

Nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ nóng chảy của men hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$ bằng kính hiển vi nhiệt

Nguyễn Vũ Uyên Nhi*, Trần Thị Ngọc Trân, Phan Thiên Bảo

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 19/10/2018; ngày chuyển phản biện 25/10/2018; ngày nhận phản biện 24/12/2018; ngày chấp nhận đăng 28/12/2018

Tóm tắt:

Men là lớp thủy tinh dày 0,1-0,4 mm phủ trên bề mặt các sản phẩm gốm, sứ. Trong kỹ thuật trang trí, để đảm bảo màu trên men chảy bóng và bám dính tốt với men cơ sở, cần điều khiển được nhiệt độ chảy của men tương ứng với nhiệt độ nung trang trí sản phẩm (700-850°C). Bài báo giới thiệu phương pháp nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ chảy của một loại men trong hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. Trong nghiên cứu này, hàm lượng B_2O_3 thay đổi từ 0-30 (%k.l.) so với tổng các oxit còn lại. Nhiệt độ chảy của men được xác định bằng kính hiển vi nhiệt (KHVN) Leiz, thành phần hóa của nguyên liệu được khảo sát bằng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (XRF), thành phần pha của men được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD).

Keywords: Frit, kính hiển vi nhiệt (KHVN), nhiệt độ nóng chảy của men.

Chỉ số phân loại: 2.5

Giới thiệu

Frit hình thành từ thủy tinh nóng chảy được làm lạnh nhanh, quá trình này được gọi là frit hóa. Trong kỹ thuật ceramic hiện đại [1], men được chế tạo từ các loại frit thay cho men nguyên liệu (hay men sống) trong sản phẩm gốm truyền thống [2, 3]. Phương pháp tạo men từ frit khắc phục những nhược điểm của phương pháp truyền thống, tạo nên men có chất lượng ổn định, năng suất cao.

Để men nóng chảy và bám dính tốt với xương sứ, nhiệt độ chảy của men cần tương ứng với nhiệt độ nung sản phẩm. Nhiệt độ nung các sản phẩm sứ thay đổi trong dải rộng, các loại sứ cứng có nhiệt độ nung 1.280-1.350°C hoặc cao hơn [3], sứ mềm có nhiệt độ nung thấp hơn 1.280°C. Các sản phẩm sứ này sẽ được trang trí màu trên men và nung lần 2 ở nhiệt độ từ 700-850°C. Để điều chỉnh hạ nhiệt độ nóng chảy của men trang trí, người ta thường thêm vào thành phần các loại oxit kiềm R_2O (R: Li, Na, K) [4, 5], oxit boric B_2O_3 [6]. B_2O_3 là oxit tạo mạng lưới thủy tinh, trong khi các oxit kiềm là oxit biến tính, vì vậy, so với các oxit kiềm, dùng B_2O_3 để tạo men chất lượng cao hơn về độ bóng, đặc biệt bền hóa tăng.

Trong nghiên cứu này, để điều chỉnh men trang trí có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (700-850°C) cho vào màu trang trí trên men, chúng tôi dùng B_2O_3 (từ 0-30%k.l.) thêm vào một loại men cơ sở hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. Nhiệt độ nóng chảy của men được ghi nhận bằng KHVN, thành phần pha của men được khảo sát bằng phương pháp XRD.

KHVN là thiết bị chuyên dụng xác định nhiệt độ chảy của men nhờ kết hợp kính hiển vi quang học với lò nung ở nhiệt độ cao

[7-10], giúp khắc phục các phương pháp xác định nhiệt độ nung men theo kinh nghiệm truyền thống. KHVN phân tích biến đổi kích thước hình học của mẫu hình trụ có kích thước ban đầu chiều cao bằng đường kính $H_0=D_0=3$ mm. Phần mềm xác định các quy ước đặc trưng biến đổi nhiệt độ theo chiều cao H và đường kính D (ISO 540 1995-03-15 hoặc DIN 51730 1998-04) như sau: 1. Nhiệt độ kết khối, khi $H=D=95\% D_0$; 2. Nhiệt độ biến mềm, khi $H=75\% H_0$; 3. Nhiệt độ tạo cầu, khi $D = H$; 4. Nhiệt độ bán cầu $D = 2H$; 5. Nhiệt độ chảy tràn, khi $D = 3H$.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Các nguyên liệu sử dụng gồm cát quartz (SiO_2), lithium cacbonate (Li_2CO_3), acid boric (H_3BO_3), soda (Na_2CO_3), tràng thạch nepheline ($(Na,K)AlSi_3O_8$) và kẽm oxit (ZnO). Thành phần hóa nguyên liệu phân tích bằng phương pháp XRF (ARL Advantx-2443 Thermo Scientific) cho trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa các nguyên liệu (%k.l.).

