

## TỔNG HỢP CHẤT MÀU XANH (Co, Ni, Cu, Fe-CORDIERIT) SỬ DỤNG CHO GẠCH CERAMIC

Đến Tòa soạn 3-2-2006

PHAN VĂN TUỜNG, LÊ ĐÌNH QUÝ SƠN

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

### SUMMARY

By using kaolin A Luoi (Thua Thien Hue province) and the necessary materials, the blue pigment with different shades in the cordierite lattice have been synthesized. The blue pigment will be enamelled with a transparent glaze on to ceramic tile and  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  colour parameters of representative samples were measured with a colorimeter.

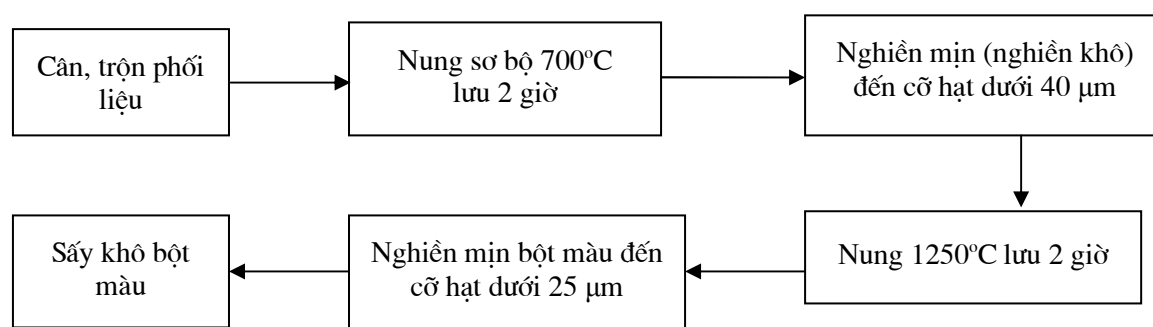
### I - ĐẶT VẤN ĐỀ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cordierit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) là hợp chất nóng chảy không tương hợp, có khoảng nhiệt độ thiêu kết rất hẹp (1300 - 1400°C) và gần với nhiệt độ nóng chảy của nó (1445°C) nên điều kiện tổng hợp tinh thể cordierit cũng như chất màu trên cơ sở mạng lưới tinh thể nền cordierit khá khắc nghiệt [5 - 8]. Do đó, các nhà sản xuất hầu như không chú ý đến hệ chất màu này mà chỉ những nhà khoa học quan tâm nghiên cứu tổng hợp với từng ion sinh màu riêng lẻ ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) [1 - 4, 9]. Từ kết quả nghiên

cứu của chúng tôi về khả năng thay thế của các cation  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  cho  $\text{Mg}^{2+}$  trong mạng lưới cordierit [10, 11], chúng tôi đã khảo sát tổng hợp một loạt các chất màu bền nhiệt trên mạng lưới tinh thể này với ion sinh màu là tổ hợp các cation  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  và đã sử dụng cao lanh để hạ thấp nhiệt độ thiêu kết cordierit.

#### 1. Phương pháp tổng hợp chất màu

Chất màu được tổng hợp theo sơ đồ ở hình 1, nguyên liệu sử dụng là cao lanh lọc A Lưới (có thành phần:  $\text{SiO}_2$ : 52,86%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 30,75%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,43%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,25%,  $\text{K}_2\text{O}$ : 2,53%) và các hóa chất tinh khiết ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp chất màu

Chất màu sau nung được nghiền ướt (trên máy nghiền thí nghiệm có hũ nghiền bằng sứ, bi cao nhôm) đến cấp hạt trung bình  $D_{50} = 6 - 8$  μm. Thành phần cấp hạt của bột màu được đo

trên thiết bị Laser Particle Size Analyzer. Thành phần pha của mẫu khảo sát được xác định bằng phương pháp XRD trên máy SIEMEN D5005 với ống phát tia X bằng Cu ( $\text{CuK}\alpha$ ),  $\lambda = 1,54056$  Å, điện áp 40 Kv, cường độ dòng 30 mA, góc quét  $2\theta$  từ 5 đến 70°.

