chúng xảy ra với tốc độ chậm lại do độ nhớt quá cao khi vào trong mạng lưới.

I.5. Mạng tinh thể nền [5][7]

I.5.1. Các loại tinh thể nền dùng trong tổng hợp màu cho gốm sứ

Màu trong men gốm bản chất chúng là các loại khoáng tự nhiên hay nhân tạo có mạng lưới tinh thể, bền màu, bền nhiệt cao, không tan hoặc ít tan trong men nóng chảy, bền với tác dụng của môi trường xâm thực.

Bảng 1.3. Một số mạng tinh thể thường gặp

Mạng tinh thể	Công thức	Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	Chỉ số khúc xạ
Spinel	ZnFe_2O_4	1930	1,8
Corundum	Al_2O_3	2050	2,0
Cordierite	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$	1400	1,5
Zircon	ZrSiO_4	1750	1,9
Badelit	ZrO_2	2700	2,2
Sphen	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	1250	1,7
Silimanit	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	1750	1,9

Các tinh thể bản thân chúng là không có màu cho nên khi muốn tạo ra chúng cần phải đưa các ion có màu vào trong mạng lưới tinh thể của chúng bằng các phản ứng pha rắn. Khi được đưa vào trong mạng lưới tinh thể thì do tác động của trường tinh thể nên cấu trúc của lớp vỏ điện tử các ion sinh màu bị biến dạng, suy biến về năng lượng ở một số lớp điện tử trong ion giảm so với trạng thái tự do. Cho nên các ion có khả năng hấp thụ chọn lọc những bước sóng trong vùng khả kiến xác định nên gây màu trong tinh thể nền.

I.5.2. Các phương pháp tổng hợp [9] [10]

Phương pháp gồm truyền thống

Spinel thường được tổng hợp bằng phương pháp gồm truyền thống: là phương pháp thực hiện phản ứng giữa các pha rắn là hỗn hợp các oxit, hydroxit, muối ở nhiệt độ cao. Nguyên liệu được trộn với nhau theo một tỷ lệ nhất định và cũng có thể có các chất khoáng hóa để thúc đẩy phản ứng xảy ra hay hạ nhiệt độ nung. Ion sinh màu có thể ở trong tinh thể nền dưới dạng dung dịch rắn xâm nhập, dung dịch rắn thay thế hay tồn tại dưới dạng tạp chất trong tinh thể nền. Nhiệt độ nung phối liệu khoảng 1000 – 1300⁰C.

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố: kích thước hạt, nhiệt độ nung, thời gian nung, thời gian lưu, nguyên liệu ban đầu, bề mặt tiếp xúc.

Phương pháp gồm truyền thống là phương pháp phổ biến, sử dụng công nghệ đơn giản nhưng vẫn còn nhiều hạn chế: tiêu tốn năng lượng nghiền lớn, nhiệt độ cao, thời gian phản ứng lâu.

Để khắc phục các nhược điểm trên, nhiều phương pháp khác đã được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng như: phương pháp sol – gel, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp khuếch tán rắn – lỏng, phương pháp đồng tạo phức...

Phương pháp khuếch tán rắn – lỏng

Theo phương pháp này thì quá trình trộn phối liệu sẽ được thực hiện trong dung dịch. Các hạt pha rắn là ZnO (Fe₂O₃) được nghiền mịn, sau đó phân tán vào trong pha lỏng là dung dịch muối Fe³⁺ (hay dung dịch Zn²⁺), tiến hành kết tủa bằng các tác nhân kết tủa thích hợp để tạo các hợp chất dễ bị phân hủy như hydroxit, cacbonat, oxalate... Khi đó kết tủa sẽ bao quanh các hạt nguyên liệu và nhờ đó sẽ tăng diện tích tiếp xúc. Sau đó lọc lấy kết tủa, đem sấy, nung.

Do đó phương pháp này hạ thấp nhiệt độ nung so với phương pháp gồm truyền thống. Tuy nhiên nhược điểm lớn nhất của phương pháp khuếch tán rắn – lỏng là rất khó khăn trong việc đảm bảo tỷ lệ hợp thức của sản phẩm.

Phương pháp đồng kết tủa

Các ion sẽ được kết tủa đồng thời trong một dung dịch bằng một tác nhân kết tủa thích hợp. Ví dụ để tổng hợp ZnFe_2O_4 có thể đi từ dung dịch Fe^{3+} , Zn^{2+} rồi kết tủa đồng thời bằng tác nhân thích hợp như dung dịch NH_3 tạo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sao cho kết tủa thu được có tỷ lệ mol Zn/Fe đúng như trong ZnFe_2O_4 . Sau đó tiến hành sấy và nung kết tủa sẽ thu được các oxit ZnO, Fe_2O_3 có mức độ phân tán cao. Ưu điểm của phương pháp này là do các hạt oxit được trộn đồng đều và cấp hạt nhỏ nên phản ứng pha rắn xảy ra thuận lợi, nhiệt độ phản ứng thấp hơn nhiều so với hai phương pháp trên. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất là khó thực hiện quá trình đồng kết tủa do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có tích số tan khác nhau.

Phương pháp sol –gel

Dựa trên sự thủy phân các hợp chất cơ kim thường là các ankoxit kim loại $\text{M}(\text{OR})_n$ trong đó R là gốc ankyl. Theo phương pháp này có thể tổng hợp được những vật liệu siêu mịn cỡ micromet, nanomet... Vì thế mức độ tiếp xúc giữa các cấu tử phản ứng là rất cao làm cho nhiệt độ phản ứng pha rắn thấp hơn nhiều so với các phương pháp khác. Tuy nhiên phương pháp này có giá thành cao do nguyên liệu đầu là ankoxit đắt tiền đồng thời quá trình tổng hợp phức tạp.

CHƯƠNG II: ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

II.1. Đối tượng nghiên cứu

Chất màu gốm sứ là vấn đề rất được quan tâm vì nó góp một phần quan trọng đối với sự phát triển của ngành gốm sứ ở nước ta hiện nay. Nhiều công trình nghiên cứu về chất màu đã được tiến hành và cho ra sản phẩm chất màu bền màu, bền nhiệt, bền cơ...

Chất màu được khảo sát, tổng hợp trong nhiều điều kiện khác nhau như nền tinh thể, nguyên liệu đầu, nhiệt độ nung, thời gian lưu... tạo ra nhiều sản phẩm màu phong phú và đa dạng.

Mục tiêu của khóa luận là nghiên cứu tổng hợp chất màu nâu dùng cho gốm sứ trên nền spinel ZnFe_2O_4 với các phương pháp khác nhau: phương pháp gốm truyền thống, phương pháp sol – gel.

II.2. Nội dung nghiên cứu

Khóa luận này nghiên cứu sự hình thành nền tinh thể spinel ZnFe_2O_4 bằng phương pháp gốm truyền thống và phương pháp sol – gel, thay thế một phần Fe^{3+} bằng Cr^{3+} . Từ đó tiến hành đánh giá khả năng phát màu của sản phẩm, đưa vào ứng dụng chất màu cho gốm sứ.

Nội dung khóa luận:

- Khảo sát quá trình tổng hợp chất màu nâu trên nền tinh thể spinel bằng hai phương pháp gốm truyền thống và phương pháp sol - gel.
- Khảo sát quá trình thay thế đồng hình một phần ion Fe^{3+} bằng ion Cr^{3+} trong nền tinh thể spinel để tạo màu nâu theo các tỷ lệ khác nhau $\text{ZnCr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$.

- Khảo sát quá trình thêm nguyên tố Zr vào nền tinh thể spinel. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phát màu của sản phẩm: khối lượng màu, men và chất phụ gia (CMC, STPP)

II.3. Phương pháp nghiên cứu [9][12]

II.3.1. Phương pháp tổng hợp bột màu

Trong khóa luận này, chúng tôi tiến hành tổng hợp nền tinh thể spinel bằng hai phương pháp là phương pháp gốm truyền thống và phương pháp sol – gel. Sau khi tổng hợp được nền tinh thể chúng tôi thay thế các nguyên tố gây màu khác vào nền tinh thể để tạo bột màu. Bột màu được tráng men và nung trong những điều kiện khác nhau để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng màu.

II.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt là phương pháp phân tích mà trong đó các tính chất vật lý cũng như hóa học của mẫu được đo một cách liên tục như những hàm của nhiệt độ, nhiệt độ ở đây thay đổi có quy luật được định sẵn (thông thường thay đổi tuyến tính theo thời gian). Trên cơ sở lý thuyết về nhiệt động học, từ sự thay đổi các tính chất đó ta có thể xác định được các thông số yêu cầu của việc phân tích.

Các tính chất được xác định bao gồm: nhiệt độ chuyển pha, khối lượng mất đi, năng lượng chuyển pha, biến đổi về kích thước, ứng suất, tính chất nhớt, đàn hồi. Các thông tin cơ bản mà phương pháp này mang lại cho chúng ta là rất quan trọng đối với việc nghiên cứu và phát triển một loại sản phẩm.

Có rất nhiều phương pháp phân tích nhiệt khác nhau, trong khóa luận sử dụng ba phương pháp:

- Phân tích nhiệt vi sai (DTA: differential thermal analysis): là phương pháp phân tích nhiệt dựa trên việc thay đổi nhiệt độ của mẫu đo và mẫu chuẩn được xem như là một hàm của nhiệt độ mẫu.
- Nhiệt lượng quét vi sai (DSC: differential scanning calorimetry): là phương pháp để xác định sự biến đổi của dòng nhiệt truyền qua mẫu.

- Phân tích khối lượng nhiệt (TGA: thermogravimetry analysis): là phương pháp dùng để xác định sự thay đổi khối lượng. Thường trong một thiết bị phân tích nhiệt người ta sử dụng cặp TGA – DTA hay TGA – DSC. Do chúng tôi gửi mẫu ở hai phòng thí nghiệm khác nhau nên có hai loại giản đồ phân tích nhiệt khác nhau trong khóa luận.

Phân tích nhiệt dùng để xác định:

- Độ tinh khiết chất.
- Độ bền nhiệt của chất.
- Các quá trình xảy ra trong hệ (quá trình mất nước, kết tinh, chuyển pha, các phản ứng hoá học xảy ra...), ghi nhận các hiệu ứng nhiệt và thay đổi khối lượng của mẫu nguyên cứu ở các nhiệt độ để xác định nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung thiêu kết.

II.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp này dùng để xác định thành phần pha của sản phẩm

Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp nhanh, chính xác các pha tinh thể của mẫu. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc ghi giản đồ nhiễu xạ tia X (Xray diffraction) vật liệu có cấu trúc tinh thể, theo phương trình Bragg:

$$2d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda$$

Trong đó:

d_{hkl} : khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể tương ứng với các chỉ số Miller là h, k, l.

θ : góc tạo bởi tia tới và mặt phẳng mạng.

λ : bước sóng của tia X.

n : là số bậc phản xạ trong thực nghiệm thì người ta chọn $n = 1$.

Giản đồ nhiễu xạ tia X cho phép xác định các pha cấu trúc tinh thể mà các chỉ số h, k, l cho mỗi đỉnh nhiễu xạ. Do đó xác định được cấu trúc tinh thể, khoảng cách giữa các mặt tinh thể học và hằng số mạng.

Dựa vào nguyên tắc trên, một mẫu được xác định thành phần pha bằng cách tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ tia X. Sau đó, so sánh các cặp giá trị d, θ của các chất đã biết cấu trúc tinh thể trong sách tra cứu ASTM hoặc trong Atlas phổ.

II.3.4. Phương pháp so màu

Sản phẩm sau khi điều chế được kiểm tra khả năng phát màu trong men, qua quan sát trực tiếp màu sắc chất lượng mặt men để đánh giá chất lượng sản phẩm màu tổng hợp được so với màu men chuẩn.

II.4. Dụng cụ hóa chất và thiết bị

Dụng cụ

Cân kỹ thuật.

Chày cối sứ, cốc thủy tinh, cọ quét màu.

Bếp điện.

Thiết bị

Lò nung Wise Therm 1000°C và tủ sấy phòng thí nghiệm Hóa Lý, Trường Đại học Sư phạm.

Lò nung Controller B170 1200°C phòng thí nghiệm Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa

Thiết bị phân tích nhiệt: Labsys Setaram, Viện Kỹ thuật, Bộ Công an, Hà Đông, Hà Nội hay Khoa Hóa, Đại học Sư phạm Hà Nội.

Thiết bị nhiễu xạ tia X: XRD D8 Advance, Viện Khoa học và Công nghệ,
Số 1, Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh

Hóa chất

Oxit: ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 .

Axit: CH_3COOH 0,2M.

Muối: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

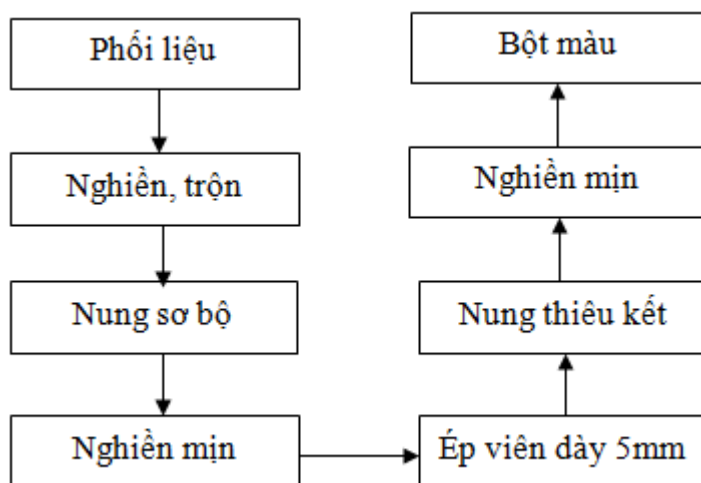
Men trong, xương gốm.

