

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀU PINK CORAL (HỒNG SAN HÔ) $ZrSiO_4(\alpha Fe_2O_3)_x$ CHO ĐỒ GỐM SỨ

Đến Tòa soạn 28-3-2007

PHAN VĂN TUỜNG, LÊ ĐÌNH QUÝ SƠN

Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN- Đại học Quốc Gia Hà Nội

SUMMARY

*The pink coral pigment has been synthesized from silica (quartz sand in Thua Thien Hue province), zirconia and iron (II) sulphate heptahydrate using a mixture of sodium fluoride and potassium chloride as mineralisers to lower the temperature of reaction. By measuring colour parameters (CIE, $L^*a^*b^*$) of coloured glaze, using DTA and XRD methods we have studied the influence of mineralisers and firing temperature in pigment synthesized.*

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Bột màu đỏ αFe_2O_3 (hematite) đã được sử dụng từ rất lâu để làm chất màu cho men gốm mỹ nghệ nung ở nhiệt độ thấp (800°C) [7]. Tuy nhiên, khi nung ở nhiệt độ cao hơn thì hematite không bền, dễ bị khử chuyển thành Fe_3O_4 và mất màu đỏ. Từ 1960 Seabright [6] đã đề xuất làm tăng độ bền của hematite bằng cách đưa vào mạng tinh thể zircon ($ZrSiO_4$). Vì giá trị đặc biệt của chất màu này nên cho đến nay đã có nhiều công trình nghiên cứu kỹ thuật tổng hợp và giải thích cơ chế của quá trình hình thành màu pink coral [1, 2, 4 - 6, 8, 9].

Bằng phương pháp ghi phổ Mössbauer, E. Carreto [5] cho rằng αFe_2O_3 trong màu pink coral tồn tại dưới hai dạng: Phần chủ yếu tồn tại dưới dạng hematite được kẹp chặt trong tinh thể zircon và khoảng 1,5% Fe^{3+} (thuận từ) thay thế Zr^{4+} trong mạng tinh thể zircon tạo thành dung dịch rắn. Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu của mình và nêu lên vài nhận xét về sự hình thành màu pink coral.

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nguyên liệu ban đầu gồm: ZrO_2 (99,5%),

SiO_2 (99,5%) từ cát thạch anh Thừa-Thiên-Huế và các hóa chất tinh khiết $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaF, KCl. Phương pháp phân tích nhiệt (DTA) để nghiên cứu quá trình xảy ra khi nung, cấu trúc và hình thái của các pha rắn được đánh giá bằng phương pháp XRD. Màu sắc của sản phẩm được đánh giá bằng phương pháp đo màu (thiết bị đo màu Micromatch Plus) các mẫu men gạch có chứa 6% bột màu, đo theo các chỉ số L^* (từ trắng ($L^* = 100$) đến đen ($L^* = 0$)); chỉ số a^* : Khi a^* có giá trị âm cho màu xanh lục, a^* có giá trị dương cho màu đỏ. Giá trị dương của a^* càng lớn màu đỏ càng đậm; b^* có giá trị âm cho màu xanh, có giá trị dương cho màu vàng.

Chuẩn bị 6 mẫu phối liệu có công thức (mol) như trong bảng 1.

Phối liệu được nghiền nước trong hũ nghiền và bi sứ, sau đó sấy khô ở 150°C và nung theo tốc độ 10°C/phút đến nhiệt độ cực đại, lưu mẫu trong 2 giờ. Bột màu thu được sau khi đã rửa sạch bằng nước nóng được pha vào men gạch (lượng bột màu chiếm 6% khối lượng bài men) và đưa lên thiết bị đo màu để xác định các chỉ số L^* , a^* , b^* . Thành phần cấu trúc của sản phẩm được xác định bằng phương pháp XRD.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

a) Vai trò của nhiệt độ

Bảng 2 giới thiệu các kết quả đo màu của sản phẩm. Từ bảng 2 và hình 1 cho thấy:

Với mọi tỷ lệ chất khoáng hóa khác nhau thì nhiệt độ tối ưu cho màu có chỉ số a^* lớn nhất là 950°C.