## 2. Phương pháp đánh giá độ phân tán chất màu trong men gạch ceramic và đánh giá độ ổn định màu sắc theo nhiệt độ sử dụng

Đây là hai tiêu chí quan trọng để đánh giá chất lượng cũng như khả năng sử dụng của bột màu. Bột màu được pha vào bài men trong có thành phần như sau:

Frit HT262 (do công ty FritHuế sản xuất): 84 g  
 Cao lanh Pháp: 16 g  
 Chất màu: 6 g  
 Nước: 50 ml.

Hồ men màu sau khi nghiền được tráng lên xương gạch đã tráng men lót của Công ty Gạch men Sứ Thừa-Thiên-Huế, sau đó nung mẫu gạch trên lò nung công nghiệp (nhiệt độ nung cực đại: 1155°C/1170°C, chu kỳ nung 42 phút). Màu men trên xương gạch sau nung được đánh giá màu sắc trên cơ sở xác định các thông số màu sắc (L,a,b trong hệ tọa độ CIELab) bằng thiết bị đo màu Micromatch Plus của hãng Sheen Instruments. Trong đó trục  $L^*$ : biểu diễn độ sáng tối, có giá trị từ 0 (đen) đến 100 (trắng), trục  $a^*$ : -a\*

(xanh lục)  $\leftrightarrow +a^*$  (màu đỏ), trục  $b^*$ :  $-b^*$  (xanh mực)  $\leftrightarrow +b^*$  (màu vàng).

Độ bền màu theo nhiệt độ sử dụng được đánh giá trên cơ sở so sánh các giá trị  $L^*, a^*, b^*$  của màu men khi nung ở nhiệt độ sử dụng trung bình (1155°C) với nung ở nhiệt độ cao (1220°C).

## II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Do sự chênh lệch bán kính giữa  $\text{Mg}^{2+}$  và các cation ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) không lớn và đều có cùng điện tích cho nên dễ dàng xảy ra sự thay thế đồng hình cho nhau mà không làm thay đổi lớn đến các thông số mạng lưới tinh thể cordierit hình thành. Chúng tôi đã xác định khả năng thay thế và giới hạn thay thế của các cation này cho  $\text{Mg}^{2+}$  trong mạng lưới cordierit ở các bài báo trước đây [10, 11].

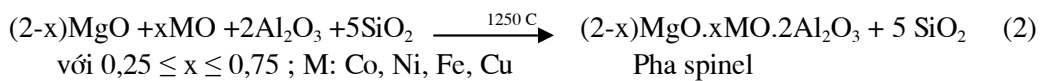
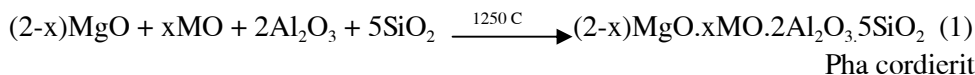
### 1. Chất màu xanh coban



Chuẩn bị các chất màu có thành phần như bảng 1. Phổ XRD của các mẫu này sau khi nung ở 1250°C (hình 2) cho thấy: từ mẫu CT1 đến CT3 sản phẩm chỉ có đơn pha cordierite lục phương, phản ứng xảy ra theo phương trình (1). Riêng mẫu CT4, sản phẩm vẫn có pha chính là cordierit và xuất hiện thêm pha spinel có cường độ pic khá bé, phản ứng xảy ra theo phương trình (1) và (2).