CHƯƠNG III: THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

III.1. Tổng hợp chất nền spinel bằng phương pháp gốm truyền thống

III.1.1. Tổng hợp chất nền spinel

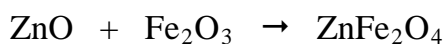
Quy trình tổng hợp như sau:



Hình 3.1. Quy trình tổng hợp ZnFe_2O_4 bằng phương pháp gốm truyền thống

❖ Tạo hệ spinel ZnFe_2O_4

Phương trình phản ứng:

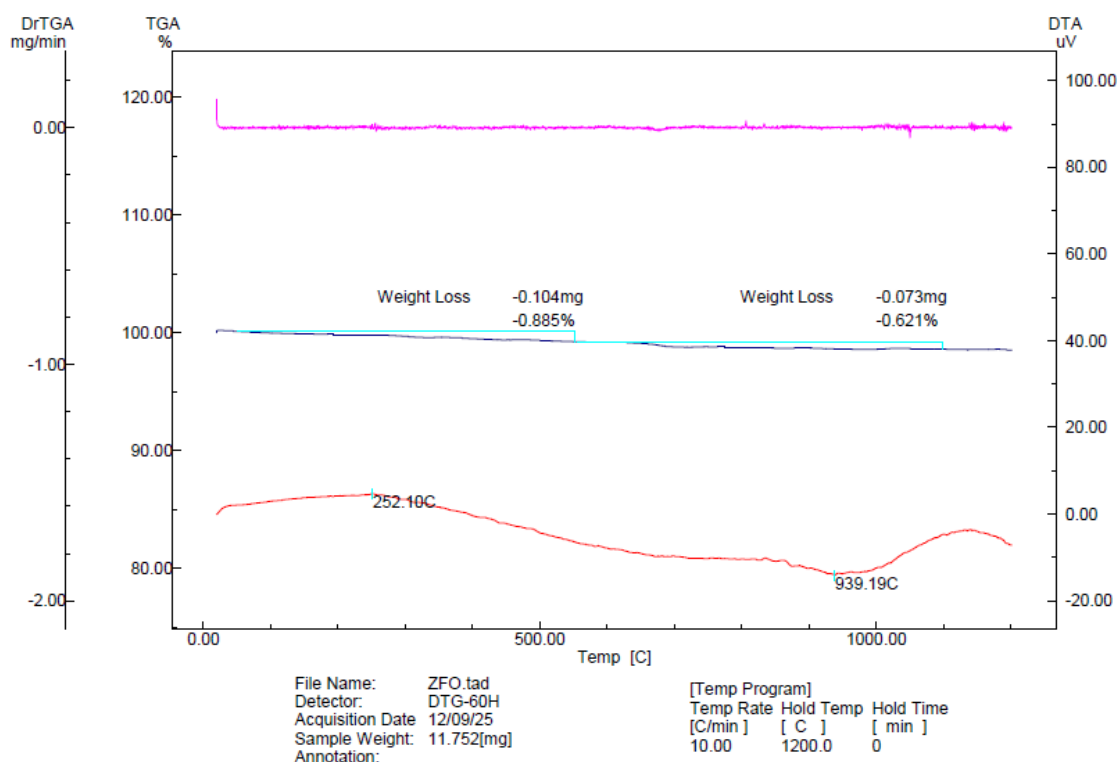


Chuẩn bị phối liệu từ các nguyên liệu là các oxit: ZnO , Fe_2O_3 .

Tiến hành chuẩn bị phối liệu tạo pha spinel đi từ các nguyên liệu sao cho tỷ lệ về số mol $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ là 1:1 (đúng với tỷ lệ hợp thức của spinel).

Để khảo sát quá trình chuyển hóa xảy ra khi nung nhằm tìm nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung thiêu kết tạo pha spinel phù hợp. Chúng tôi ghi giản đồ phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Setaram, Khoa

Hóa, Đại học Sư phạm Hà Nội với tốc độ nâng nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, nhiệt độ nung cực đại là 1200°C . Kết quả được trình bày ở Hình 3.2.



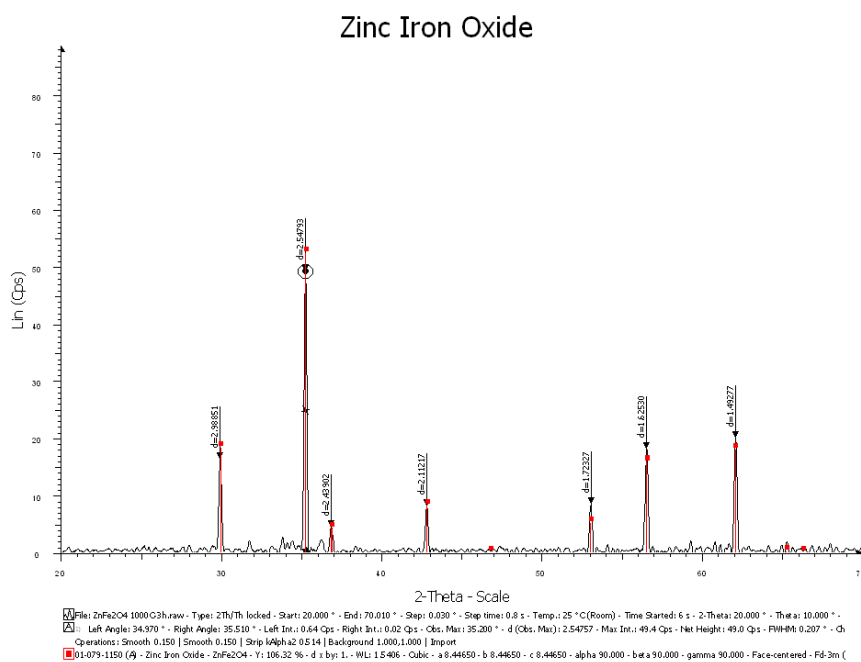
Hình 3.2. *Giản đồ TGA - DTG của mẫu spinel ZnFe_2O_4*

Do hỗn hợp đầu là các oxit khan nên không có hiện tượng mất khối lượng khi gia nhiệt. Điều này thể hiện rõ trên giản đồ phân tích nhiệt: đường TGA và DTG nằm ngang ở 252°C và 939°C có pic chuyển pha nên chọn nhiệt độ nung sơ bộ mẫu bột ở khoảng nhiệt độ 600°C và thời gian lưu khoảng 1 giờ và nhiệt độ nung thiêu kết là 1000°C hay 1200°C với thời gian lưu là 3 giờ.

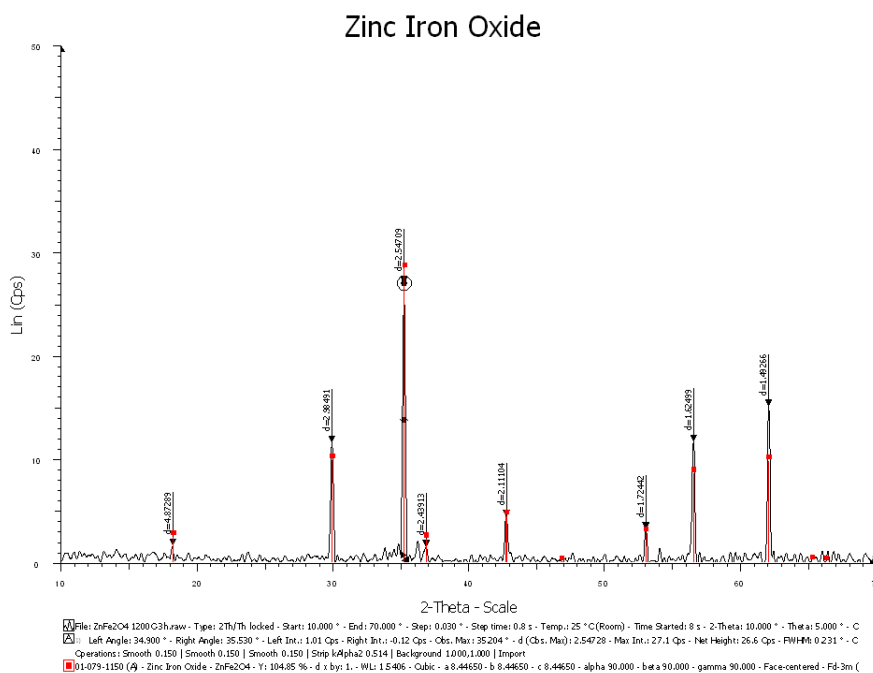
❖ Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha spinel

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha spinel, chúng tôi tiến hành nung các mẫu ở các nhiệt độ 1000°C , 1200°C trong 3 giờ, tốc độ nâng nhiệt là $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ trong lò nung Wise Therm, phòng thí nghiệm Hóa Lý,

Trường Đại học Sư phạm và 1200°C trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Bột màu nâu được đem phân tích nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 3.3 và Hình 3.4.



Hình 3.3. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe_2O_4 1000_3*



Hình 3.4. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe_2O_4 1200_3*

Kết quả XRD cho thấy: các mẫu đều đã hình thành spinel đơn pha nhưng cường độ pic nhiễu xạ của mẫu ZnFe_2O_4 1000_3 cao hơn. Có lẽ do ở 1000°C pha spinel đã hình thành và việc lưu tinh thể ở nhiệt độ cao (1200°C , 3 giờ) làm tinh thể bị quá nhiệt, mức độ hoàn chỉnh giảm.

Vậy ta chọn nhiệt độ nung thiêu kết thích hợp để tổng hợp spinel theo phương pháp gốm truyền thống là 1000°C .

III.1.2. Tổng hợp chất màu nâu bằng cách thay thế Cr^{3+} cho Fe^{3+}

Để tổng hợp chất màu nâu chúng tôi thử thay thế một phần Fe^{3+} bằng Cr^{3+} . Nguyên liệu đầu là các oxit Cr_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 phối trộn theo tỷ lệ hợp thức dưới đây.

Bảng 3.1. Công thức hợp thức của hệ spinel mang màu nâu.

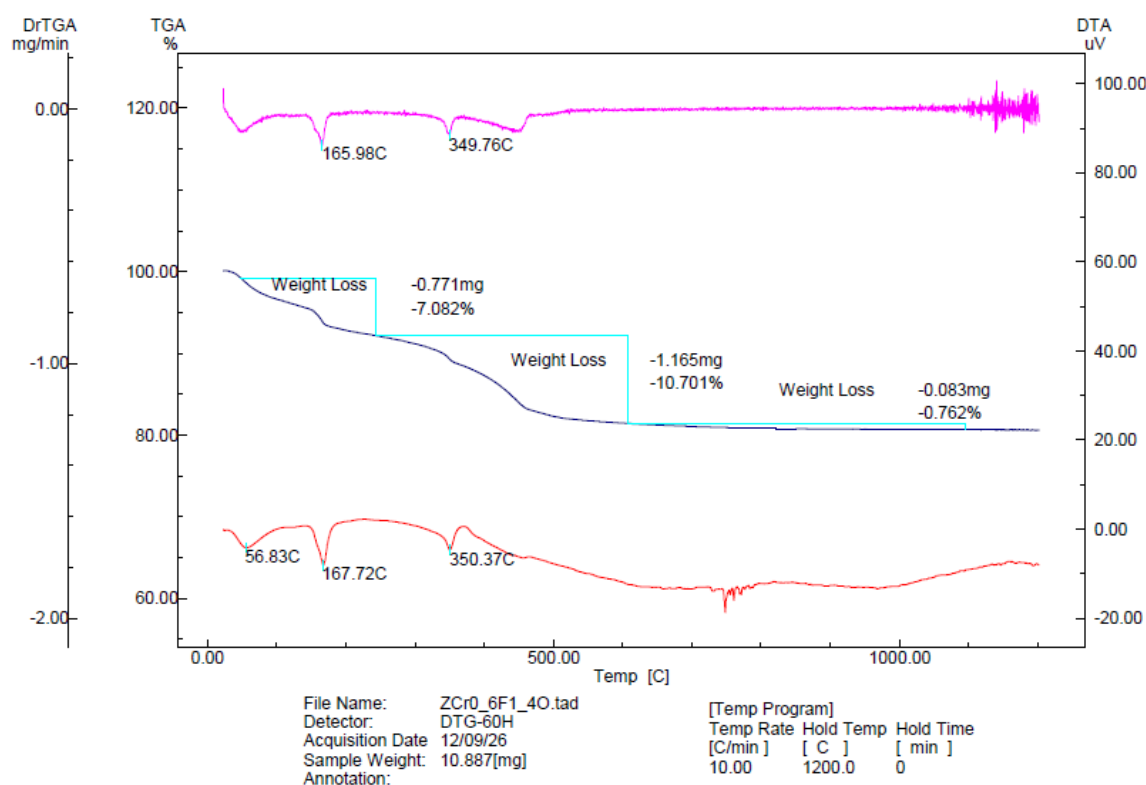
Kí hiệu mẫu	x	Công thức spinel
Cr_1	0,1	$\text{ZnCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$
Cr_2	0,2	$\text{ZnCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$
Cr_3	0,3	$\text{ZnCr}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$
Cr_4	0,4	$\text{ZnCr}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$
Cr_5	0,5	$\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$

Bảng 3.2. Thành phần phối liệu của các mẫu từ Cr_1 đến Cr_5 .

Kí hiệu mẫu	$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	n_{ZnO}	Khối lượng nguyên liệu (g)		
				Fe_2O_3	Cr_2O_3	ZnO
Cr_1	0,09	0,01	0,1	14,4	1,52	8,1
Cr_2	0,08	0,02	0,1	12,8	3,04	8,1
Cr_3	0,07	0,03	0,1	11,2	4,56	8,1
Cr_4	0,06	0,04	0,1	9,60	6,08	8,1
Cr_5	0,05	0,05	0,1	8,00	7,60	8,1

Quy trình tổng hợp chất màu nâu tương tự quy trình tổng hợp spinel

Để khảo sát quá trình chuyển hóa xảy ra khi nung nhằm tìm nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung thiêu kết tạo chất màu phù hợp. Chúng tôi ghi giản đồ phân tích nhiệt của mẫu đại diện là mẫu Cr_3 . Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Setaram, Khoa Hóa, Đại học Sư phạm Hà Nội với tốc độ nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, nhiệt độ nung cực đại là 1200°C . Kết quả được trình bày ở Hình 3.5.



Hình 3.5. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu Cr_3

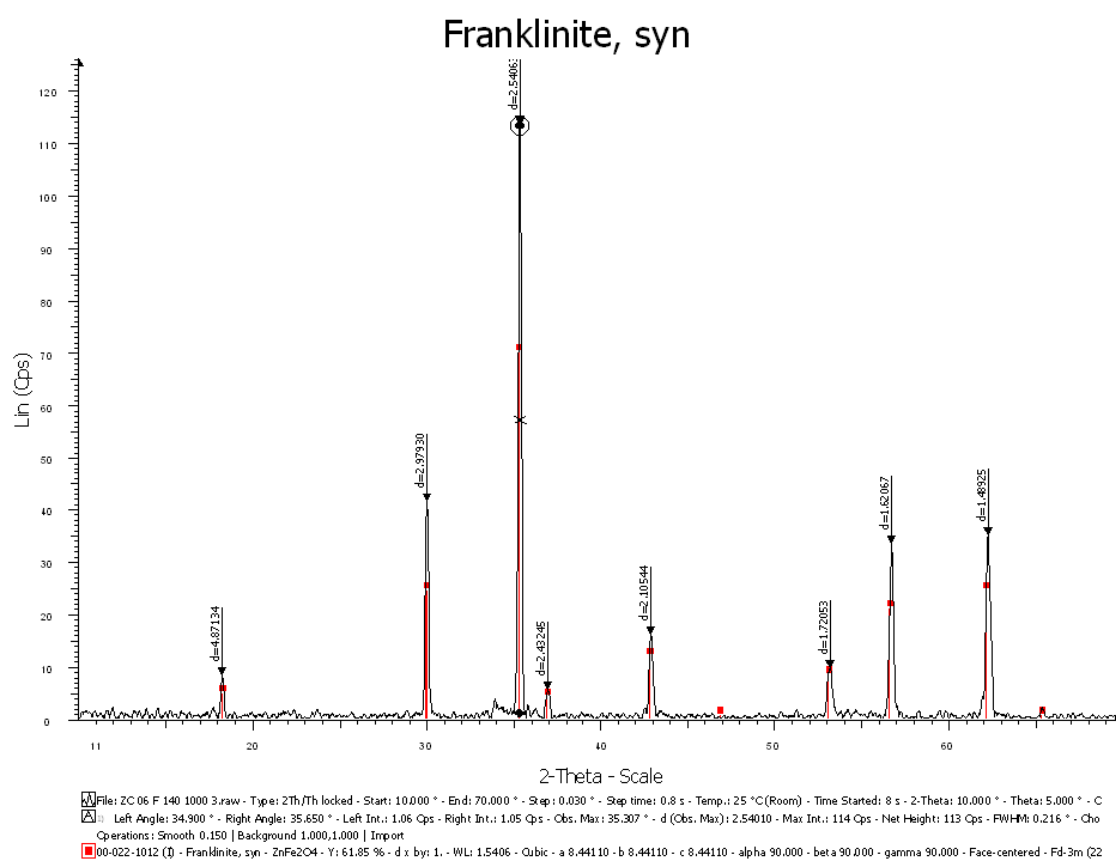
Kết quả phân tích nhiệt chúng tôi thấy giản đồ nhiệt của mẫu Cr_3 có ba hiệu ứng mất khối lượng ở 57°C , 168°C và ở 350°C với tổng % mất khối lượng ở cả ba hiệu ứng là 18,544%. Ta dự đoán đây là sự mất nước kết tinh của $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (vì oxit crôm hút ẩm mạnh). Từ khoảng nhiệt độ 600°C theo DTG không còn sự mất khối lượng nên chúng tôi chọn nhiệt độ nung sơ bộ mẫu bột ở khoảng nhiệt độ 600°C , thời gian lưu khoảng 1 giờ, và nhiệt độ nung thiêu kết là

1000°C hoặc 1200°C với thời gian lưu là 3 giờ. Sản phẩm sau nung được ghi phổ XRD.