Bảng 1: Công thức phối liệu của các mẫu

STT	Ký hiệu	Công thức	Tỷ số mol NaF/KCl
1	HK1	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,3NaF.0,7KCl$	0,42
2	HK2	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,5NaF.0,5KCl$	1,00
3	HK3	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,7NaF.0,5KCl$	1,40
4	HK4	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,7NaF.0,3KCl$	2,33
5	HK5	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,9NaF.0,3KCl$	3,00
6	HK6	$ZrO_2.SiO_2.0,4Fe_2O_3.0,7NaF.0,1KCl$	7,00

Bảng 2: Kết quả đo màu men của các mẫu

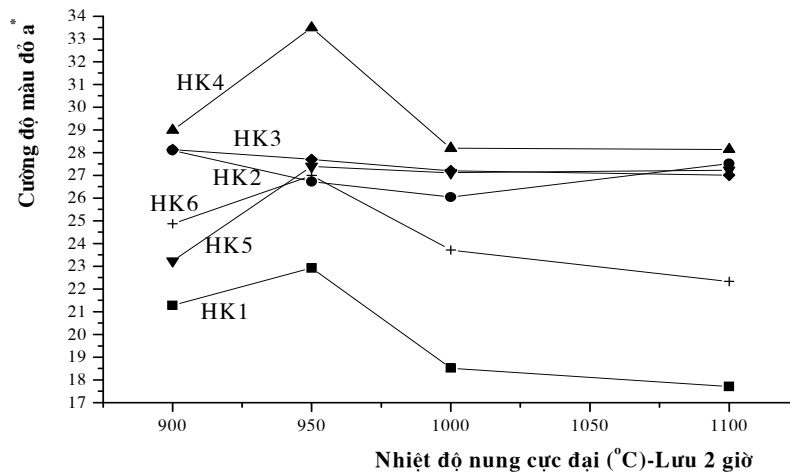
Ký hiệu	L*	a*	b*	Ký hiệu	L*	a*	b*
HK1-900/2h	59,37	21,28	32,86	HK2-900/2h	52,89	28,1	33,8
HK1-950/2h	58,85	22,92	33,63	HK2-950/2h	47,81	26,72	31,8
HK1-1000/2h	58,16	18,52	29,49	HK2-1000/2h	49,41	26,04	31,27
HK1-1100/2h	58,88	17,71	25,54	HK2-1100/2h	46,05	27,51	32,19
HK3-900/2h	50,15	28,13	31,51	HK4-900/2h	46,86	28,98	32,26
HK3-950/2h	49,63	27,7	29,76	HK4-950/2h	48,76	33,49	36,8
HK3-1000/2h	46,01	27,2	29,25	HK4-1000/2h	45,21	28,19	30,7
HK3-1100/2h	45,1	27,01	30,04	HK4-1100/2h	46,81	28,14	32,11
HK5-900/2h	54,08	23,23	30,6	HK6-900/2h	54,34	24,87	31,94
HK5-950/2h	49,04	27,39	29,97	HK6-950/2h	46,71	26,99	30,03
HK5-1000/2h	45,53	27,11	28,86	HK6-1000/2h	54,18	23,72	30,87
HK5-1100/2h	45,12	27,22	29,04	HK6-1100/2h	52,85	22,33	28,7

Ghi chú: L*: Trắng (100) ÷ Đen (0) ; a* : (-) Xanh lục ÷ (+) Đỏ ; b*: (-) Xanh mực ÷ (+) Vàng