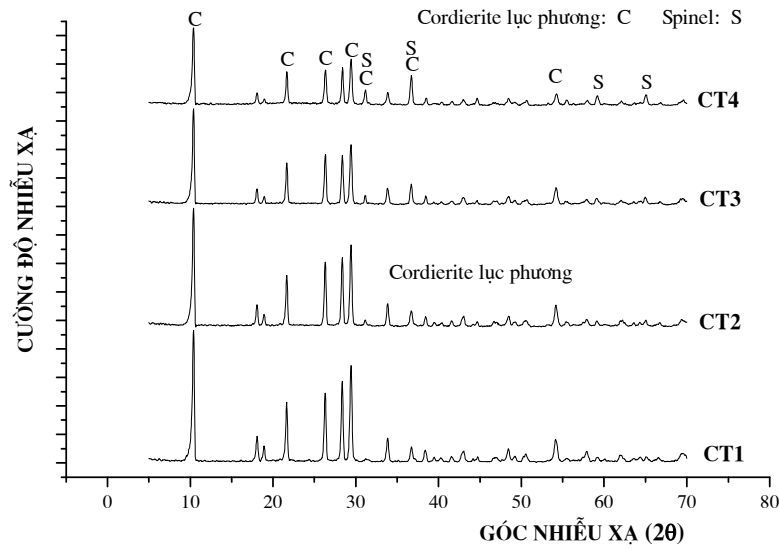
Bảng 1: Thành phần mol các chất màu xanh coban

Mẫu	CT1	CT2	CT3	CT4
CoO	0,00	0,25	0,50	0,75
MgO	2,00	1,75	1,50	1,25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,00	2,00	2,00	2,00
$\text{SiO}_2$	5,00	5,00	5,00	5,00
Màu sau nung	Trắng	Xanh dương	Xanh đậm	Xanh đậm

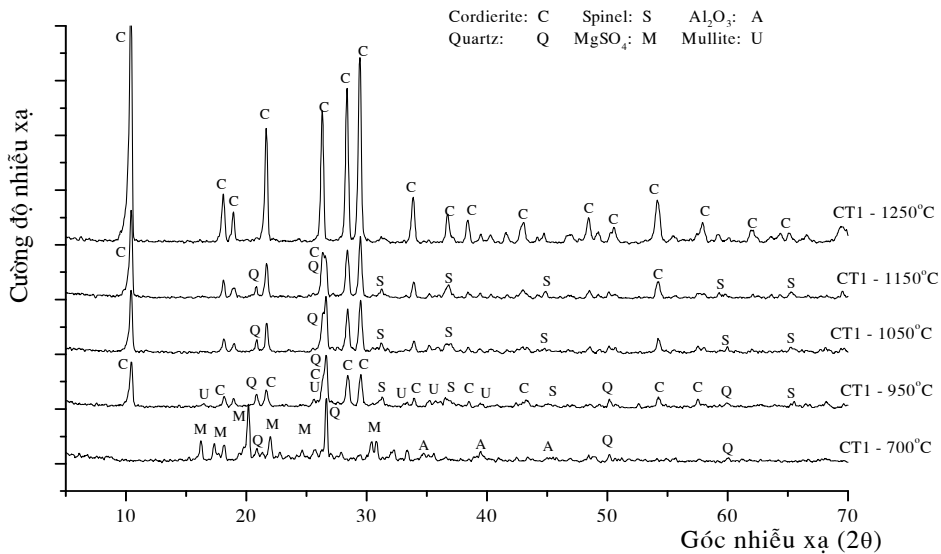


Để nghiên cứu diễn biến phản ứng tổng hợp cordierit theo nhiệt độ nung, đã tiến hành xác định thành phần pha của các mẫu CT1 khi được nung ở các nhiệt độ khác nhau: 700°C ÷ 1250°C. Kết quả ở hình 3 cho thấy, phối liệu CT1 sau khi nung hoạt hóa ở nhiệt độ 700°C vẫn gồm các nguyên liệu ban đầu như: MgSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quartz và metakaolinit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>). Quá trình nghiền mịn lại phối liệu sau nung hoạt hóa nhằm làm tăng bề mặt tiếp xúc giữa các cấu tử. Nhờ vậy, pha cordierit được hình