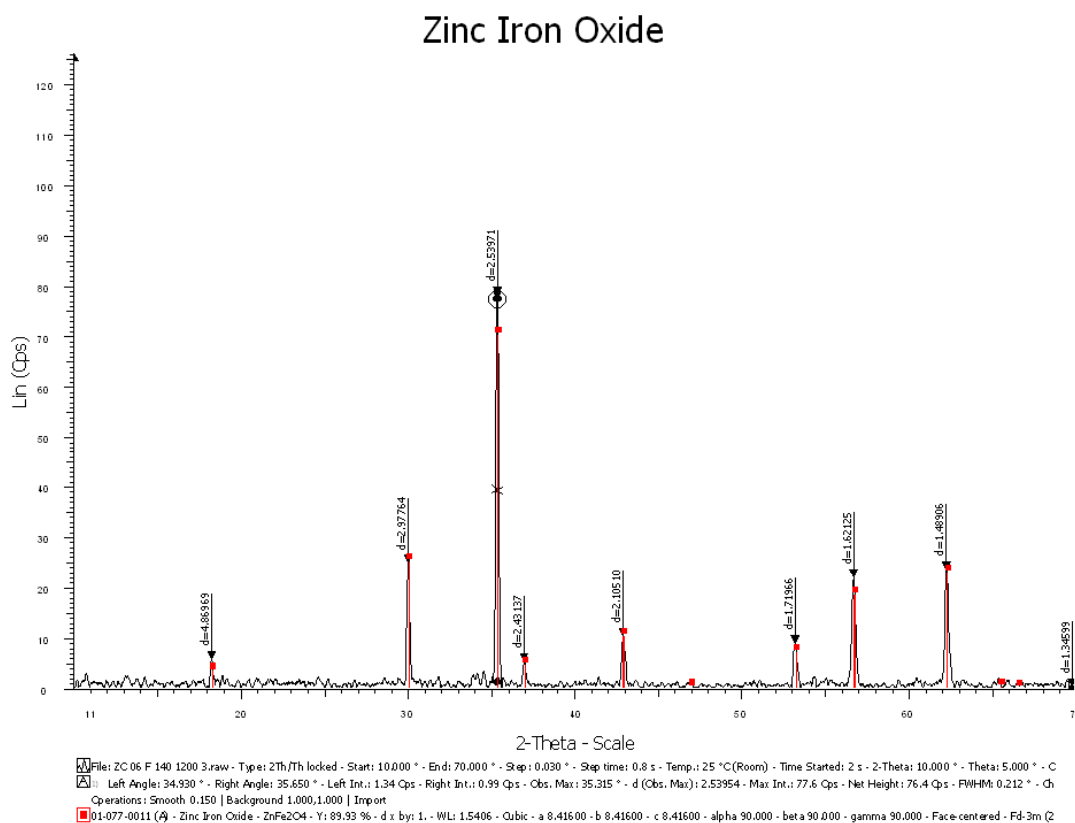
Kí hiệu của các sản phẩm nung như sau:

- Mẫu nung ở 1000°C: ZC06F14O1000_3
- Mẫu nung ở 1200°C: ZC06F14O1200_3

Kết quả XRD được trình bày ở Hình 3.6 và Hình 3.7.



Hình 3.6. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr₃ 1000_3*



Hình 3.7. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr₃ 1200_3*

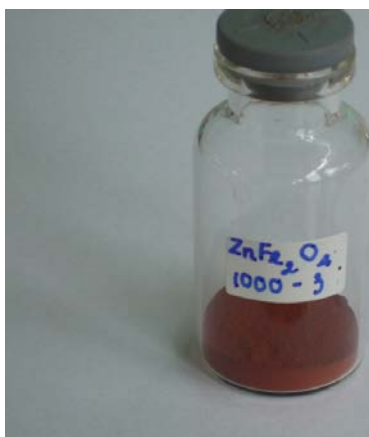
Nhận xét: cả hai mẫu đều là spinel đơn pha, nhưng ở mẫu Cr₃ 1000_3 do mình đưa nguyên tố Cr³⁺ vào thay cho Fe³⁺ nên kích thước tế bào mạng a thay đổi dẫn tới d thay đổi so với pic chuẩn nên pic hơi lệch khỏi vị trí của pic chuẩn. Như vậy, ở 1000°C pha spinel lập phương đã hình thành.

Tương tự trường hợp trên, pic nhiễu xạ của mẫu nung ở 1200°C có cường độ thấp vì việc lưu tinh thể ở nhiệt độ cao làm tinh thể bị quá nhiệt, mức độ hoàn chỉnh giảm.

Trên giản đồ không thấy pic của Cr nghĩa là Cr đã chui vào mạng tinh thể spinel tạo dung dịch rắn.

Kết quả trên phù hợp với kết quả nhận định ban đầu của quá trình tổng hợp spinel. Vì vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ nung bột màu ở 1000°C.

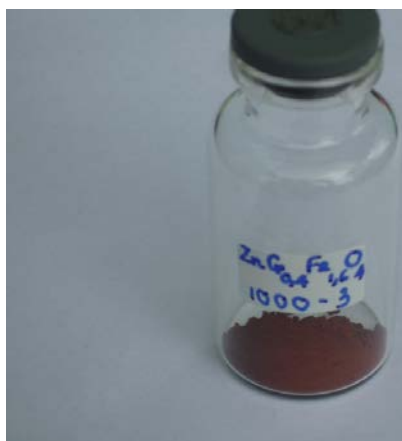
❖ Sản phẩm bột màu nâu:



Mẫu ZnFe₂O₄



Mẫu Cr₁



Mẫu Cr₂



Mẫu Cr₃



Mẫu Cr₄



Mẫu Cr₅

Hình 3.8. Sản phẩm bột màu nâu nung ở 1000°C, lưu 3 giờ

Nhận xét: qua dãy màu tổng hợp được bằng mắt thường chúng tôi nhận thấy từ cường độ màu của các mẫu tăng dần theo thứ tự thay đổi số mol crôm, cường độ màu thay đổi từ màu nâu nhạt đến màu nâu đậm hơn.

III.1.3. Thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4

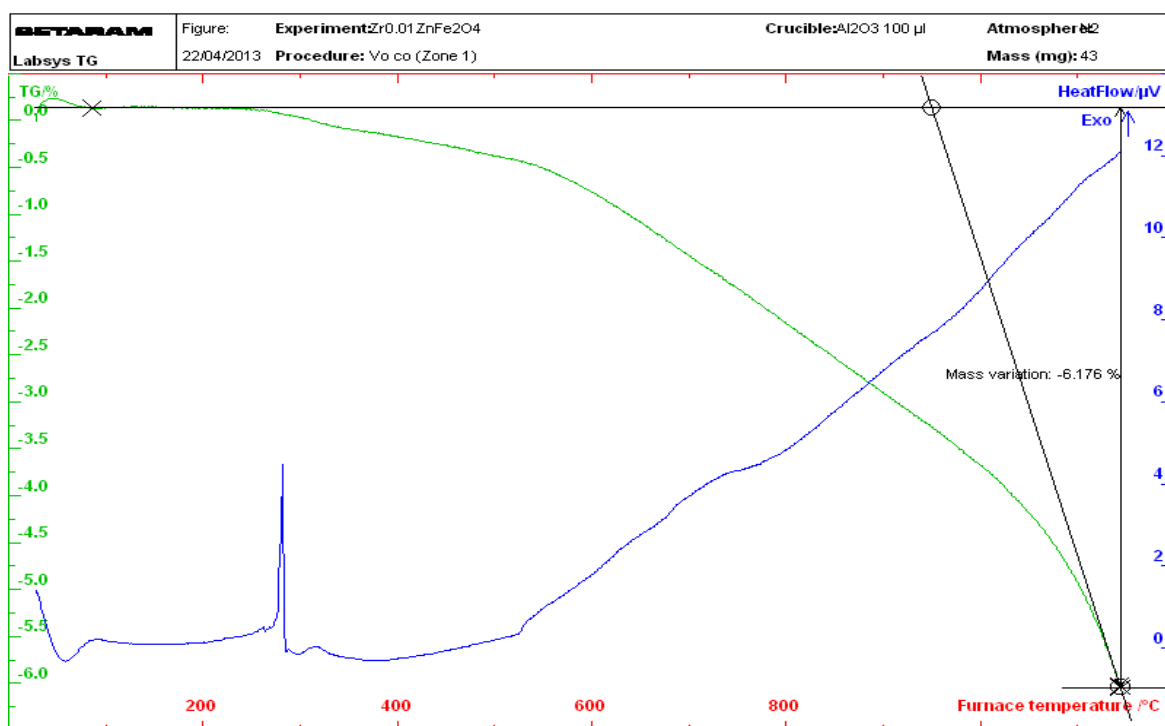
Sau khi tổng hợp được chất nền ZnFe_2O_4 bằng phương pháp gốm truyền thống, chúng tôi tiến hành đưa thêm nguyên tố Zr dưới dạng ZrO_2 vào để khảo sát sự thay đổi màu khi thêm Zr.

Bảng 3.3. Thành phần phối liệu của các mẫu thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4

Kí hiệu mẫu	$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	n_{ZnO}	n_{ZrO_2}	Khối lượng nguyên liệu (g)		
				Fe_2O_3	ZnO	ZrO_2
$\text{Zr}_{0,01}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0,1	0,1	0,001	16	8,1	0,123
$\text{Zr}_{0,1}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0,1	0,1	0,01	16	8,1	1,23

Quy trình tổng hợp tương tự quy trình tổng hợp spinel.

Để khảo sát quá trình chuyển hóa xảy ra khi nung nhằm tìm nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung thiêu kết tạo pha spinel phù hợp. Chúng tôi ghi giản đồ phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Setaram, Viện Kỹ thuật, Bộ Công an, Hà Đông, Hà Nội với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, nhiệt độ nung cực đại là 1200°C . Kết quả được trình bày ở Hình 3.9 và Hình 3.10.



Hình 3.9. Giảm đồ TGA-DSC của mẫu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$



Hình 3.10. Giảm đồ DTG của mẫu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$

Từ kết quả phân tích ở Hình 3.9 và Hình 3.10 chúng tôi nhận thấy: phần trăm mất khối lượng trên giản đồ nhiệt của hỗn hợp nguyên liệu đầu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$ là rất nhỏ. Giản đồ nhiệt của hỗn hợp nguyên liệu đầu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$ có hiệu ứng mất khối lượng ở $100^\circ C$ với % mất khối lượng của hiệu ứng là 6,176%. Ta dự đoán đây là hiệu ứng của sự mất nước.

Trên $100^\circ C$ thì không còn hiệu ứng mất khối lượng nào và mẫu ổn định, chọn nhiệt độ nung sơ bộ ở $600^\circ C$, thời gian lưu là 1 giờ và nung thiêu kết ở $1000^\circ C$ và thời gian lưu là 3 giờ.

❖ Sản phẩm bột màu nâu:



Mẫu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$

Mẫu $Zr_{0,1}ZnFe_2O_4$

Hình 3.11. Sản phẩm bột màu nâu thu được khi thêm Zr vào hệ spinel $ZnFe_2O_4$

III.2. Đánh giá khả năng phát màu của sản phẩm

III.2.1. Tổng hợp chất màu nâu bằng cách thay thế Cr^{3+} cho Fe^{3+}

Để đánh giá khả năng sử dụng của chất màu tổng hợp được, chúng tôi tiến hành nhuộm men bằng phương pháp thủ công. Chúng tôi sử dụng men trong, dạng lỏng ở cửa hàng Bát Tràng (Bát Tràng Moment, 53/104 Trần Khánh Dư, Phường Tân Định, Quận 1, Tp Hồ Chí Minh).

Xương gốm được làm từ đất sét ở cửa hàng Bát Tràng. Đất sét mua về được nhào kỹ rồi nặn thành khối vuông nhỏ, sau đó nung sơ bộ ở 800°C trong 1 giờ.

Tiến hành tráng men bằng cách quét màu bằng cọ, màu trang trí là màu trong men.