Tên nguyên liệu	Thành phần oxit (%k.l.)								
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	ZnO	B_2O_3	Khác	MKN*
Cát	99,00	-	-	-	-	-	-	0,02	0,98
Li_2CO_3	-	-	-	39,30	-	-	-	0,63	59,80
H_3BO_3	-	-	-	-	-	-	56,30	-	42,90
Na_2CO_3	-	-	58,40	-	-	-	-	0,03	41,50
Nepheline	53,00	23,80	10,70	-	6,76	-	-	0,17	4,60
ZnO	-	-	-	-	-	99,00	-	0,09	0,90

MKN*: mất khi nung.

*Tác giả liên hệ: Email: nvunhi@hcmut.edu.vn

The effect of B_2O_3 on the melting temperature of glaze from $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$ system by the heating microscope

Vu Uyen Nhi Nguyen*, Thi Ngoc Tran Tran,
Thien Bao Phan

Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University
of Technology - Vietnam National University Ho Chi Minh City

Received 19 October 2018; accepted 28 December 2018

Abstract:

Glaze is a glass layer with the thickness about 0.1-0.4 mm coating on the surface of ceramic products. In the decoration, to ensure the color on the glaze and good adhesion with the base glaze, it is necessary to control the melting temperature of the glaze corresponding to the decoration temperature (700-850°C). This article introduces the method of studying the influence of boric oxide (B_2O_3) on the melting temperature of glaze from the system of $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. In this study, the content of B_2O_3 varied from 5-30% by weight (%wt.) compared to the total remaining oxides. The melting temperature of glaze was determined by the Leiz heating microscope; the chemical composition of raw materials was determined by X-ray fluorescence (XRF); and the phase composition of glaze was investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis.

Keywords: frit, heating microscope, melting temperature.

Classification number: 2.5

Phương pháp nghiên cứu

Trong bài báo này, B_2O_3 lần lượt được đưa vào theo tỷ lệ 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 (% k.l.) tương ứng các mẫu ký hiệu là B_0 - B_{05} - B_{10} - B_{15} - B_{20} - B_{25} - B_{30} vào một công thức men có thành phần hóa (%k.l.) như sau: SiO_2 : 52,87; Al_2O_3 : 15,49; Na_2O : 14,33; Li_2O : 7,17; K_2O : 4,40; ZnO : 5,74. Các mẫu được tính toán theo phối liệu (bảng 2).

Các phối liệu được nấu chảy trong chén platinum (Pt) ở 1.200°C, lưu trong 90 phút (dùng lò Nabetherm 1.300°C). Hỗn hợp nóng chảy ở nhiệt độ cao (1.200°C), được làm nguội nhanh trong nước lạnh, tạo frit. Nghiền frit bằng máy nghiền bi siêu tốc trong 15 phút, tạo bột mịn với cỡ hạt qua sàng 63 μm .

Bảng 2. Thành phần phối liệu của các mẫu (%k.l.).

Ký hiệu mẫu	Nguyên liệu (%k.l.)						Tổng
	Nephelin	Cát	Li_2CO_3	ZnO	Na_2CO_3	H_3BO_3	
B_0	54,10	15,43	15,16	4,82	10,49	0,00	100
B_{05}	49,69	14,17	13,93	4,43	9,64	8,14	100
B_{10}	45,96	13,11	12,88	4,09	8,91	15,05	100
B_{15}	42,74	12,19	11,98	3,81	8,29	20,99	100
B_{20}	39,95	11,39	11,19	3,56	7,75	26,16	100
B_{25}	37,49	10,69	10,51	3,34	7,27	30,70	100
B_{30}	35,33	10,07	9,90	3,15	6,85	34,70	100

Khảo sát các tính chất của frit như thành phần pha, nhiệt độ nóng chảy.

Thành phần pha của mẫu được xác định bởi thiết bị XRD (Bruker-AXS: D8 ADVANCE, Germany), điện áp gia tốc 40 kV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-K α dùng tấm lọc Ni, tốc độ quét 0,03° 2 θ /0,7s. Góc nhiễu xạ 2 θ từ 5-40°.

Nhiệt độ chảy của các mẫu xác định bởi KHVN Leitz (Hesse Instruments Leica EM 201), tốc độ tăng nhiệt là 10°C/phút.

Kết quả và nhận xét

Từ thành phần hóa của nguyên liệu (bảng 1) và thành phần phối liệu ta tính được thành phần hóa của các mẫu frit cho trong bảng 3 (% k.l.).