thành từ nhiệt độ khá thấp, đến 950°C pha cordierit đã bắt đầu được hình thành với cường độ pic nhiễu xạ khá lớn, pha spinel và mullit có pic khá bé. Giảm độ DTA của mẫu CT1 (hình 4) cho thấy sự hình thành pha cordierit và spinel xảy ra gần như đồng thời với quá trình phân hủy của MgSO<sub>4</sub>, tương ứng với một pic thu nhiệt xảy ra mạnh trong khoảng nhiệt độ 800°C đến trên 1000°C. Phải đến nhiệt độ 1250°C thì sản phẩm mới gồm đơn pha cordierit, pha spinel hoàn toàn biến mất.



Hình 2: Phổ XRD các mẫu CT1 ÷ CT4 nung ở 1250°C/lưu 2 giờ



Hình 3: Phổ XRD mẫu CT1 ở các nhiệt độ 700°C ÷ 1250°C

Để đánh giá chất lượng và độ phân tán màu trong men gốm, các chất màu CT2 ÷ CT4 được pha vào men gạch. Kết quả xác định các thông số màu sắc của các mẫu men màu ở bảng 2 cho thấy, khi lượng mol  $\text{Co}^{2+}$  tăng từ 0,25 đến 0,75 mol thì cường độ màu xanh của màu men tăng lên, tương ứng sự tăng lên của giá trị  $b^*$  và giảm giá trị  $L^*$ . Mẫu CT3 có lượng mol  $\text{Co}^{2+}$  tối ưu nhất vì cho màu xanh có giá trị  $b^*$  khá cao, mẫu CT4 cho màu men có tông màu xanh mực đậm nhất ( $L^*$  thấp nhất). Ngoài ra, để có thể thu được các chất màu có màu sắc phong phú hơn, chúng tôi đã bổ sung thêm các cation sinh màu khác như:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

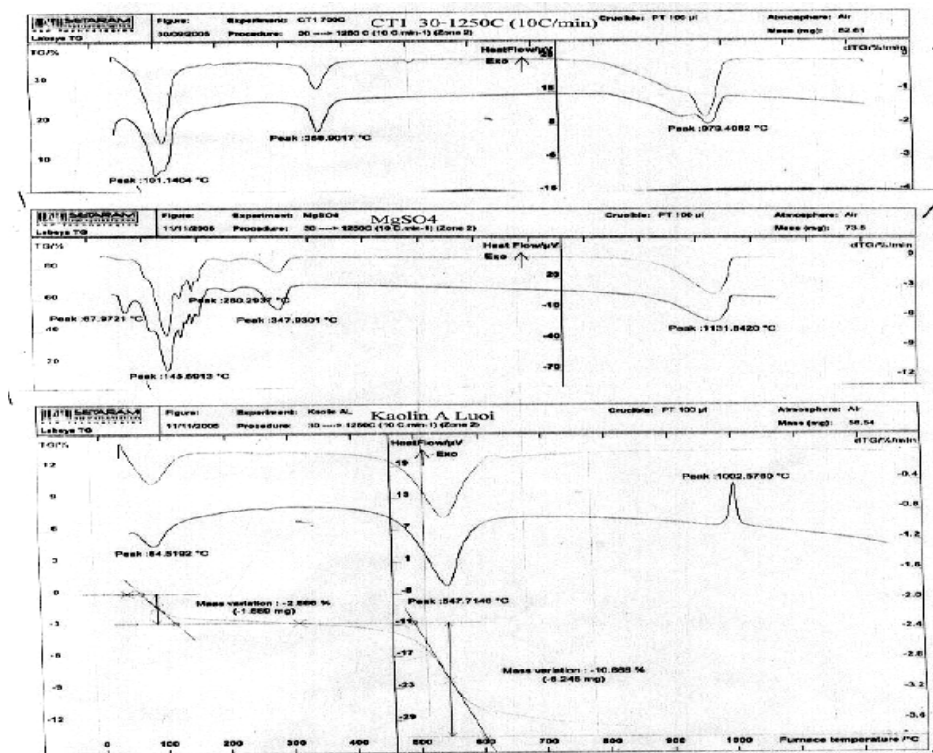
$\text{Fe}^{2+}$  (bảng 3) cùng với  $\text{Co}^{2+}$  vào mạng lưới tinh thể cordierit.