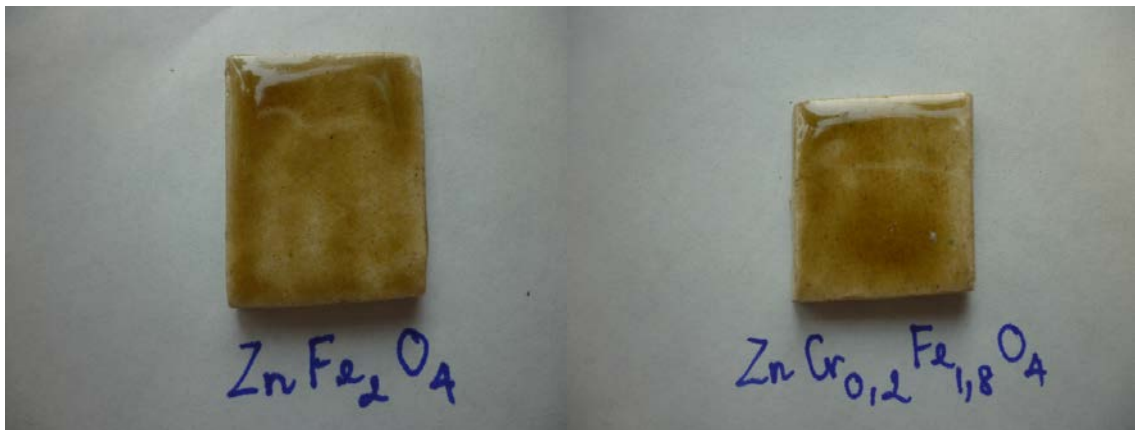
Xương gốm được nung với men trong (không pha màu) để làm cơ sở so sánh



Hình 3.12. Men trong

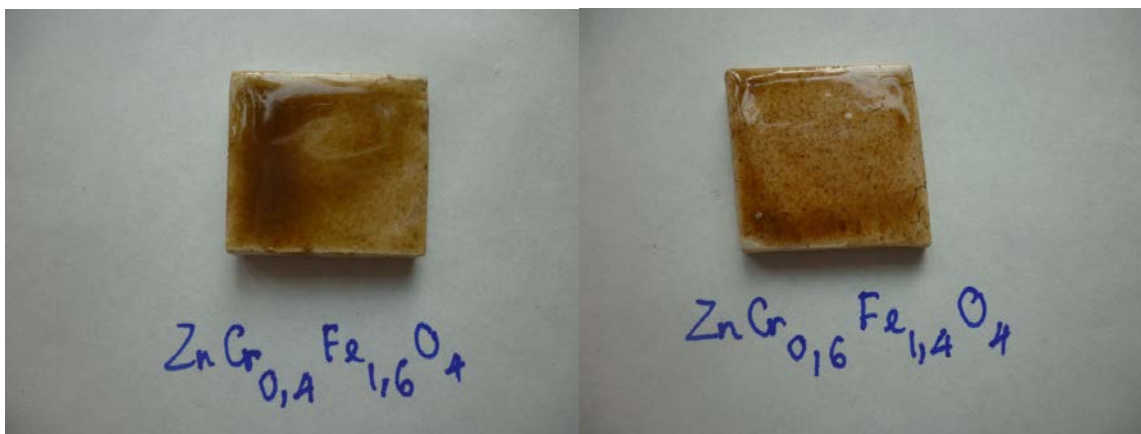
Sản phẩm sau nung có bề mặt nhẵn bóng, đồng đều.

Chúng tôi tiến hành lấy 0,25 g chất màu + 5 ml men (Bát Tràng). Tráng men màu lên nền đất sét, nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, ở lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa Tp Hồ Chí Minh. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.13.



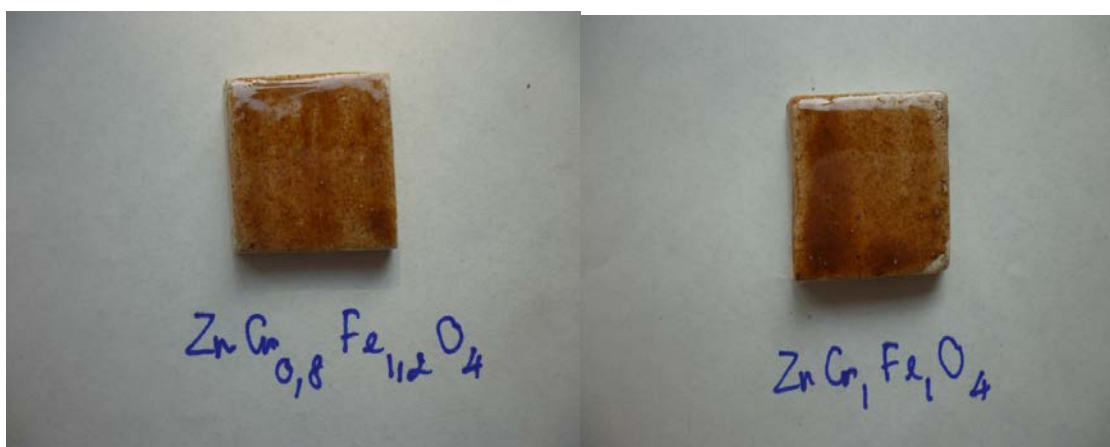
Mẫu $ZnFe_2O_4$

Mẫu Cr_1



Mẫu Cr_2

Mẫu Cr_3



Mẫu Cr_4

Mẫu Cr_5

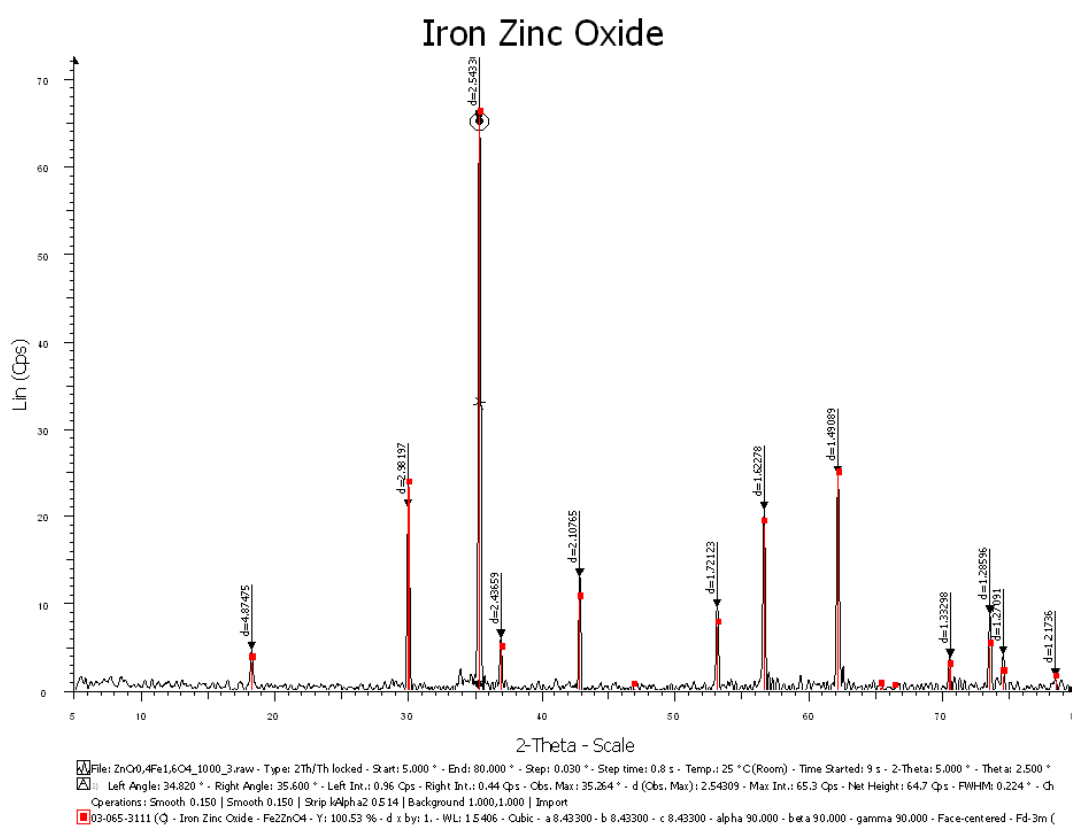
Hình 3.13. Bề mặt men của hỗn hợp men màu: 0,25 g màu + 5 ml men

Nhận xét:

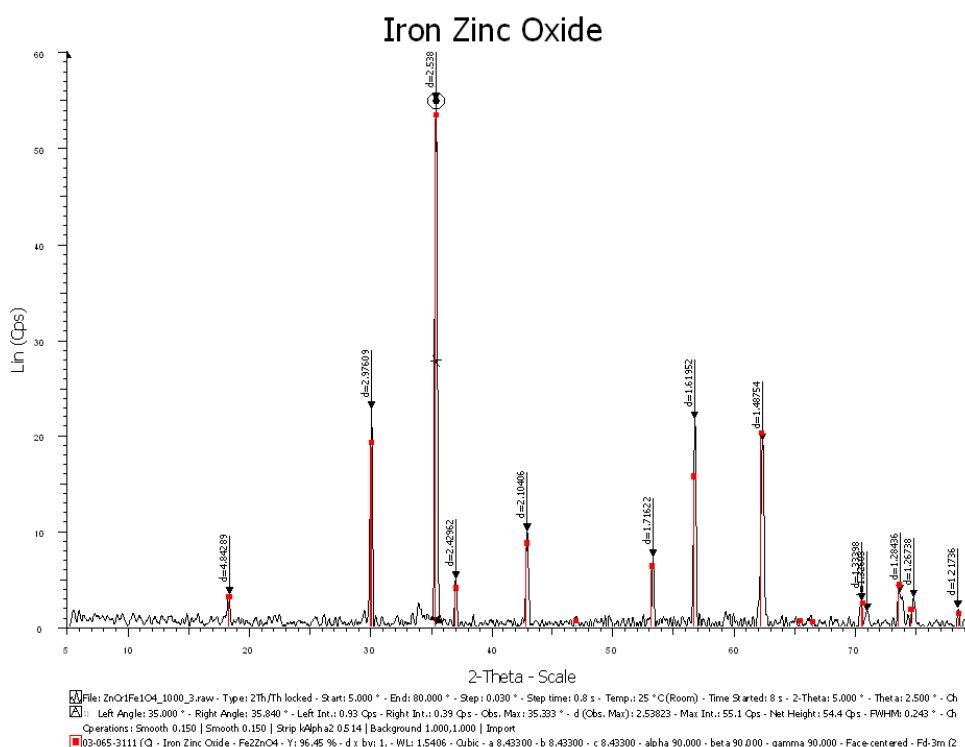
Màu trên viên gạch nhạt và phân tán chưa đều do lượng màu quá ít và men sử dụng có thể hòa tan chưa tốt màu. Bề mặt men tương đối bóng nhẵn.

So sánh các dãy màu thu được ở trên, ta chọn được hai mẫu đẹp nhất trong dãy là $\text{ZnCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, $\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ để ghi XRD mẫu bột.

Kết quả được trình bày ở Hình 3.14 và Hình 3.15.



Hình 3.14. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{ZnCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$*



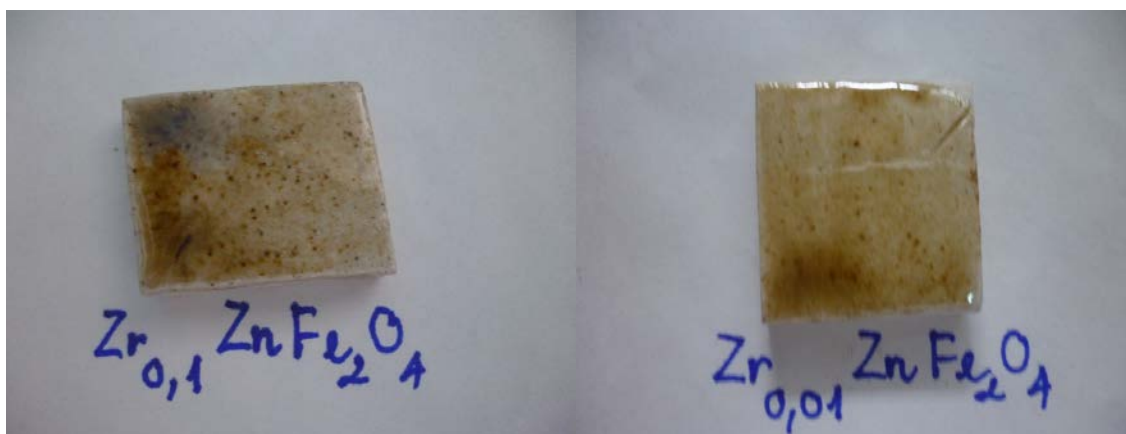
Hình 3.15. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$*

Nhận xét:

Thành phần pha tinh thể của các mẫu bột đều chủ yếu là spinel đơn pha. Trên giản đồ không thấy xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của các pha có chứa crôm. Điều đó chứng tỏ có thể lượng crôm bổ sung vào nguyên liệu ban đầu đã đi vào mạng lưới tinh thể spinel. Như vậy, khi crôm thay thế cho sắt đi vào bên trong mạng lưới của spinel hoàn toàn thì chất màu sẽ có màu sắc ổn định, có độ bền nhiệt cao và bền với các tác nhân hóa học.

III.2.2. Thêm Zr vào hệ spinel ZnFe_2O_4

Chúng tôi tiến hành lấy 0,25 g chất màu + 5 ml men (Bát Tràng). Tráng men màu lên nền đất sét, nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, ở lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa Tp Hồ Chí Minh. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.16.



Mẫu $Zr_{0,1}ZnFe_2O_4$

Mẫu $Zr_{0,01}ZnFe_2O_4$

Hình 3.16. Bề mặt men của hỗn hợp men màu: 0,25 g màu + 5 ml men

Nhận xét:

Các mẫu nung màu nhạt, men chảy, bề mặt bóng nhưng màu phân tán chưa đều, còn nhiều hạt li ti trên bề mặt. Khi thêm nguyên tố Zr vào thì màu sắc không được cải thiện

Theo kết quả thu được ở trên ta thấy khi cho thêm 1% hay 10% ZrO_2 thì màu sắc giữa hai tỷ lệ trên không khác nhau nhiều nên chọn tỷ lệ 1% dùng để khảo sát tiếp.

Kết luận

Sau khi tráng màu tất cả các mẫu cùng với kết quả phân tích nhiệt và nhiễu xạ tia X ta chọn được ba mẫu để tiếp tục khảo sát gồm:

Bảng 3.4. Kí hiệu các mẫu được chọn

Kí hiệu mẫu	Công thức
M_1	$ZnCr_{0,4}Fe_{1,6}O_4-1000^{\circ}C, 3h$
M_2	$ZnCr_{1,0}Fe_{1,0}O_4-1000^{\circ}C, 3h$
M_3	$Zr_{0,01}ZnFe_2O_4-1000^{\circ}C, 3h$

III.2.3. Khảo sát ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu

Để khảo sát sự ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu, chúng tôi tiến hành khảo sát đưa màu vào men với 0,5 g màu trong 2 ml, 5 ml men và 1 g màu trong 2 ml, 5 ml men. Tất cả các mẫu sau khi tráng được nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.17.

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,5 g màu + 2 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,5 g màu + 5 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 1,0 g màu + 2 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 1,0 g màu + 5 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình 3.17. Bề mặt men của hỗn hợp men màu ở các tỷ lệ men/màu khác nhau

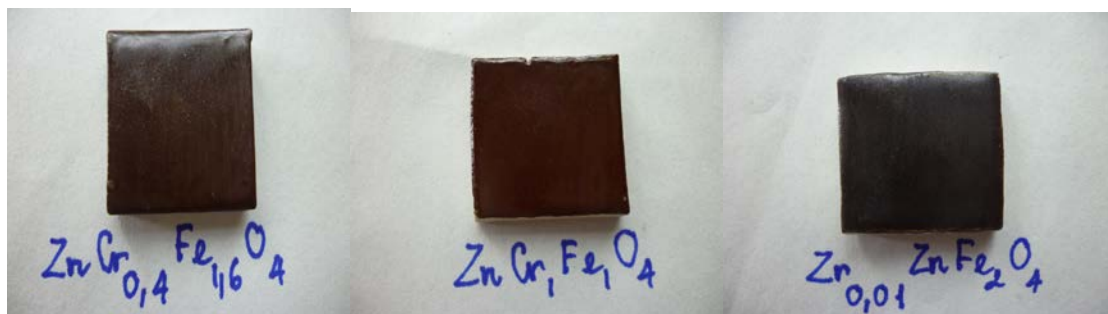
Nhận xét: nhìn chung tất cả các mẫu đều có màu nâu, màu sắc phân tán tương đối đều, màu sắc đậm, men chảy nhưng bề mặt chưa được bóng. Ở các tỷ lệ khác nhau cho cường độ màu đậm nhạt khác nhau. Mẫu khi cho thêm nguyên tố Zr vào thì màu sắc không được đẹp bằng các mẫu thay thế Fe³⁺ bằng Cr³⁺.