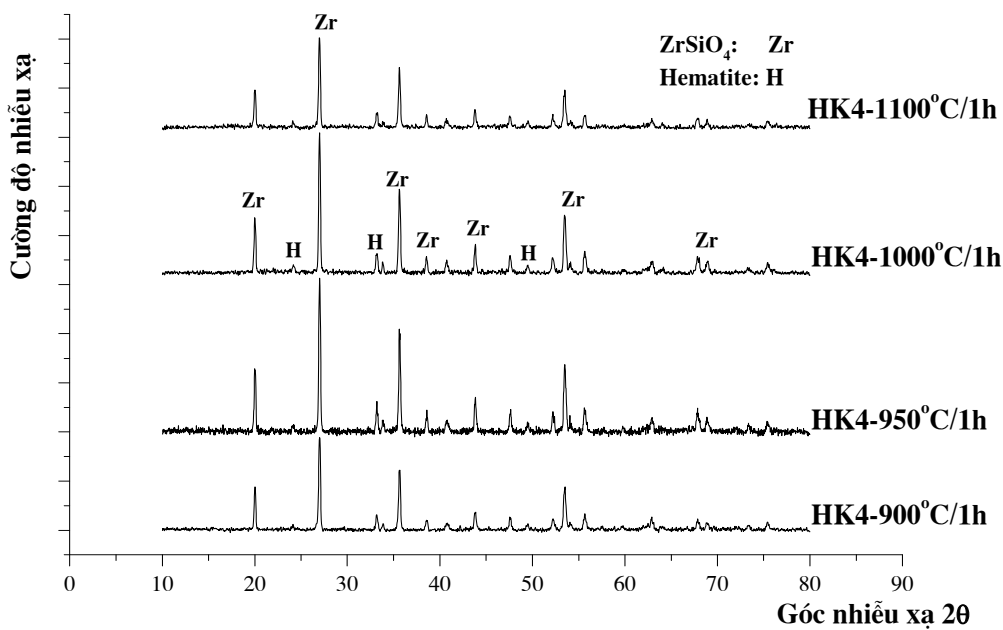
b) Vai trò tỷ lệ chất khoáng hóa

Với 1 mol zircon và 0,4 mol Fe_2O_3 thì tỷ lệ mol NaF/KCl = 2,33 là thích hợp nhất. Với tỷ lệ chất khoáng hóa như vậy, khi nung mẫu đến 950°C (mẫu HK4 950°C/2h) cho giá trị a^* lớn nhất (33,49). Giảm hoặc tăng tỷ lệ đó (mẫu HK1 ÷ HK3 hoặc mẫu HK5 và HK6) đều thu được chất màu có chỉ số a^* bé hơn.

Hình 2 là phổ XRD của mẫu HK4 nung ở các nhiệt độ khác nhau (từ 900°C đến 1100°C) cho thấy chúng đều chứa 2 pha là zircon (có đầy đủ các pic với cường độ I cao) và pha hematite (có các pic nhưng với cường độ I rất thấp).



Hình 1: Đồ thị biểu diễn chỉ số a* (màu đỏ) của các mẫu phụ thuộc theo nhiệt độ nung 900 - 1100°C/2h



Hình 2: Phổ XRD của mẫu HK4 nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 900 ÷ 1100°C

Để biết được giá trị x tối ưu trong màu pink coral $ZrSiO_4 \cdot x(\alpha Fe_2O_3)$, đồng thời nhận định dạng tồn tại của ion Fe^{3+} cũng như độ bền nhiệt của màu pink coral sản phẩm, chúng tôi đã chuẩn bị 6 mẫu phối liệu ứng với các giá trị x từ 0 đến 0,5 và nung tổng hợp ở 950°C. Ghi phổ XRD của các chất màu. Vì rằng pha nền ở đây là tinh thể zircon thuộc hệ tứ phương, nghĩa là

thông số mạng liên quan với giá trị d_{hkl} theo hệ thức:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Bằng phương pháp tính gần đúng trên phần mềm excell, chúng tôi thu được kết quả tính toán thông số mạng lưới của 6 mẫu như ở bảng 3.

Bảng 3: Thông số mạng lưới của zircon trong màu pink coral $ZrSiO_4 \cdot x(\alpha Fe_2O_3)$ với các giá trị x khác nhau

Ký hiệu mẫu	Giá trị x	Thông số tế bào mạng lưới $ZrSiO_4$		
		a&b, Å	C, Å	Thể tích, Å ³
HK4-0	0,0	6,605	5,981	260,89
HK4-0,1	0,1	6,601	5,974	260,31
HK4-0,2	0,2	6,601	5,977	260,39
HK4-0,3	0,3	6,600	5,975	260,30
HK4-0,4	0,4	6,596	5,977	260,04
HK4-0,5	0,5	6,598	5,977	260,21