## 2. Chất màu xanh coban-niken, coban-sắt, coban-đồng

Chuẩn bị các chất màu có thành phần như ở bảng 3. Phổ XRD của các mẫu này sau nung ở  $1250^\circ\text{C}$  đều có pha chính là cordierit (hình 5). Khi được đưa vào men gạch, chất màu chứa niken và sắt đều thể hiện màu vàng nhạt, chất màu chứa đồng thể hiện màu xanh lục và chất màu sử dụng coban với niken, sắt, đồng ( $\text{CCoNi}$ ,  $\text{CCoCu}$ ,  $\text{CCoFe}$ ) cho các tông màu xanh khác nhau (bảng 4).

Bảng 2: Kết quả đo màu của các mẫu men màu xanh CT2 ÷ CT4

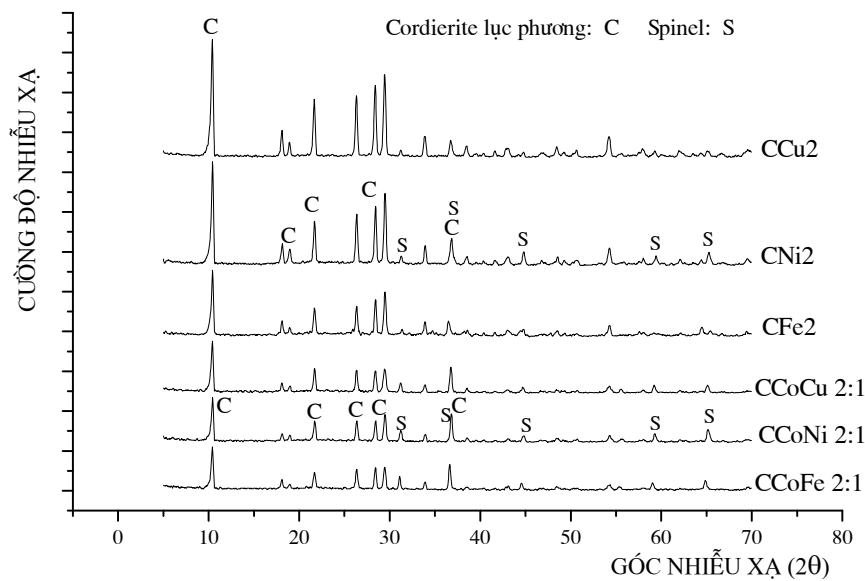
STT	Ký hiệu mẫu	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Màu sắc
1	CT2	48,65	4,42	-29,04	Xanh dương
2	CT3	34,63	9,61	-36,13	Xanh đậm
3	CT4	25,08	12,46	-36,36	Xanh đậm



Hình 4: Giảm đồ phân tích nhiệt của phối liệu CT1,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Cao lanh AL

Bảng 3: Thành phần các mẫu màu

Mẫu	CoO	NiO	CuO	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Màu sau nung
CNi 2	0	0,25			1,75	2	5	Vàng
CCu 2	0		0,25		1,75	2	5	Xanh chuối non
CFe 2	0			0,25	1,75	2	5	Vàng nhạt
CCoNi 2:1	0,50	0,25			1,25	2	5	Xanh lam
CCoCu 2:1	0,50		0,25		1,25	2	5	Xanh mực
CCoFe 2:1	0,50			0,25	1,25	2	5	Xanh xám