III.2.4. Khảo sát ảnh hưởng chất phụ gia đến khả năng phát màu

Để khảo sát sự ảnh hưởng chất phụ gia đến khả năng phát màu, chúng tôi hòa tan 0,05 g CMC và 0,05 g STPP vào 50 ml men. Sau đó tiến hành đưa màu vào men với 0,5 g màu trong 2 ml, 5 ml men và 1g màu trong 2 ml, 5ml men. Tất cả các mẫu sau khi tráng được nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt

10°C/phút, trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.18.

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,5 g + 2 ml men

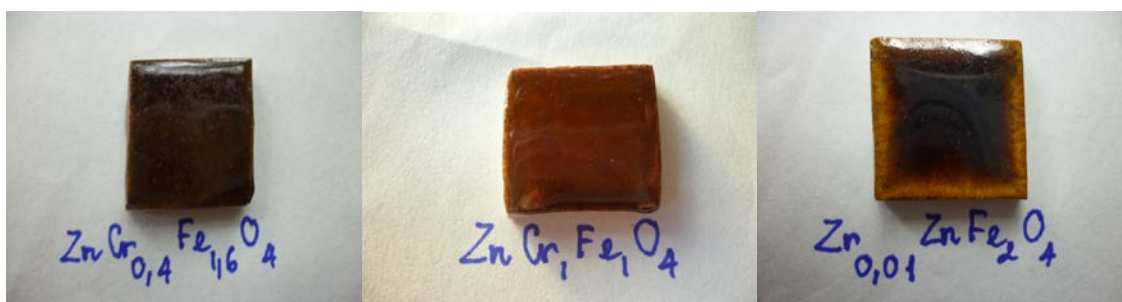


Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,5 g + 5 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 1,0 g + 2 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 1,0 g + 5 ml men



Mẫu M₁

Mẫu M₂

Mẫu M₃

Hình 3.18. Bề mặt men của hỗn hợp men màu ở các tỷ lệ men/màu khác nhau có sử dụng thêm chất phụ gia

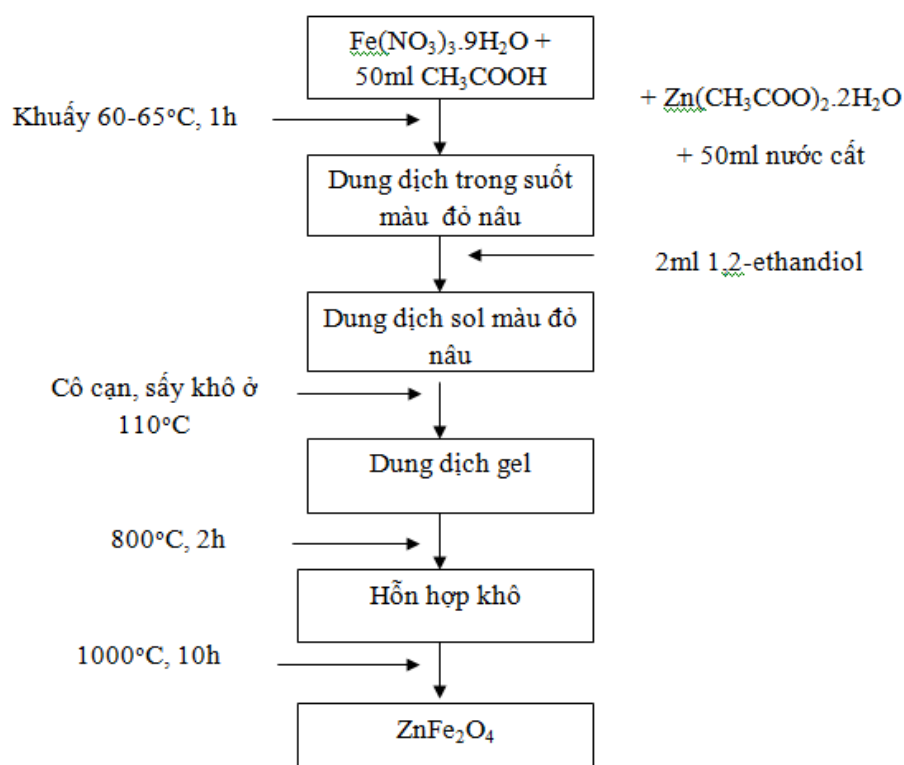
Nhận xét:

Khi cho thêm chất phụ gia vào thì màu sắc của sản phẩm không thay đổi nhiều so với các mẫu ở cùng tỷ lệ mà không sử dụng chất phụ gia. Tuy nhiên, độ bóng của sản phẩm được cải thiện hơn nhiều.

III.3. Tổng hợp chất nền spinel bằng phương pháp sol – gel

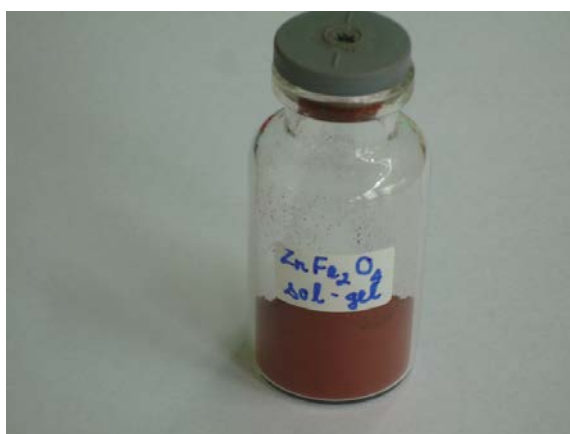
III.3.1. Tổng hợp chất nền spinel

Quy trình tổng hợp



Hình 3.19. Quy trình tổng hợp ZnFe_2O_4 bằng phương pháp sol – gel

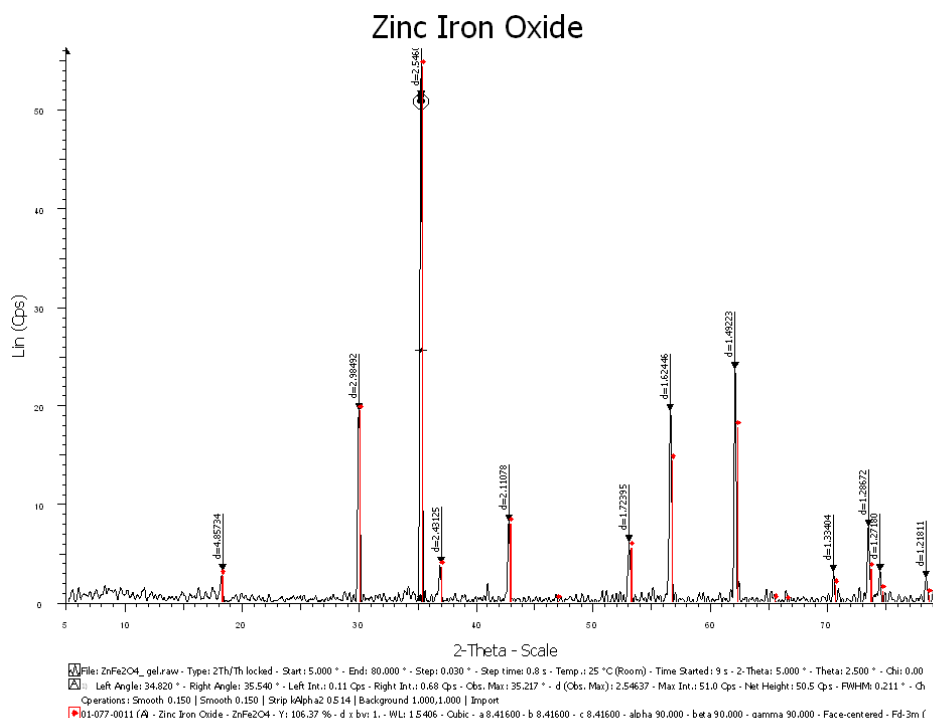
❖ Sản phẩm bột màu nâu:



Hình 3.20. Sản phẩm ZnFe_2O_4 (sol-gel)

Chúng tôi tiến hành ghi giản đồ phân tích nhiễu xạ tia X mẫu bột màu ZnFe_2O_4 ở trên để xác định thành phần pha. Mẫu được ghi ở máy XRD D8

Advance, Viện Khoa học và Công nghệ, Số 1, Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh. Kết quả được trình bày ở Hình 3.21.



Hình 3.21. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.*

Nhận xét: từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X ở Hình 3.21 chúng tôi nhận thấy: mẫu chỉ chứa pic đặc trưng của tinh thể lập phương spinel, cường độ pic nhiễu xạ cao. Như vậy ở 1000°C pha spinel lập phương đã hình thành.

III.3.2. Đánh giá khả năng phát màu của sản phẩm sol – gel

III.3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng phát màu

Để khảo sát sự ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng phát màu, chúng tôi tiến hành khảo sát đưa màu vào men với 0,25 g; 0,5 g và 1,0 g màu trong 2 ml men. Tất cả các mẫu sau khi tráng men được nung ở 1000°C , trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong lò nung Wise Therm, phòng thí nghiệm Hóa Lý,

Trường Đại học Sư phạm và 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút, trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.22.

Mẫu ZnFe_2O_4 -1000°C

Mẫu ZnFe_2O_4 -1200°C

Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,25 g + 2 ml men



Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 0,5 g + 2 ml men



Hình ảnh bề mặt men của hỗn hợp men màu 1,0 g + 2 ml men



Hình 3.22. Bề mặt men của các mẫu ZnFe_2O_4 (sol-gel) ở các nhiệt độ và khối lượng men /màu khác nhau

Nhận xét: từ các sản phẩm tráng men ở Hình 3.22 chúng tôi nhận thấy ở nhiệt độ 1000°C men vẫn chưa chảy, trên bề mặt vẫn còn lớp men màu, màu chưa phân tán được trên bề mặt. Khi nung ở 1200°C thì men chảy, màu đã phân tán nhưng chưa đều, bề mặt chưa được bóng nhẵn. Vậy ta chọn nhiệt độ nung sản phẩm tráng men ở 1200°C

III.3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu của sản phẩm sol-gel

Để khảo sát sự ảnh hưởng lượng men, màu đến khả năng phát màu, chúng tôi tiến hành khảo sát đưa màu vào men với 0,25 g màu trong 2 ml, 5 ml men; 0,5 g màu trong 2 ml, 5 ml men và 1 g màu trong 2 ml, 5 ml men. Tất cả các mẫu sau khi tráng được nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Sản phẩm thu được trình bày ở Hình 3.23.



Mẫu 0,25 g màu + 2 ml men

Mẫu 0,25 g màu + 5 ml men



Mẫu 0,5 g màu + 2 ml men

Mẫu 0,5 g màu + 5 ml men



Mẫu 1,0 g màu + 2 ml men

Mẫu 1,0 g màu + 5 ml men

Hình 3.23. Bề mặt men mẫu $ZnFe_2O_4$ (sol-gel) ở các tỷ lệ men/màu khác nhau

Nhận xét: ở các tỷ lệ men, màu khác nhau thì cho cường độ màu đậm nhạt khác nhau. Màu phân tán chưa đều, bề mặt không được bóng, tỷ lệ 0,5 g màu/ 2 ml men thì mẫu đẹp hơn so với các tỷ lệ khác.

III.3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng chất phụ gia (CMC, STPP) đến khả năng phát màu của sản phẩm sol-gel

Để khảo sát sự ảnh hưởng chất phụ gia đến khả năng phát màu, chúng tôi tiến hành hòa tan 0,05 g CMC và 0,05 g STPP vào 50 ml men. Sau đó đưa màu vào men với 0,25 g màu trong 2 ml, 5 ml men; 0,5 g màu trong 2 ml, 5 ml men và 1 g màu trong 2 ml, 5 ml men. Tất cả các mẫu sau khi tráng được nung ở 1200°C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút , trong lò nung Bộ môn Công nghệ Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa. Sản phẩm được trình bày ở Hình 3.24.



Mẫu 0,25 g màu + 2 ml men

Mẫu 0,25 g màu + 5 ml men



Mẫu 0,5 g màu + 2 ml men

Mẫu 0,5 g màu + 5 ml men



Mẫu 1,0 g màu + 2 ml men

Mẫu 1,0 g màu + 25ml men

Hình 3.24. Bề mặt men của mẫu ZnFe_2O_4 (sol-gel) ở các tỷ lệ men/màu khác nhau có sử dụng thêm chất phụ gia

Nhận xét:

Khi sử dụng chất phụ gia CMC và STPP thì mẫu bóng hơn so với khi không dùng, nhưng một số mẫu màu bị tập trung chính giữa viên gạch có thể lúc quét màu kỹ thuật bị sai.

CHƯƠNG IV: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

IV.1. Kết luận

Sau quá trình nghiên cứu, khảo sát tổng hợp chất màu nâu cho gốm sứ trên nền tinh thể spinel chúng tôi đã thu được những kết quả như sau:

- Đã tổng hợp được pha nền tinh thể spinel ZnFe_2O_4 bằng hai phương pháp: phương pháp gốm truyền thống và phương pháp sol – gel.
- Đã tổng hợp được chất màu nâu bằng cách thay thế đồng hình nguyên tố Fe^{3+} bằng nguyên tố Cr^{3+} ở những tỷ lệ khác nhau ở nhiệt độ 1000°C , trong thời gian 3 giờ.
- Đã khảo sát sự khác biệt về cường độ màu khi thêm nguyên tố Zr vào hệ spinel.
- Khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phát màu như lượng men, màu và tác dụng của chất phụ gia trong gốm sứ.
- Chất màu thu được đạt các yêu cầu của chất màu gốm sứ như: bền màu, bền nhiệt, màu sắc tươi sáng, bề mặt bóng, nhận ở hai mẫu $\text{ZnCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, $\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ với tỷ lệ men/màu là 0,5 g màu + 5 ml men hay 1,0 g màu + 2 ml men nung ở 1200°C .