Bảng 3. Thành phần hóa của các mẫu (%k.l.).

Ký hiệu mẫu	Thành phần hóa (%k.l.)							Tổng
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	ZnO	B_2O_3	
B_0	52,87	15,49	14,33	7,17	4,40	5,74	-	100
B_{05}	50,35	14,75	13,65	6,83	4,19	5,47	4,76	100
B_{10}	48,06	14,08	13,03	6,52	4,00	5,22	9,09	100
B_{15}	45,98	13,47	12,46	6,23	3,83	4,99	13,04	100
B_{20}	44,06	12,91	11,94	5,97	3,67	4,78	16,67	100
B_{25}	42,30	12,39	11,47	5,73	3,52	4,59	20,00	100
B_{30}	40,67	11,91	11,03	5,51	3,38	4,42	23,08	100

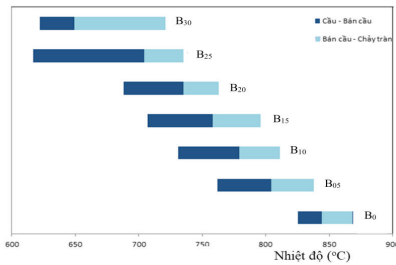
Khi thêm B_2O_3 , thành phần hóa (%k.l.) của các mẫu sẽ thay đổi. Trong đó nhóm oxit biến tính ($R_2O + RO$) ít thay đổi hơn so với nhóm oxit tạo mạng lưới thủy tinh ($SiO_2 + B_2O_3$).

Xác định nhiệt độ nóng chảy của các mẫu

Dưới tác dụng của nhiệt độ, hình dạng của các mẫu bị biến đổi qua các trạng thái: kết khối - biến mềm - cầu - bán cầu - chảy tràn, kết quả cho trong bảng 4. Khoảng nhiệt độ biến đổi trạng thái từ cầu qua chảy tràn được thể hiện ở hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng B_2O_3 tới nhiệt độ chảy tràn trong đồ thị hình 2.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình dạng của mẫu.

Mẫu	Các nhiệt độ biến đổi hình dạng mẫu (°C)				
	Kết khối	Biến mềm	Cầu	Bán cầu	Chảy tràn
B_0	470	810	825	844	868
B_{05}	460	732	762	804	838
B_{10}	455	702	731	779	811
B_{15}	455	657	707	758	796
B_{20}	450	648	688	735	763
B_{25}	455	519	617	704	735
B_{30}	464	564	622	649	721



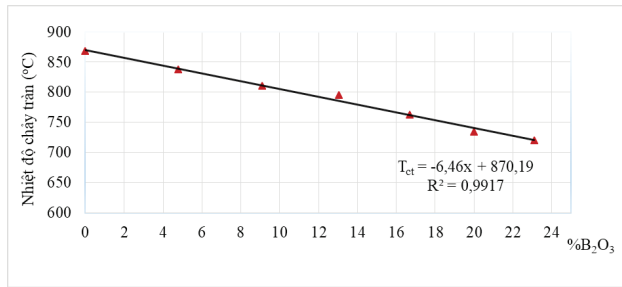
Hình 1. Khoảng chảy của các mẫu dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.

Kết quả từ hình 1 và 2 cho thấy, B_2O_3 giúp mở rộng khoảng nhiệt độ chảy (xác định trong khoảng nhiệt độ bán cầu - chảy tràn) của frit. Khi hàm lượng B_2O_3 tăng (mẫu B_{25} và B_{30}), khoảng chảy của mẫu là 118-99°C, rộng hơn hẳn khi không có B_2O_3 (B_0) (khoảng chảy 43°C). Khoảng chảy của mẫu rộng đồng nghĩa với thời gian men chảy tăng, độ nhớt của men giảm, men bám lớp cơ sở tốt.

Nếu gọi T_{ct} là nhiệt độ chảy tràn, x là % khối lượng B_2O_3 thì sẽ xác định được công thức thực nghiệm (hình 2) như sau:

$$T_{ct} = -6,46x + 870,19 \text{ (với } R^2=0,9917)$$

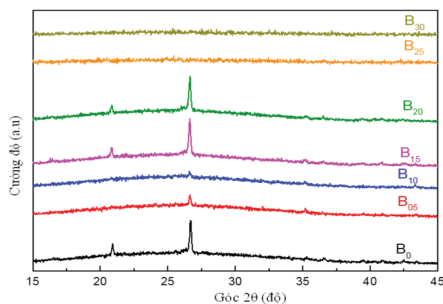
Hệ số tương quan R cao chứng tỏ sự phù hợp của mô hình tuyến tính nhiệt độ - thành phần B_2O_3 so với mẫu B_0 .