Hình 5: Phổ XRD của các màu coban, niken, sắt, đồng nung 1250°C

Bảng 4: Kết quả đo màu của các mẫu men màu CNi 2 ÷ CCoFe 2:1

STT	Ký hiệu mẫu	L*	a*	b*	Màu sắc
1	CNi 2	69,03	2,94	18,49	Vàng
2	CCu 2	80,28	-6,13	3,83	Xanh chuối non
3	CFe 2	80,4	-0,84	11,68	Vàng rất nhạt
4	CCoNi 2:1	31,53	1,42	-22,6	Xanh lam
5	CCoCu 2:1	33,81	6,19	-32,78	Xanh dương tươi
6	CCoFe 2:1	31,17	1,26	-21,26	Xanh xám

Kết quả đánh giá độ bền màu theo nhiệt độ sử dụng của một số mẫu màu: CT3, CCoNi 2:1, CCoCu 2:1, CCoFe 2:1 (bảng 5) cho thấy rõ sự chênh lệch các giá trị  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  của các mẫu màu men khi nung ở nhiệt độ 1155°C và 1220°C là không lớn, các mẫu màu men đều có tông màu không thay đổi khi nung đến 1220°C.

Bảng 5: Độ ổn định về màu sắc của các mẫu màu men theo nhiệt độ nung 1155 - 1220°C

STT	Ký hiệu mẫu	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
1	CT3	0,57	0,52	-1,79
2	CCoNi 2:1	3,51	-1,46	-1,51
3	CCoCu 2:1	0,98	-0,60	-3,39
4	CCoFe 2:1	1,37	-4,19	4,13

### III - KẾT LUẬN

Từ nguyên liệu chính là cao lanh lọc A Lưới (trên 50% khối lượng) và  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  đã tổng hợp được chất màu xanh với các tông màu khác nhau trên cơ sở mạng lưới tinh thể bền của cordierit (pha chính). Chất màu tổng hợp cho màu sắc đẹp và ổn định với nhiệt độ khi sử dụng cho sản xuất gạch ceramic.

Với phương pháp tổng hợp cordierit khá đơn giản như đã trình bày, chi phí nguyên liệu thấp và tận dụng được nguyên liệu cao lanh trong nước cho nên việc nghiên cứu tổng hợp hệ màu mới trên mạng tinh thể này với nhiều tông màu khác nhau để phục vụ cho ngành gạch gốm là hết sức hữu ích và khả thi.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. I. Cherepanina, V. P. Pyrkov, L. A. Vizir, A. N. Denisov. Glass and Ceramics, Vol. 35 (12), P. 740 - 742 (1978).
2. L. I. Cherepanina, V. P. Pyrkov, L. A. Vizir, A. N. Denisov, G. N. Soldatova. Glass and Ceramics, Vol. 38(5), P. 249 - 251 (1981).
3. L. I. Cherepanina, V. P. Pyrkov, A.I. Glebycheva, L. A. Vizir, A. N. Denisov. Glass and Ceramics, Vol. 42 (6), P. 285 - 289 (1985).
4. C. L. Estrada, L.C. Torres-Gonzalez. British Ceramic Transactions, 99 (2), P. 67 - 71 (2000).
5. C. A. Geiger, M. Grams. Contrib Mineral Petrol, 145, P. 752 - 764 (2003).
6. J. R. Gonz, M. A. Guti, R. Ferret, J. A. Botas. Journal of materials Science, 34, P. 1999 - 2002 (1999).
7. Y. Kobayashi, K. Sumi and E. Kato. Journal of Ceramics Society Japan, 107 (1999).
8. S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira. Journal of the European Ceramic Society, 20, P. 2191 - 2197 (2000).
9. P. Thomas, I. Gouby, D. Mercurio. Materials Research Bulletin, 30 (2), P. 141 - 148 (1995).
10. Phan Văn Tường, Lê Đình Quý Sơn, Nguyễn Ngọc Thịnh. Tạp chí Hóa học, T. 42(2), Tr. 1 - 3 (2004).
11. Phan Văn Tường, Lê Đình Quý Sơn. Tạp chí Hóa học, T. 44 (3), Tr. 340 - 344 (2006).