IV.2. Kiến nghị

Do còn nhiều hạn chế về thời gian cũng như điều kiện thực hiện khóa luận nên bước đầu chúng tôi chỉ khảo sát một số yếu tố mà chưa thể nghiên cứu, khảo sát hết tất cả yếu tố ảnh hưởng trong quá trình tổng hợp chất màu nâu trên nền

tinh thể spinel ZnFe_2O_4 . Vì vậy, chúng tôi xin kiến nghị một số hướng nghiên cứu tiếp theo như:

- Nghiên cứu tổng hợp spinel ZnFe_2O_4 bằng các phương pháp khác như: phương pháp đồng kết tủa, phương pháp khuếch tán rắn lỏng... nhằm có thể làm giảm nhiệt độ nung cũng như cấp hạt chất màu...
- Nghiên cứu tổng hợp chất màu nâu trên các nền tinh thể khác ngoài spinel như mullite.
- Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đánh giá khả năng phát màu như: thay đổi nhiều tỷ lệ men, màu khác nhau, nhiệt độ nung ở 1100°C , 1200°C , 1300°C và thời gian lưu 1 giờ, 3 giờ.
- Ngoài nguyên tố Zr được thêm vào hệ spinel, khảo sát thêm một số nguyên tố khác như: Ni, Al, Mn... để khảo sát sự thay đổi cường độ chất màu nâu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Hồ Viết Quý (1999), *Phức chất trong hóa học*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

[2] Hoàng Nhâm (2001), *Hóa học vô cơ*, Tập 3, NXB Giáo dục, Hà Nội.

[3] Hoàng Nhật Hưng (2009), *Luận văn thạc sĩ “Nghiên cứu chất màu trên nền mạng tinh thể spinel”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Huế.

[4] Đặng Phương Thảo (2012), *Luận văn tốt nghiệp “Tổng hợp một số chất màu trên nền tinh thể spinel và mullite”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.

[5] Lê Văn Thanh, Nguyễn Minh Phương (2004), *Công nghệ sản xuất chất màu gốm sứ*, NXB Xây dựng, Hà Nội.

[6] Nguyễn Đức Vận (2003), *Hóa học vô cơ*, Tập 2, Các kim loại điển hình, NXB Khoa học và kỹ thuật.

[7] Nguyễn Văn Dũng (2005), *Giáo trình công nghệ sản xuất gốm sứ*, Khoa Hóa kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh.

[8] Phan Thị Hoàng Oanh (2010-2011), *Bài giảng “Vật liệu vô cơ”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.

[9] Phan Thị Hoàng Oanh (2011), *Bài giảng chuyên đề “Phân tích cấu trúc Vật liệu vô cơ”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.

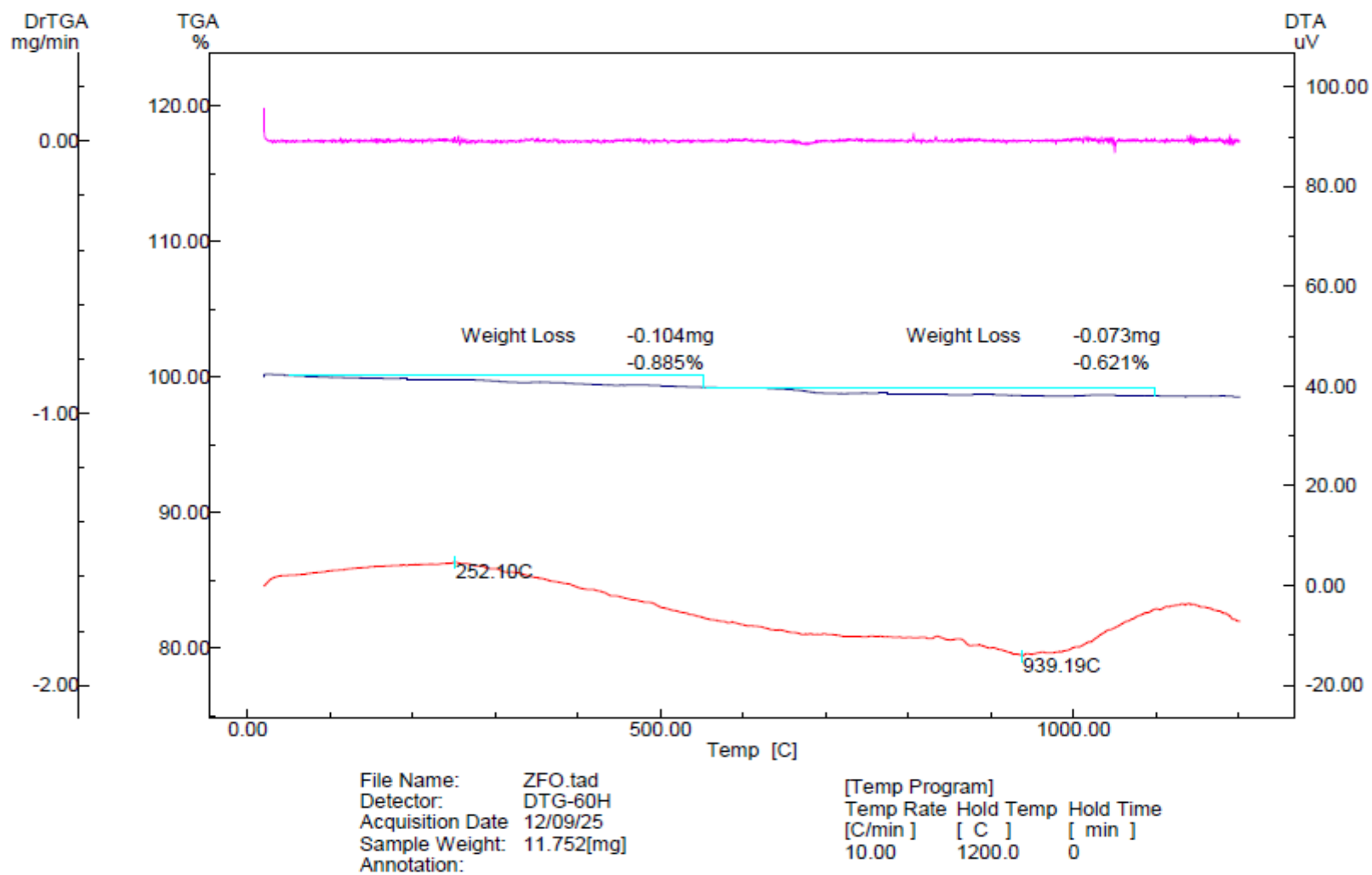
[10] Phan Văn Tường (2007), *Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

[11] Nguyễn Trương Phong (2012), Luận văn tốt nghiệp “Nghiên cứu sản xuất pigment $\text{NiFe}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$ ở nhiệt độ thấp”, Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh.

[12] www.cacphuongphapphantichnhiệt.com.vn.

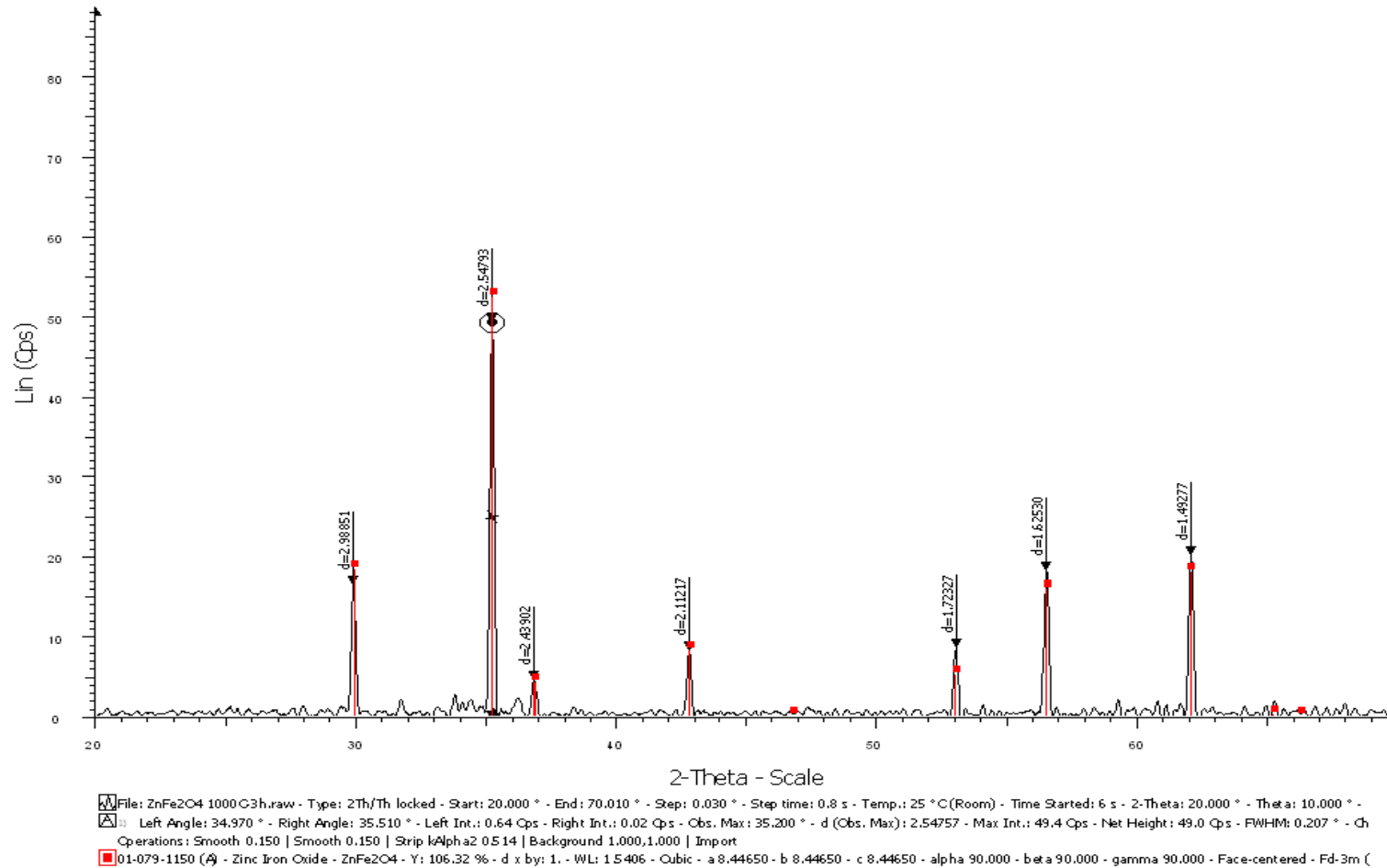
[13] www.gomsu.com.

[14] www.mengom.com.vn.



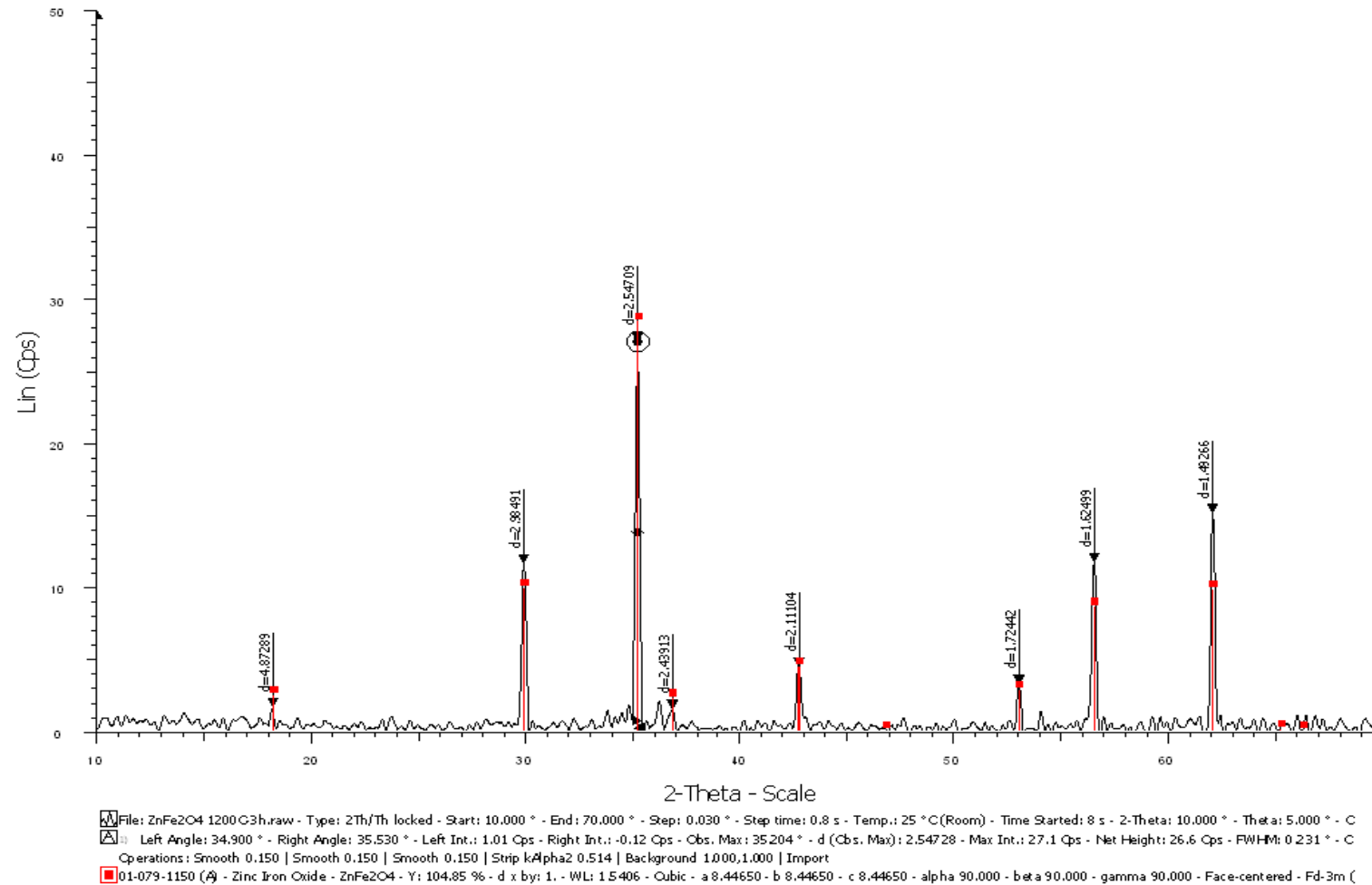
Phụ lục 1: Giải đồ DTG-DSC của mẫu spinel ZnFe_2O_4