Hình 2. Ảnh hưởng hàm lượng B_2O_3 tới nhiệt độ chảy tràn.

Biến đổi pha của các mẫu

Hình 3 là phổ nhiễu xạ XRD của các frit với hàm lượng B_2O_3 khác nhau.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu frit.

Các mẫu B_0 , B_{15} , B_{20} có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng tinh thể quartz tại $2\theta \approx 26,7$ (độ). Các mẫu B_{25} , B_{30} không còn đỉnh đặc trưng

của quartz, chứng tỏ mẫu đã thủy tinh hóa tốt hơn. Đỉnh đặc trưng với tinh thể quartz của mẫu B_{05} - B_{10} rất thấp có thể liên quan tới hiện tượng biến đổi phối trí của B_2O_3 (5-10%k.l.) khi có mặt Na_2O [11]. Nhìn chung, tất cả các mẫu đều có thành phần pha chính là pha vô định hình.

Kết luận

B_2O_3 trong khoảng 0-23,08% làm giảm nhiệt độ chảy của men frit trong hệ SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - Li_2O - K_2O - ZnO - B_2O_3 có thành phần hóa (%k.l.) SiO_2 : 52,87; Al_2O_3 : 15,49; Na_2O : 14,33; Li_2O : 7,17; K_2O : 4,40; ZnO : 5,74. Với các nguyên liệu soda (Na_2CO_3), cát (SiO_2), kẽm oxit (ZnO), axit boric (H_3BO_3), lithi cacbonat (Li_2CO_3), nepheline ($(K,Na)AlSiO_4$) được dùng cho thấy nhiệt độ giảm từ 868°C xuống 721°C.

Với hệ men được chọn, trong khoảng thành phần (%k.l.) B_2O_3 nhỏ hơn 23,08%, có thể tính nhiệt độ chảy theo công thức sau:

$$T_{ct} = -6,46x + 870,19 \text{ (với } R^2=0,9917)$$

Khi thêm B_2O_3 vào thành phần, men sẽ thủy tinh hóa tốt hơn, có khoảng biến đổi nhiệt độ tạo pha lỏng từ cầu sang chảy tràn dài hơn. Điều này giải thích cho việc men có B_2O_3 thường chảy đều, bóng và đẹp, thích hợp cho men trang trí các sản phẩm thủy tinh hay sứ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này nhận được sự hỗ trợ từ Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số T-CNVL-2017-09. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Casasola, J. Ma Rincon', M. Romero (2012), "Glass-ceramic glazes for ceramic tiles", *J. Mater. Sci.*, **47**, pp.553-582.
- [2] T.P.G. Rosales-Sosa, J. Lira-Olivares, J.B. Carda-Castelló (2013), "Effect of Fluxing Additives in Iron-rich Frits and Glazes in the Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 System", *Interceram.*, **2**, pp.126-130.
- [3] Đỗ Quang Minh (2015), *Kỹ thuật sản xuất vật liệu gốm sứ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [4] M. Katz (2012), "Boron in glazes", *Ceramics monthly*.
- [5] O.V.S.A.M. Salakhov, V.I. Remiznikova, and V.G. Khozin (2001), "Low - melting glaze for structural ceramics", *Glass and Ceramics*, **58(5-6)**, pp.174-175.
- [6] M.P.M. Gomez-Tena, E. Bou, S. Cook, M. Galindo (2010), "Use of a new borate raw material for glaze formulation", *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, **49(4)**, pp.319-326.
- [7] C. Venturelli (2011), "Heating Microscopy and its Applications", *Microscopy Today*, **19**, pp.20-25.
- [8] C.B. Francesco Montanari, Paola Miselli, Miriam Hanuskova (2013), "Application of heating microscopy on sintering and melting behaviour of natural sands of archaeological interest", *Ceramics - Silikáty*, **57(3)**, pp.258-264.
- [9] M.E.S. Link (2004), "Glaze characterisation using the hot stage microscope: a practical approach", *Castellón (Spain) Qualicer*, pp.100-105: <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0432220e.pdf>.
- [10] B. Burzacchini (1996), "Use of the hot stage microscope to evaluate of frits and glazes at different heating rates", *Castellón (Spain) Qualicer*, pp.701-709: <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9622120e.pdf>.
- [11] A.H. Silver, P.J. Bray (1958), "Nuclear magnetic resonance absorption in Glass. I. Nuclear Quadrupole Effects in Boron Oxide, Soda-Boric Oxide, and Borosilicate Glasses", *The Journal of Chemical Physics*, **29(5)**, pp.984-990. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1744697>.