Kết quả ở bảng 3 cho thấy $ZrSiO_4$ nguyên chất có $a = b = 6,605$ Å, $c = 5,981$ và thể tích tế bào mạng là $260,89$ Å³. Khi tăng lượng Fe_2O_3 trong phối liệu thì giá trị a và c cũng như thể tích tế bào mạng có giảm đi với giá trị không đáng kể, hầu như không phụ thuộc vào lượng Fe_2O_3 trong phối liệu. Điều này cho chúng tôi thấy nhận định của E. Carreto là cơ sở tin cậy. Vì rằng theo Carreto thì có một lượng ít (1,5% Fe^{3+}) ion Fe^{3+} thay thế Zr^{4+} trong zircon để tạo

thành dung dịch rắn. Bán kính của Fe^{3+} bằng $0,69$ Å, còn của của Zr^{4+} bằng $0,86$ Å (đều có số phối trí 6 và theo Shannon) [10]. Chính sự thay thế đó có làm giảm phần nào hàng số mạng của zircon. Nhưng cần lưu ý là dung dịch rắn của Fe_2O_3 trong zircon chỉ cho màu vàng, còn màu hồng san hô chỉ do pha hematite quyết định.

Bảng 4 cho thấy màu pink coral của các mẫu tổng hợp có độ bền màu tới $1220^\circ C$ và được so sánh với mẫu màu của Ý.

Bảng 4: Độ bền màu theo nhiệt độ của các mẫu HK4 so với mẫu màu của Ý

Ký hiệu Mẫu		HK4-0,1	HK4-0,2	HK4-0,3	HK4-0,4	HK4-0,5	Mẫu Ý
1155°C	L*	69,54	62,77	48,5	48,76	48,99	38,42
1220°C	L*	67,39	60,85	50,69	50,80	52,77	37,02
	ΔL^*	2,15	1,92	2,19	2,04	3,78	1,40
1155°C	a*	23,68	25,57	30,88	33,49	26,62	36,01
1220°C	a*	15,4	22,14	26,99	30,55	23,82	33,07
	Δa^*	8,28	3,43	3,89	2,94	2,80	2,94
1155°C	b*	33,49	34,91	35,42	36,8	33,1	34,11
1220°C	b*	26,24	25,13	32,91	34,24	33,8	32,12
	Δb^*	7,25	9,78	2,51	2,56	0,70	1,99

Bảng 4 cho thấy giá trị x trong công thức của màu pink coral thích hợp nhất là 0,4, lúc đó chỉ số a* lớn nhất (33,49); tăng hoặc giảm αFe_2O_3 đều làm giảm a* nghĩa là giảm sắc thái đỏ. So với màu pink coral của Ý thì sắc thái đỏ ở mẫu HK4-0,4 có thấp hơn, nhưng độ bền nhiệt của màu trong men thì không thua kém

($\Delta a^* = 2,94$).

IV - KẾT LUẬN

Đã chọn được điều kiện tối ưu (thành phần phối liệu, nhiệt độ...) để tổng hợp màu pink coral từ ZrO_2 , cát thạch anh Thừa-Thiên-Huế và

một vài hóa chất cần thiết. Chất màu có thành phần chính là $ZrSiO_4(0,4Fe_2O_3)$, ngoài ra có một phần nhỏ Fe^{3+} đi vào mạng lưới của tinh thể nền $ZrSiO_4$.

Chất màu có độ bền nhiệt tới $1220^\circ C$, thích hợp với công nghệ gốm sứ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Ardizzone, L. Binaghi, G. Cappelletti, P. Fermo, S. Gilardoni. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (4), P. 5683 - 5689 (2002).
2. F. J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L. E. Smart. *Journal of Materials Science*, (34), P. 3631 - 3638 (1999).
3. F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini. *Materials Research Bulletin*, Vol. 33 (5), P. 723 - 729 (1998).
4. G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni. *Journal of the European Ceramic Society*, (25), P. 911 - 917 (2005).
5. E. Carreto, C. Pina, H. Arriola, A. Barahona, N. Nava, V. Castano. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250 (3), P. 453 - 458 (2001).
6. T. Z. Dimitrov, L. Georgieva, S. Vassilev. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio.*, Vol. 42 (4), P. 235 - 237 (2003).
7. H. Katsuki, S. Komarneni. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 86 (1), P. 183 - 185 (2003).
8. M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós. *British Ceramic Transactions*, Vol. 99 (1), P. 14 - 22 (2000).
9. M. Shoyama, K. Hashimoto, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 107 (6), P. 534 - 540 (1999).
10. Webelements Periodic table. The University of Sheffield and WebElements Ltd., UK, <http://WWW.Webelements.com>