Zinc Iron Oxide

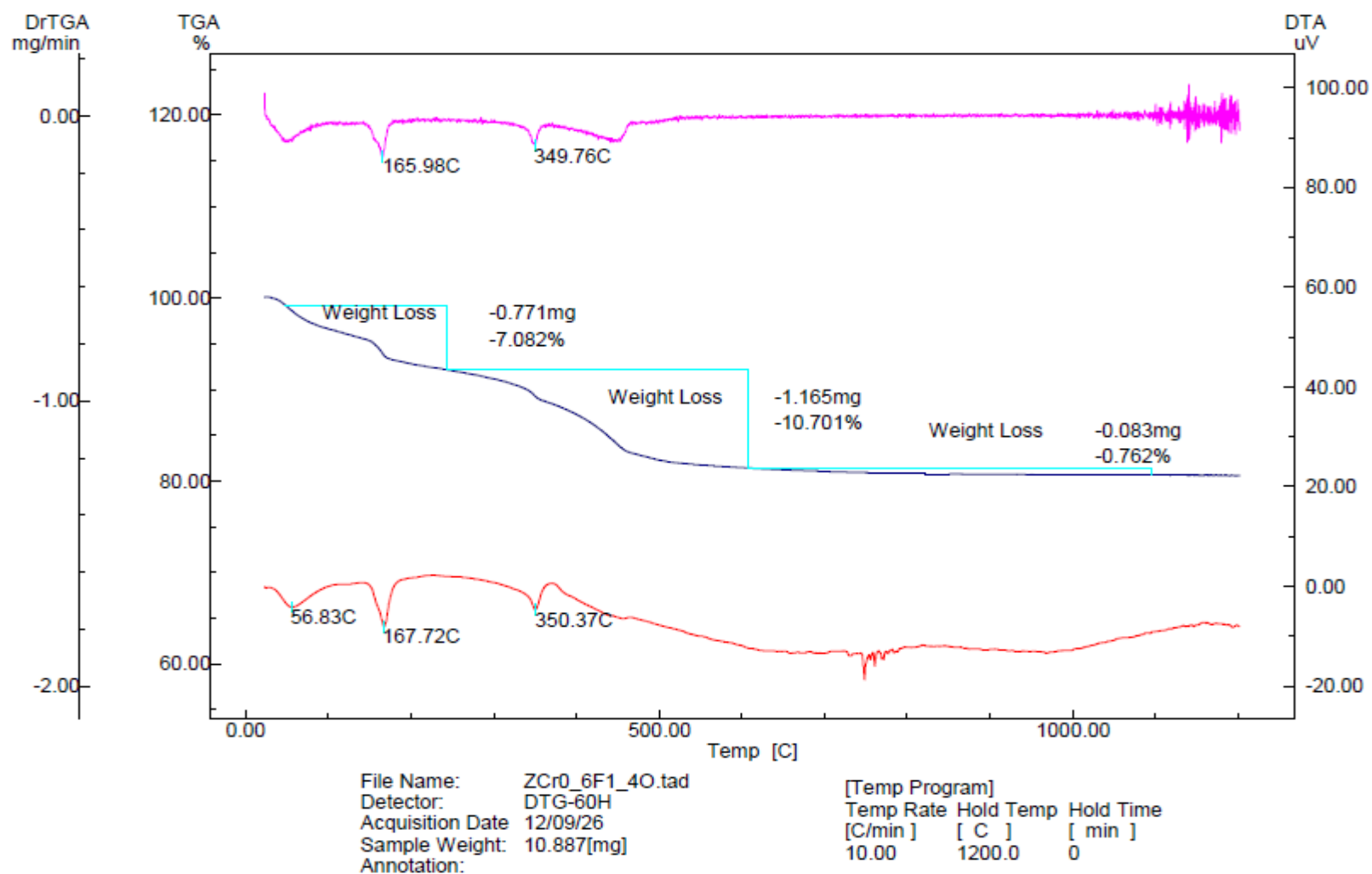


Phụ lục 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe₂O₄ 1000_3

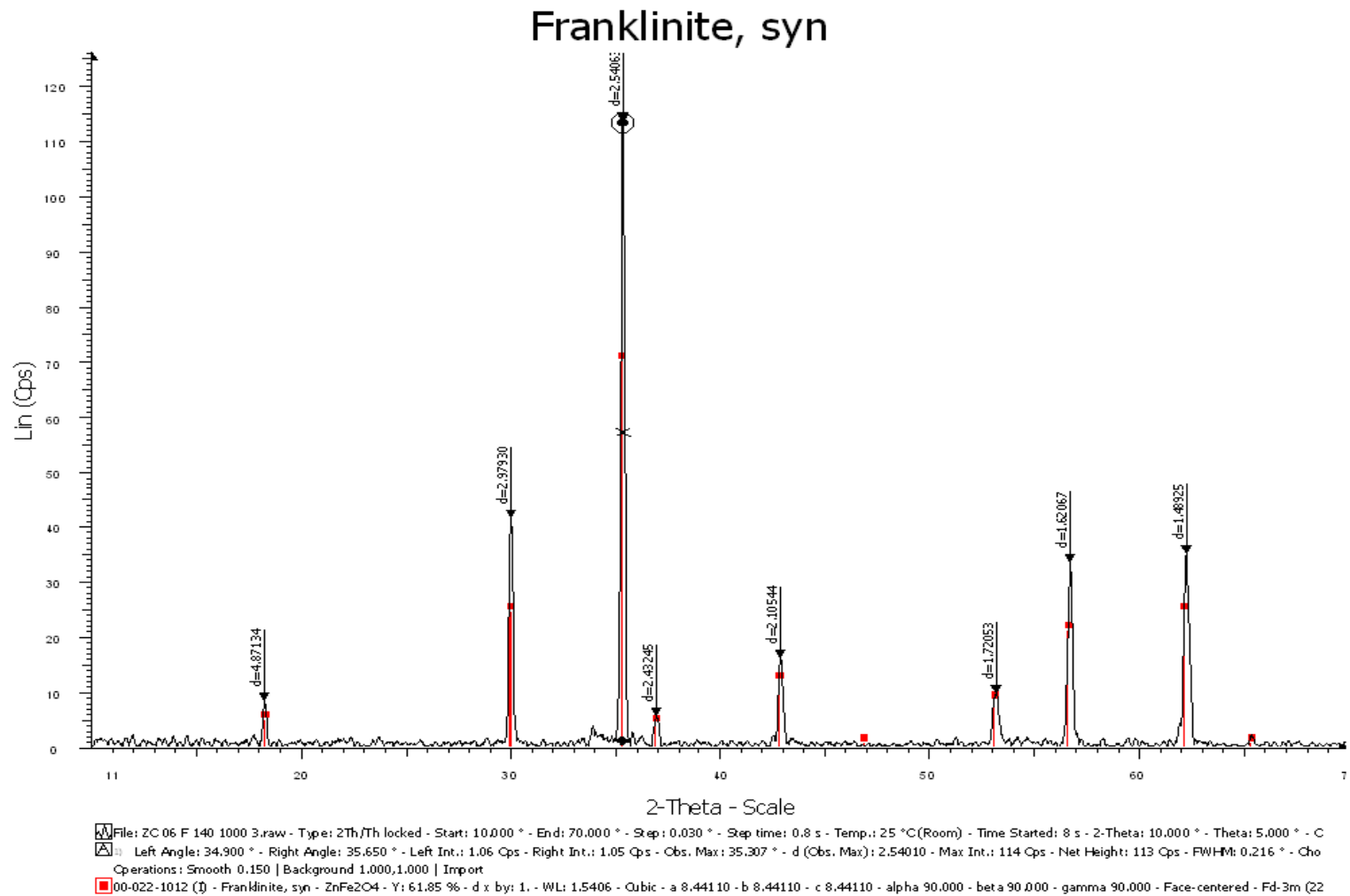
Zinc Iron Oxide



Phụ lục 3: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu spinel ZnFe₂O₄ 1200_3

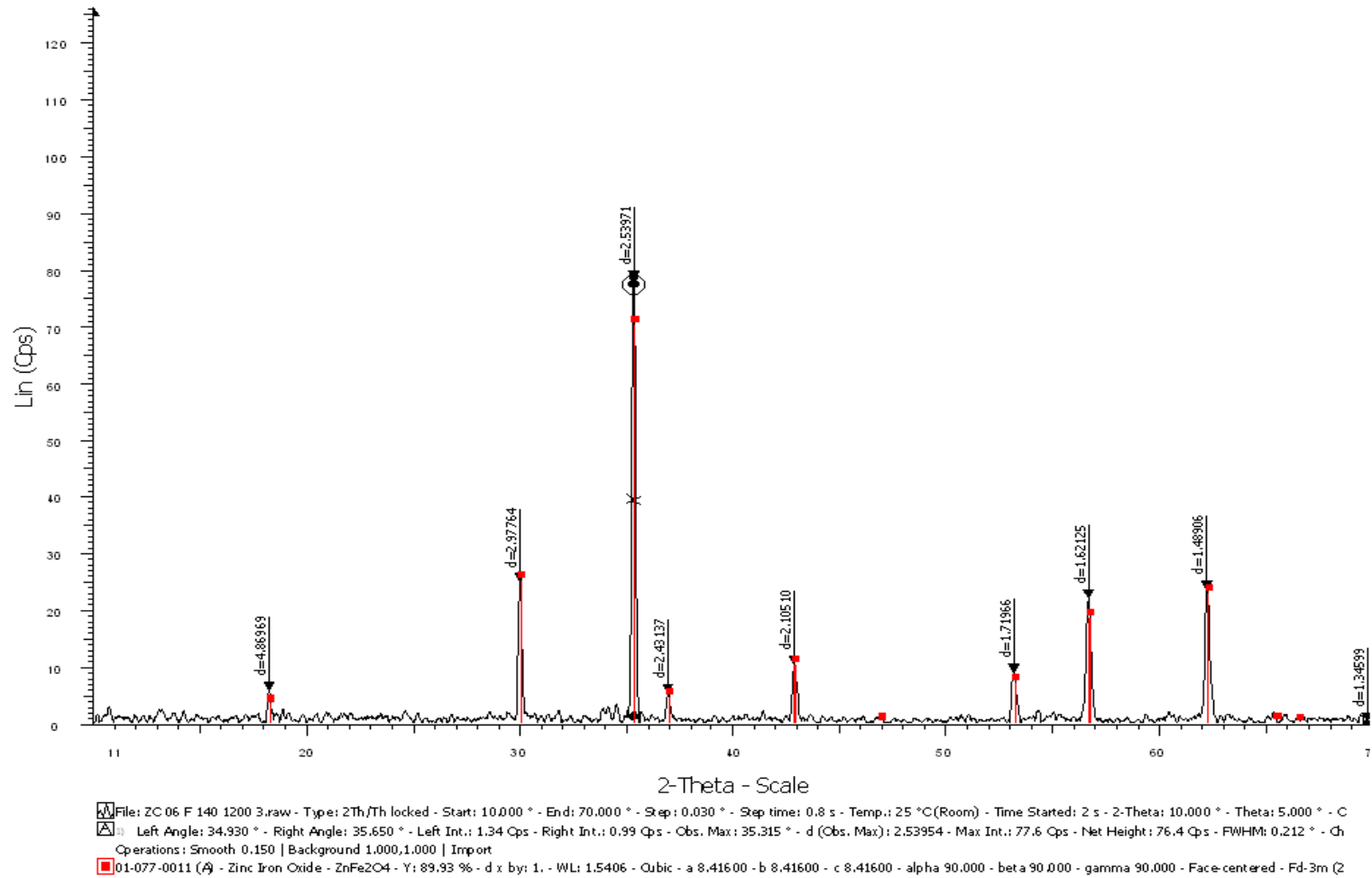


Phụ lục 4: Giải đồ DTG-DSC của mẫu Cr_3

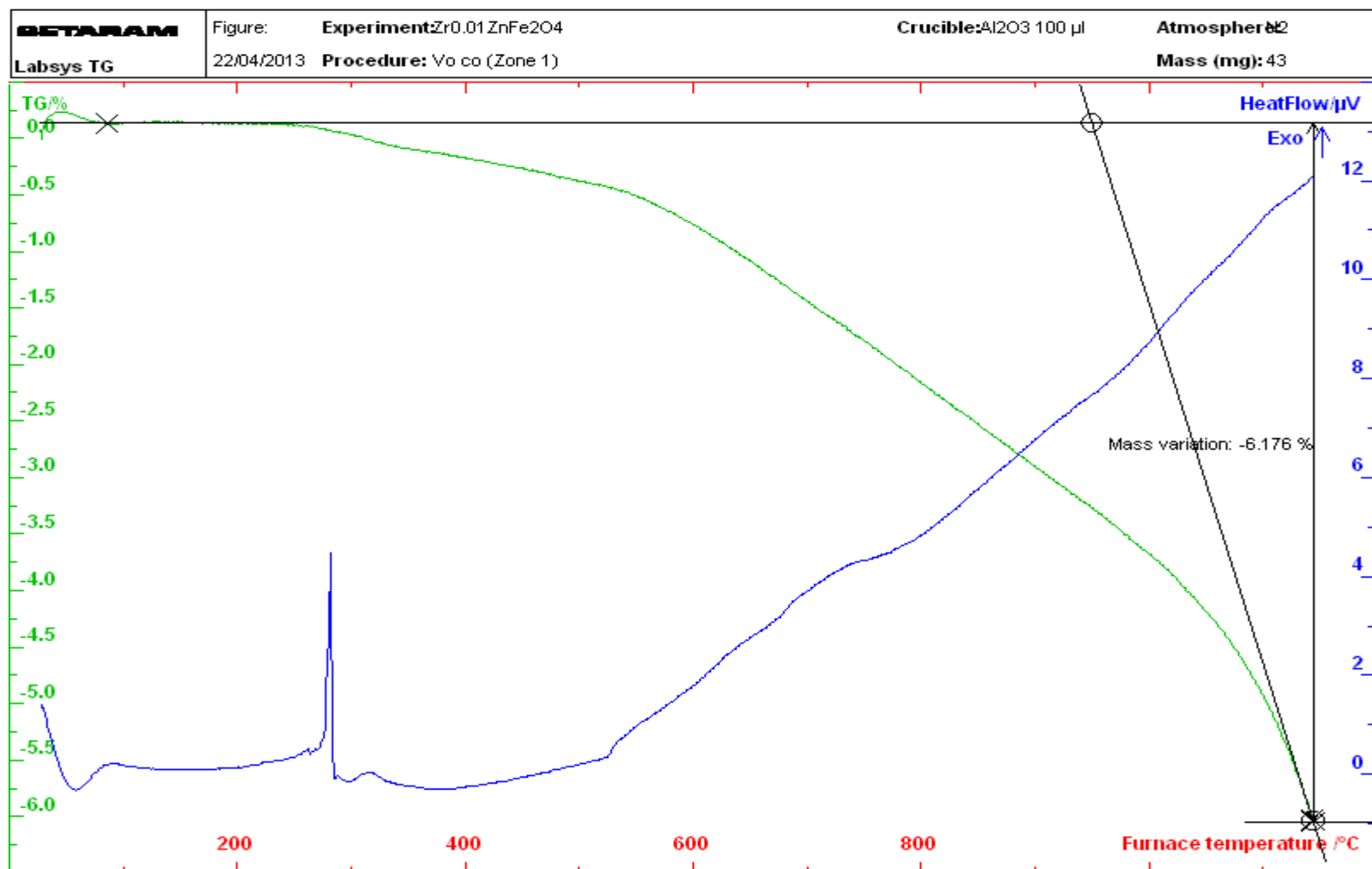


Phụ lục 5: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr₃ 1000_3

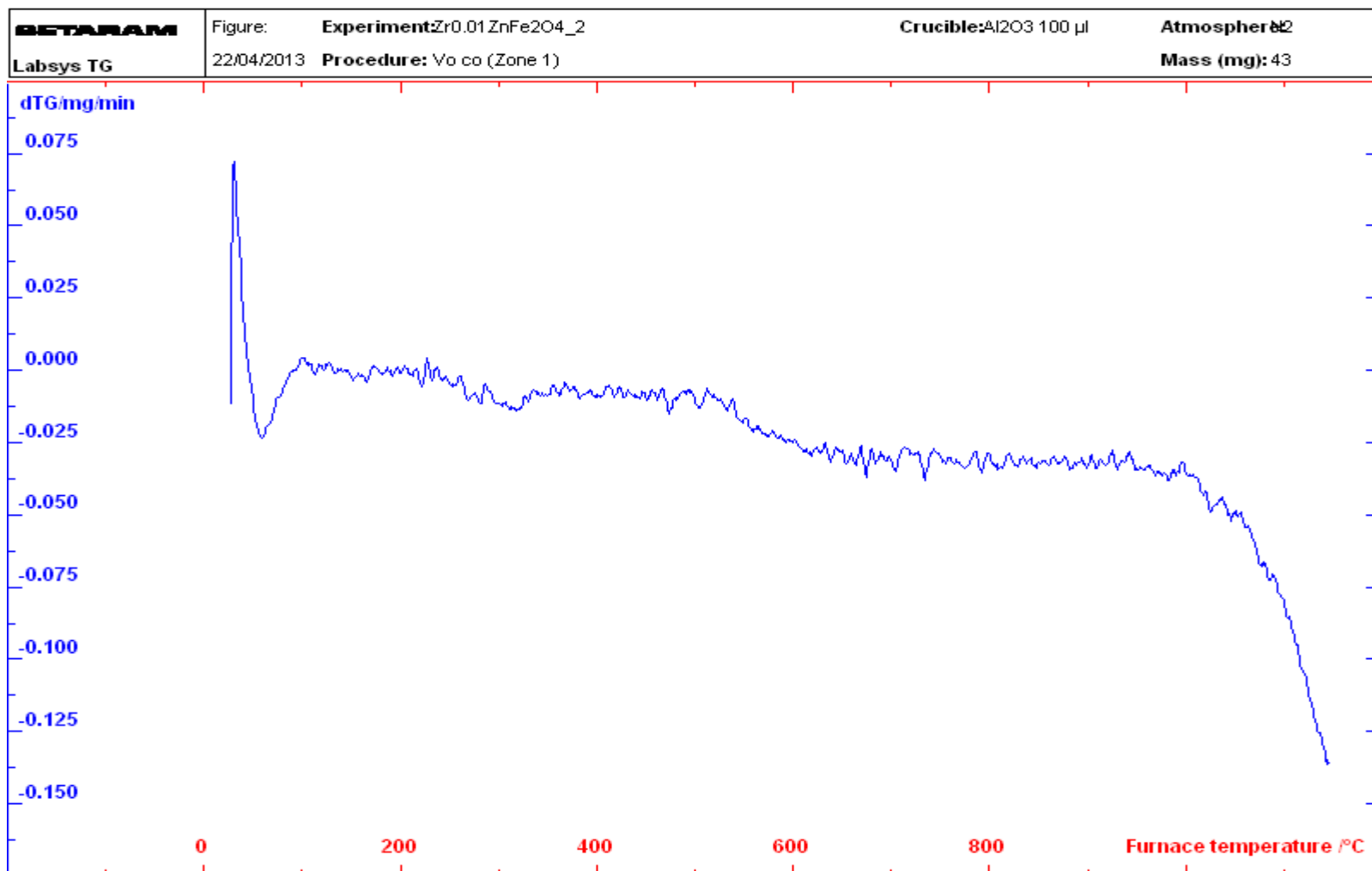
Zinc Iron Oxide



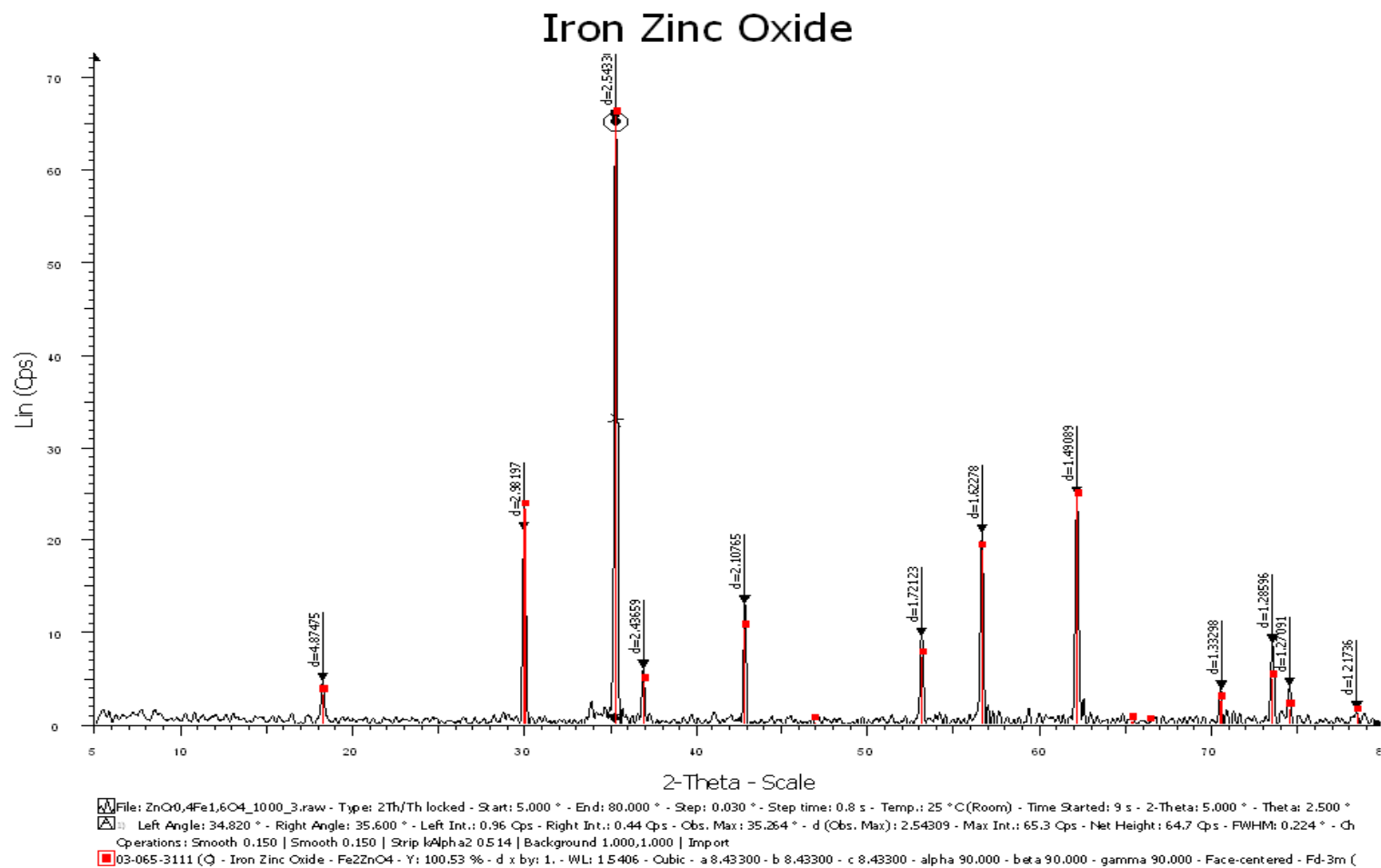
Phụ lục 6: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr₃ 1200_3



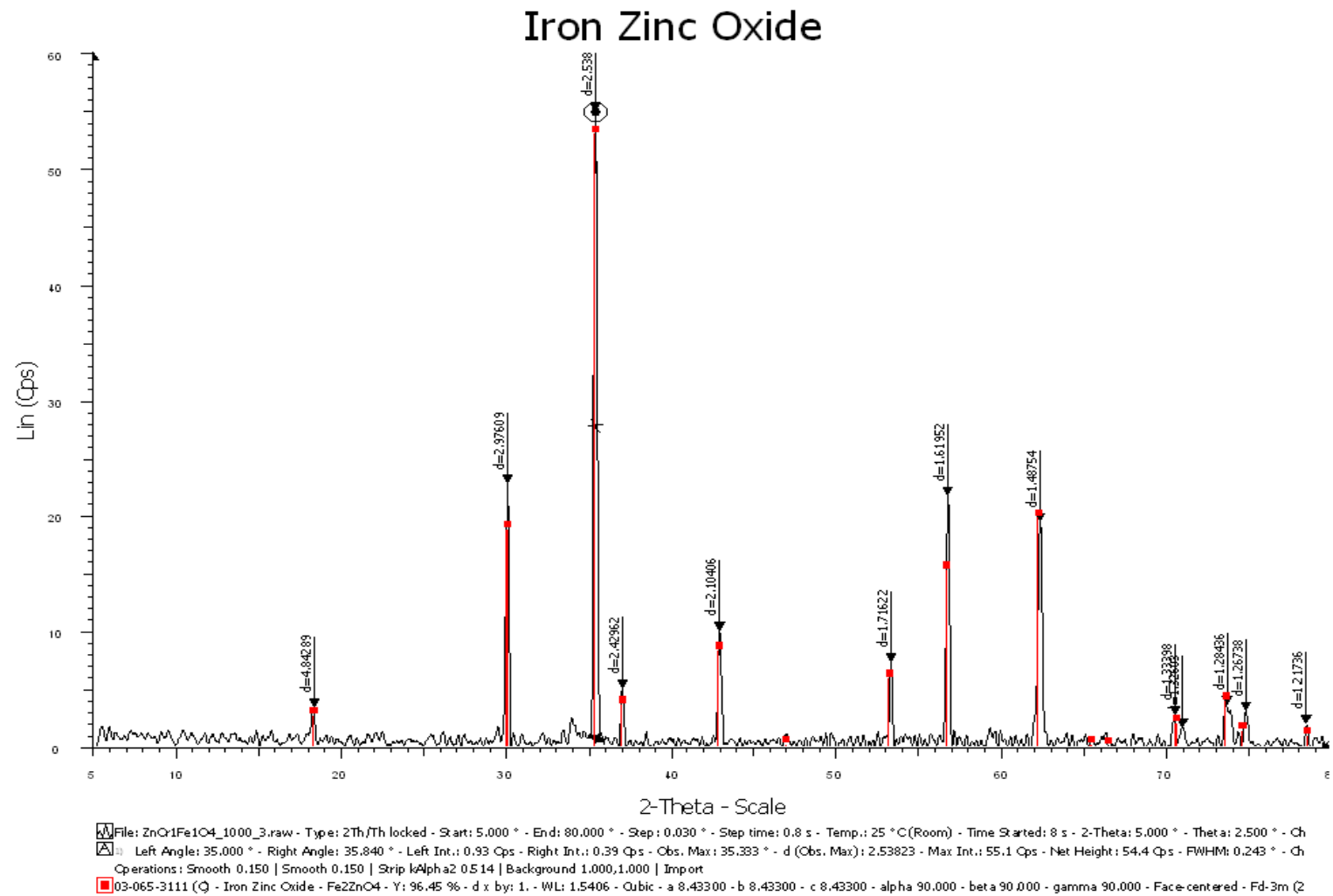
Phụ lục 7: Biểu đồ TGA-DSC của mẫu $\text{Zr}_{0.01}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$



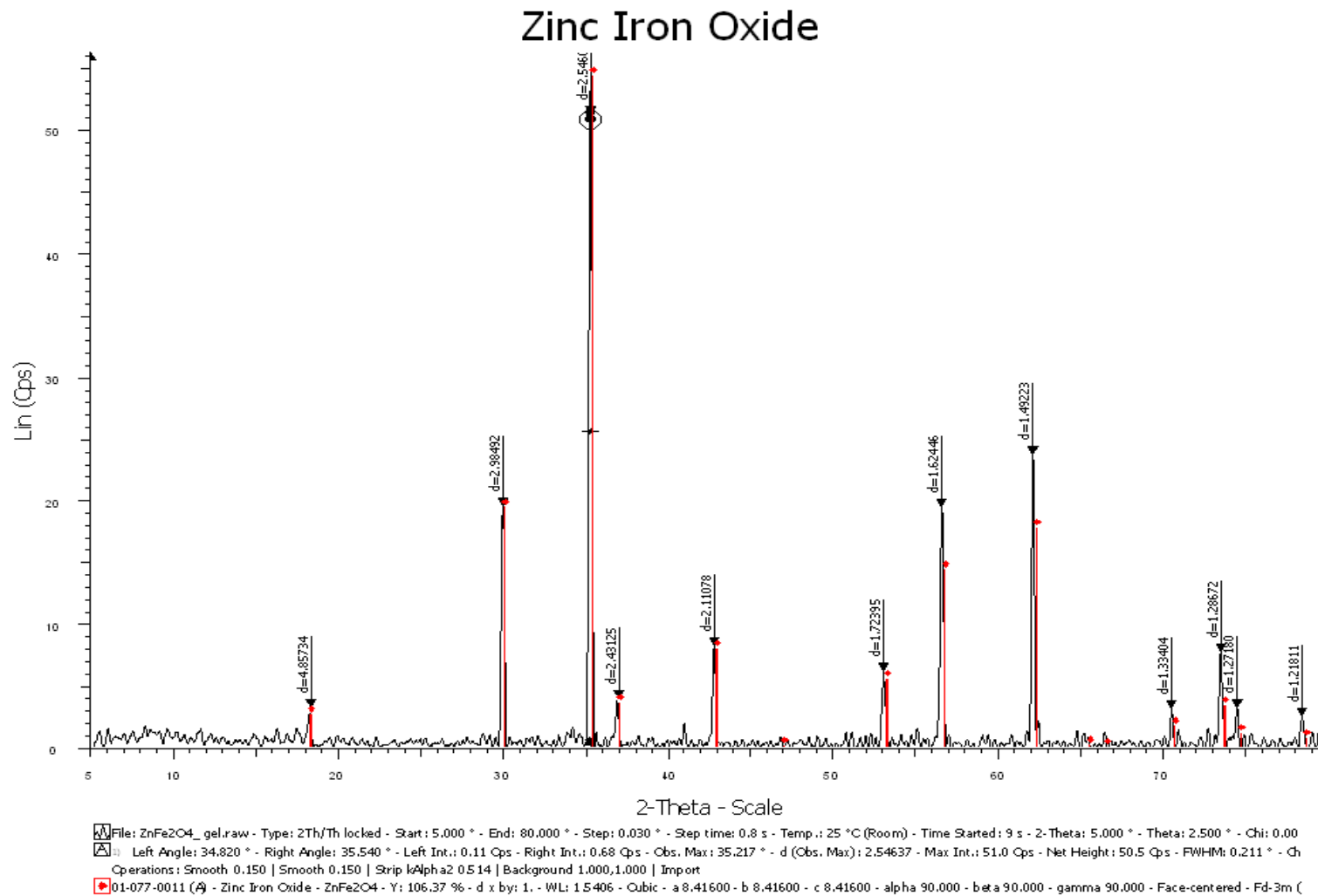
Phụ lục 8: Giải đồ DTG của mẫu $\text{Zr}_{0.01}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$



Phụ lục 9: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{ZnCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$



Phụ lục 10: Giải đồ nhiễu xạ tia X của $\text{ZnCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$



Phụ lục 11: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ZnFe_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel