

TS. LÊ VĂN THANH
KS. NGUYỄN MINH PHƯƠNG

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CHẤT MÀU GỐM SỨ



NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG

TS. LÊ VĂN THANH - KS. NGUYỄN MINH PHƯƠNG

**CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
CHẤT MÀU GỐM SỨ**

**NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG
HÀ NỘI - 2004**

MỞ ĐẦU

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 tiết tấu hoa văn rất đẹp làm cho giá trị thẩm mỹ của chúng loại sản phẩm này được nâng lên rất cao. Nghệ thuật trang trí các sản phẩm gốm sứ bằng các chất màu gốm sứ đã và đang được phổ biến rất rộng rãi và ngày càng được hoàn thiện nâng lên một tầm cao mới, đáp ứng thoả mãn cho mọi nhu cầu sử dụng của con người. Phủ các chất màu gốm sứ trên bề mặt các sản phẩm gốm sứ bảo đảm cho các hình ảnh trang trí nghệ thuật của chúng có độ bền vĩnh cửu. Khác với các chất màu hữu cơ, các chất màu gốm sứ có độ bền rất cao chống lại các tác động của ánh sáng, của nhiệt độ, môi trường và bền mãi với thời gian.

Các chất màu gốm sứ là hỗn hợp các piemen khoáng chịu nhiệt và được kết hợp hoặc là với các thủy tinh dễ chảy (đối với các chất màu trên men), hoặc là với các phối liệu gốm sứ và các loại men (đối với các chất màu dưới men), hoặc là các thủy tinh màu có thành phần đặc biệt. Như vậy các piemen là nguồn nguyên liệu cơ bản để chế tạo các chất màu gốm sứ. Các piemen gốm sứ thường là các aluminát hoặc các silicat thuộc loại spinel, vilerít, granát, corund, silimanít, trong một số trường hợp là các photphát, mólipđát, vônphramát và vanadát. Các piemen được đặc trưng bởi khả năng tạo màu cao, bền vững vĩnh cửu với các tác động của hóa học, ánh sáng, các loại dầu mỡ và nhiệt độ cao.

Các chất dẫn màu trong các piemen là các ôxyt của các nguyên tố B, Al, Bi, Fe, Co, Cd, Mn, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn và các loại khác.

Các piemen gốm sứ được thu nhận bằng các cách sau : Nung các muối, các ôxyt hoặc các hydrôxyt của các kim loại tương ứng ; hoặc là bằng cách đồng thời lắng đọng các hydrôxyt của các muối cacbonát và sau đó nung các cặn lắng đọng ; cũng như bằng cách nung nóng chảy các muối và các hỗn hợp.

Để thu nhận được các picmen, các chất hóa học khác nhau có trong thành phần của chúng cần phải được trộn rất cẩn thận. Việc này thường được thực hiện bằng các cách sau đây :

a) Nghiền các chất ban đầu với nước ở trong máy nghiền bi, phương pháp này chỉ sử dụng đối với các chất chóng tan trong nước.

b) Nung nóng chảy hai hoặc nhiều muối của kim loại trong nước kết tinh của chúng và sau đó thiêu kết cho tới dạng ôxyt và rửa kỹ lưỡng.

c) Lắng đọng từ dung dịch nước các phối liệu muối kim loại, rửa kỹ lưỡng, sấy cạn lắng đọng và sau đó hòa tan tất cả các muối mẫu, làm mất nước bằng bay hơi và sấy khô.

d) Tắm ướt bằng dung dịch nước các muối mẫu của ôxyt nhôm, ôxyt silíc, cao lanh, ôxyt kẽm, v.v...

Thực tế sản xuất các picmen chỉ ra rằng càng trộn kỹ bao nhiêu thì chất lượng các picmen càng tốt bấy nhiêu. Trộn là một trong những công đoạn quan trọng và quyết định nhất.

Công đoạn tiếp theo là nung hỗn hợp thu nhận được. Trong khi nung, đặc trưng của môi trường khí (ôxyt hóa hoặc khử) có một ý nghĩa rất quan trọng, bởi vì khi nung thì các hợp chất hóa học khác nhau trong hỗn hợp thường xuyên xảy ra các phản ứng hóa học rất phức tạp mà cho đến nay vẫn chưa được nghiên cứu kỹ. Khi nung các picmen kẽm thì môi trường khí phải nhất thiết là ôxy hóa vì nếu môi trường khác sẽ có thể xảy ra quá trình khử các ôxyt thành kim loại dẫn tới picmen có thể thành phế thải. Ngược lại, khi chuẩn bị các picmen crôm cần phải bảo đảm môi trường khử để có thu nhận được mẫu có tông màu rực rỡ hơn.

Quá trình nung các picmen thường thực hiện ở nhiệt độ cao (900°C - 1400°C) trong một thời gian nhất định. Chẳng hạn khi chuẩn bị các picmen coban mẫu tím thường nung ở nhiệt độ 1300°C - 1320°C vì ở nhiệt độ thấp hơn thì các picmen này sẽ không có một tông màu tím đồng nhất. Các picmen mẫu vàng hoặc mẫu vàng tươi thường nung ở nhiệt độ không cao lắm. Nhiệt độ nung có ảnh hưởng rất lớn tới sự hình thành các picmen. Rất nhiều các silicat bền vững chỉ trong một khoảng nhiệt độ nhất định, còn sau đó sẽ thay đổi màu hoặc sẽ bị phân hủy. Chỉ có một số rất ít silicat khi làm nguội giữ được màu sắc ban đầu. Ví dụ silicat mẫu nâu của ôxyt sắt khi

nung ở nhiệt độ cao hơn 1200°C sẽ bị phân hủy thành ôxy và silicát của ôxyt sắt hóa trị hai. Còn khi làm nguội chậm lại tạo thành silicát ôxyt sắt với màu sắc ban đầu. Rất nhiều silicát ở nhiệt độ 900°C - 1000°C cho màu sắc rất sặc sỡ, song ở nhiệt độ cao hơn lại có màu rất khác. Chẳng hạn silicát của ôxyt đồng khi nung ở nhiệt độ 1200°C có màu đỏ rất đẹp, còn nếu nung nhiệt độ cao hơn ở 1300°C thì lại cho màu vàng nâu. Ở nhiệt độ cao thì các aluminát đồng rất bền vững. Đã xác định được rằng khi có mặt ôxyt nhôm hoặc axít boríc thì màu xanh của silicát ôxyt đồng sẽ bị chuyển thành màu xanh lá cây. Thông thường ôxyt nhôm thúc đẩy cho các phản ứng hình thành các silicát tạo màu, tăng vận tốc phản ứng và trong nhiều trường hợp tham gia với vai trò chính trong các phản ứng này.

Trên cơ sở các kinh nghiệm sản xuất đã xác nhận được rằng khi nung ở nhiệt độ không cao lắm trong một khoảng thời gian liên tục thì sự ảnh hưởng hoàn toàn khác so với khi nung ở nhiệt độ cao trong một thời gian ngắn. Xuất phát từ đó người ta đã thiết lập các quy trình công nghệ khác nhau để tổng hợp cho loại piemen này hoặc loại piemen khác mà chất lượng của chúng phụ thuộc không những vào nhiệt độ nung mà cả thời gian nung. Chẳng hạn muốn nhận được màu sắt đỏ tươi thì khi nung piemen sắt phải thực hiện ở nhiệt độ 800°C, nếu muốn có được màu sẫm hơn (đỏ sẫm, tím) thì phải nung ở nhiệt độ cao hơn hoặc với thời gian dài hơn. Chế độ nung các piemen phụ thuộc vào các thành phần của chúng và được xác định bằng con đường thực nghiệm.

Sau khi nung các piemen thu được ở dạng bột hoặc là tăng cứng phụ thuộc vào bản chất tự nhiên của chúng. Các piemen ở dạng tăng cứng sẽ được nghiền mịn. Các phương tiện sử dụng cho mục đích này rất đa dạng và phụ thuộc vào bản chất vật lý các sản phẩm thu được sau nung. Để chuẩn bị các mẫu trên men thì các chất ban đầu có trong thành phần của chúng được trộn và nghiền mịn trong máy nghiền bi. Việc định lượng được thực hiện theo tỷ lệ 1 : 1 : 1, nghĩa là một phần bột mịn chất mẫu với một phần nước và một phần bi nghiền. Thời gian nghiền chất mẫu dao động trong khoảng 168 - 192 giờ, kết thúc thời gian nghiền được xác định bằng phân còn lại trên sàng 10.000 lỗ/cm² là không được vượt quá 0,2%. Sau khi nghiền, chất mẫu được rửa với mục đích giảm tối thiểu các muối tan có trong đó và sau đó sấy khô và sàng để loại các hạt thô. Sau khi sấy và loại bỏ các hạt thô chúng ta thu được chất mẫu cần thiết.

Các chất mẫu gốm sứ phải thỏa mãn các yêu cầu cơ bản sau đây :

- Phải bền vững với tác động của nhiệt độ cao trong quá trình đưa mẫu lên sản phẩm gốm.
- Không bị tác động hòa tan các chất nóng chảy, các loại men và chất cháy.
- Dễ dàng phủ trang trí lên sản phẩm.
- Có tính kinh tế.

Để có thể đồng thời tuân thủ toàn bộ các yêu cầu nêu trên là rất khó. Yêu cầu khó nhất là làm sao phải thu nhận được tông màu cần thiết. Thông thường mỗi một tông màu chỉ có thể thu nhận được khi phối hợp một số lượng thành phần rất hạn chế. Một số hệ nguyên tố hóa học cơ bản sử dụng để thu nhận chất mẫu gốm sứ hiện nay được giới thiệu ở bảng 1.

Bảng 1. Các hệ nguyên tố hóa học cơ bản sử dụng để sản xuất các chất mẫu gốm sứ

| Mẫu | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------------|--------------------|----------|---------|----------|-------------|--------------------------------|
| Xanh | Xanh lá cây | Vàng | Da cam | Đỏ | Tím | Nâu | Đen | Trắng |
| Co - Al | Co - Cr | Pb - Sb | Cd-Se-S | Cd-Se-S | Au - Al | Fe-Cr-Zn | Fe-Cr-Co | SnO ₂ |
| Co - Zn | Co - Cr - Zn | Pb-Sb-Sn | PbCrO ₂ | | | Fe-Cr-Mn | Fe-Cr-Co-Ni | ZrO ₂ |
| Co - Si | Co - Cr - Al | Pb-Sb-Zn | V - Pb | Au - Al | Cr - Sn | Fe - Cr | Fe-Cr-Co-Mn | TiO ₂ |
| Co - Al - Zn | Co - Cr - Si | | | | | | | NaF |
| Co - Al - Si | Cr | V - Sn | | Cr-Sn-Ca | Fe - O | Cr - Zn | Cr - Cu | Sb ₂ O ₃ |
| | Cr - Si | V - Zn | | Cr-Sn-Si | | | | PbMoO ₄ |
| | Cr - Ca - F | | | | | Fe - O | | CeO ₂ |
| | Cr - Br | Sb-Ti-Cr | | Fe - O | | | | As ₂ O ₃ |
| | | V | | Mn - P | | Sb-Ti-Cr | | |
| | | V - Si | | | | | | |
| | | V-Si-Al | | | | | | |
| | | PbCrO ₃ | | | | | | |
| | | BaCrO ₂ | | | | | | |
| | | SrCrO ₂ | | | | | | |
| | | ZnCrO ₂ | | | | | | |

Sử dụng bất kỳ hệ nguyên tố hóa học cơ bản nào trong số các hệ đã nêu ra có thể thiết lập được một dãy tông mẫu khác nhau khi thay đổi tỷ lệ các chất đưa vào trong thành phần của chúng. Các tông mẫu khác nhau có thể tạo thành bằng con đường khác nhờ việc khác nhau khi lựa chọn các nguyên liệu sử dụng (các ôxyt, các muối cacbonát v.v...), hoặc bằng các phương pháp chuẩn bị các hỗn hợp ôxyt kim loại, hoặc nhiệt độ nung kết thúc quá trình hoặc đặc trưng của ngọn lửa hoặc mức độ sạch cũng như độ mịn nguyên liệu ban đầu.

Trong các chất mẫu gốm sứ sử dụng, ngoài các picmen còn có các chất trợ dung và một số chất khác được đưa thêm vào thành phần các chất mẫu nhằm tăng độ bền và cường độ của chúng.

Theo đặc tính sử dụng các chất mẫu gốm sứ được chia thành hai loại: chất mẫu lên men (dễ chảy hoặc được gọi là chất mẫu nhẹ lửa) và chất mẫu dưới men (khó chảy hoặc là chất mẫu nặng lửa).

Các chất mẫu trên men sử dụng để trang trí cho các sản phẩm gốm xốp và sứ. Chúng được phủ một lớp mỏng lên trên bề mặt sản phẩm đã phủ men nung sơ bộ. Chúng tạo ra trên bề mặt một lớp phim mỏng, gắn chặt với bề mặt xương gốm sứ khi nung trong lò nung ở nhiệt độ 720°C - 850°C . Các chất mẫu trên men sau khi phủ chúng trên men của xương gốm sứ và nung thường có độ bóng rất đẹp và tông mẫu rất sáng, nhưng về mặt hóa học và cơ học thì chúng kém bền hơn so với các chất mẫu dưới men. Chúng loại các chất mẫu trên men rất phong phú.

Các chất mẫu dưới men thường được phủ trực tiếp lên các sản phẩm đã nung sơ bộ hoặc đã sấy khô, sau đó các sản phẩm này được phủ men và chúng được nung cùng nhau. Nhờ có một lớp men bóng và trong suốt che phủ trên lớp chất mẫu nên các chất mẫu này bám rất chặt trên bề mặt sản phẩm và có mẫu rất đẹp. Tuy nhiên chủng loại chất mẫu dưới men rất hạn chế, bởi chỉ có rất ít các ôxyt mẫu của kim loại chịu đựng được nhiệt độ cao mà không bị phân hủy. Trong chủng loại các chất mẫu dưới men cho gốm xốp nung ở nhiệt độ 1160°C - 1200°C không có được các tông mẫu rực rỡ. Còn chủng loại chất mẫu dưới men cho sứ nung tới nhiệt độ 1400°C cho tới nay thì chỉ có một số rất ít chất mẫu. Song các chất mẫu này với những đặc tính thẩm mỹ và độ bền vững rất cao đã trở nên rất quý giá, vì vậy phát triển mở rộng chủng loại gam chất mẫu dưới men này đang là một nhiệm vụ quan trọng trong lĩnh vực tổng hợp chất mẫu gốm sứ của các nhà khoa học trên thế giới hiện nay.

Chương I

NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT CÁC CHẤT MẪU GỐM SỨ

1.1. CÁC HỆ SPINEL CƠ BẢN

Các chất mẫu gốm sứ có độ bền đặc biệt đều có thể thu nhận được khi sử dụng các oxít kim loại hoặc các hỗn hợp của chúng với các oxít nhôm Al_2O_3 , oxít silíc SiO_2 , oxít kẽm ZnO và các oxít khác ; còn các loại spinel và các hợp chất tương tự của chúng nhờ có đặc trưng của cấu trúc tinh thể (sự xếp đặt nguyên tử rất chắc đặc) mà rất bền vững dưới tác động của nhiệt độ cao và các hợp chất hóa học khác.

Các spinel là các hợp chất hóa học dạng $AO.R_2O$ được kết tinh ở hệ lập phương. Tuy nhiên hiện nay do nhiều nguyên nhân khác nhau mà giới hạn sự kết tinh ở hệ lập phương đã được loại bỏ và thuật ngữ spinel được phổ cập cho các loại hợp chất của hệ này mà không phụ thuộc vào chúng kết tinh ở dạng hệ nào.

Trong tự nhiên các spinel rất ít gặp và một số spinel thì hoàn toàn không tồn tại. Chính vì thế mà việc tổng hợp các spinel là đối tượng của rất nhiều công trình nghiên cứu.

Trong số các cation hóa trị 2 có ý nghĩa nhất trong các hợp chất spinel này là các nguyên tố Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni.

Các cation hóa trị 3 thường gặp là Al, Cr, Mn, Fe và ít gặp hơn là Ga, In, La, Ti, V, Sb.

Để nhận được các spinel thường sử dụng các phương pháp khác nhau, trong đó phổ biến nhất là tổng hợp chúng ở nhiệt độ cao (các phản ứng ở pha rắn, cũng như trong sự có mặt của các phản ứng nóng chảy). Bằng các con đường như trên có thể thu nhận được hầu hết các loại spinel được biết đến cho đến thời điểm hiện nay.

Phương pháp tổng hợp các spinel trong pha rắn có một ý nghĩa đặc biệt vì trong trường hợp này có thể dễ dàng thu nhận được các chất ở dạng sạch hoàn toàn không có tạp chất.

1.1.1. Hệ spinel với ôxít magiê

Nhờ có những đặc trưng về tính chất cũng như khả năng thu nhận dễ dàng của spinel Mg nên chúng có giá trị nhất đối với chất mẫu gốm sứ. Các spinel magiê đều được nghiên cứu khá kỹ lưỡng.

Trong tự nhiên thường gặp các spinel magiê sau đây : $MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ ở dạng dung dịch rắn trong crômít $FeCrO_4$, $MgFe_2O_4$ (magiêziôpherit). Tất cả các spinel này và các spinel khác đều thu nhận được bằng con đường nhân tạo. Trong số các spinel thì spinel $MgAl_2O_4$ được nghiên cứu rất kỹ về cả phương pháp tổng hợp và các tính chất của nó. Spinel này kết tinh ở hệ lập phương và có độ cứng rất cao. Nhiệt độ nóng chảy của nó là $2135^\circ C$. Về mặt hóa học nó rất bền vững, ở nhiệt độ cao chịu được các tác động xâm thực của các chất nóng chảy khác nhau, spinel này tạo thành các dung dịch rắn với một dãy các spinel mẫu. Vì vậy nó là spinel cơ bản để thu nhận được các chất mẫu gốm sứ rất bền và đẹp.

Trong sản xuất các chất mẫu gốm sứ và vật liệu chịu lửa, hệ $MgO - Cr_2O_3$ có ý nghĩa rất lớn, vì vậy nó đã được rất nhiều các công trình nghiên cứu để cập tới. Trong công trình của mình, giáo sư A.X.Bêrêrnôi đã khẳng định rằng sự hình thành $MgCr_2O_4$ trong pha rắn diễn ra với vận tốc rất cao so với sự hình thành $MgAl_2O_4$ và trong thực tế sự hình thành này kết thúc trong khoảng thời gian 2 giờ ngay ở nhiệt độ $1350^\circ C$, thấp hơn khoảng $150^\circ C$ so với $MgAl_2O_4$.

1.1.2. Hệ spinel với ôxít kẽm

Các nghiên cứu sự hình thành các spinel kẽm ở pha rắn đã được thực hiện rất cụ thể vì hệ spinel này rất thuận lợi trong việc thực nghiệm.

Aluminát kẽm (ganít) $ZnAl_2O_4$ có mặt trong tự nhiên, nhưng ngay trong thế kỷ XIX nó đã được thu nhận nhân tạo từ các chất nóng chảy. Thời gian gần đây hợp chất này đã được tổng hợp bằng cách cho phản ứng trong pha rắn các hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 . $ZnAl_2O_4$ kết tinh ở hệ lập phương và có hệ số chiết suất ánh sáng 1,805. Nhiệt độ nóng chảy ở $1930^\circ C$. Hợp chất này ở dạng các dung dịch rắn với các spinel tạo mẫu mạnh khác (như coban, niken, v.v...) có giá trị rất lớn. Các dung dịch rắn này đã được giáo sư X.G. Tumanốp nghiên cứu rất kỹ và chúng là các chất mẫu gốm sứ rất tuyệt vời với độ bền khá cao.

Rất nhiều công trình khoa học nghiên cứu tổng hợp $ZnCr_2O_4$. Trong thế kỷ XIX hợp chất này đã thu nhận được bằng cách nung nóng chảy ZnO và Cr_2O_3 có cho thêm các chất khoáng hóa, còn hiện nay thường được tổng hợp bằng các phản ứng trong pha rắn. Khi có mặt chất nóng chảy KCl thì $ZnCr_2O_4$ tạo thành rất tốt ngay ở nhiệt độ $1000^\circ C$. Hợp chất này kết tinh ở hệ lập phương. Nó có màu nâu xanh và có thể sử dụng rất tốt trong chất màu gốm sứ.

Ferit kẽm $ZnFe_2O_4$ kết tinh ở hệ lập phương và có màu nâu. Các ferit kẽm, coban và niken thu nhận được từ các hydrôxít khi đun sôi chúng trong nước, nhưng các ferit Mg , Ba hoặc Pb thì không thể thu nhận từ phương pháp này. Giáo sư X.G.Tumanốp đã thu nhận các hợp chất này bằng các phản ứng ở trạng thái rắn như các spinel kẽm khác như $ZnCo_2O_4$.

1.1.3. Hệ spinel với ôxít coban

Aluminát coban $CoAl_2O_4$ được thu nhận bằng các phản ứng trong pha rắn có sự tham gia của các chất khoáng hóa. $CoAl_2O_4$ là một trong những chất màu tím gốm sứ đẹp nhất. Hợp chất này có hệ số chiết suất ánh sáng cao ($> 1,76$) và nhiệt độ nóng chảy của nó là $1960^\circ C$.

Giống như aluminát, crômít coban $CoCr_2O_4$ cũng đã thu nhận được rất nhiều lần. Trong phản ứng ở pha rắn ngay ở nhiệt độ $1000^\circ C$ và sau 2 giờ đã tạo thành rất mạnh hợp chất màu xanh tím $CoCr_2O_4$, kết tinh ở hệ lập phương như $CoAl_2O_4$.

Ferit coban $CoFe_2O_4$ có thể hình thành trong các phản ứng ở pha rắn hoặc khi đun sôi ở dạng các hydrôxít. Các chất màu nâu đen này kết tinh ở hệ lập phương. Ngoài ra còn có spinel hợp chất CoO , Co_2O_3 . Trong chủng loại chất màu gốm sứ còn sử dụng Ôrtôtitanát coban $2 CoO.TiO_2$ hoặc Co_2TiO_4 được nhuộm màu xanh lá cây.

1.1.4. Hệ spinel với ôxít niken

Aluminát niken $NiAl_2O_4$ hình thành hoặc ở pha rắn khi nung các ôxít, hoặc khi đun sôi các cặn hydrôxít.

Hỗn hợp NiO và Al_2O_3 khi nung tới $690^\circ C$ ban đầu có màu nâu, sau đó ở $730^\circ C$ chuyển sang màu xanh sáng. Nhiệt độ càng tăng lên thì màu của nó càng sẫm lại. $NiAl_2O_4$ kết tinh ở hệ lập phương. Hệ số chiết suất ánh sáng

1,875 nhiệt độ nóng chảy 2020°C. NiAl_2O_4 tạo thành các dung dịch rắn với cả NiO, cũng như với cả Al_2O_3 .

Crômít niken NiCr_2O_4 được tạo thành chủ yếu bằng các phản ứng trong pha rắn. Các nghiên cứu về Ronghen chỉ ra rằng, hệ NiO - Cr_2O_3 chỉ có một hợp chất duy nhất là NiCr_2O_4 .

Ferít niken có mặt trong tự nhiên ở dạng khoáng trevôrit NiFe_2O_4 . Hợp chất này đã thu nhận bằng cách tổng hợp ở pha rắn hoặc đun nóng các cặn hydroxit, nó kết tinh ở hệ lập phương và có màu nâu đỏ với các vết tím.

Giáo sư X.G.Tumanốp đã thu nhận bằng phản ứng trong pha rắn spinel NiCo_2O_4 , ngoài ra được biết rằng ôxít Ni_3O_4 cũng là một loại spinel.

1.2. NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT CÁC CHẤT MÀU GỐM SỨ

Các nguyên liệu để sản xuất các chất màu gốm sứ thường sử dụng các ôxít và các hợp chất của các nguyên tố Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sb, Cd, Sn, Zn, Al, Cl, Pt, In, Au, Ag và các loại khác. Các nguyên liệu để sản xuất các chất màu gốm sứ phải sạch về bản chất hóa học và không có bất cứ tạp chất nào trong thành phần của chúng.

Chuẩn bị và gia công các nguyên liệu có ý nghĩa quyết định trong việc sản xuất chất màu gốm sứ, vì vậy các phương pháp chuẩn bị, các chế độ công nghệ phù hợp phải tuyệt đối tuân thủ nghiêm ngặt.

1.2.1. Hợp chất của coban Co

Ôxít coban hóa trị hai CoO - bột màu ôliu, ở nhiệt độ 2800°C bắt đầu phân hủy, mất ôxy ; ở nhiệt độ 18°C CoO hấp thụ ôxy để tạo thành Co_3O_4 . Thu nhận CoO bằng cách nung nóng kim loại Co hoặc Co(OH)_2 và CoCO_3 .

Clorít coban $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - tinh thể màu đỏ hoặc màu da cam, ở nhiệt độ 49°C chuyển hóa thành $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ở nhiệt độ 58°C thành $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và ở nhiệt độ 90°C thành $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mất nước hoàn toàn ở nhiệt độ 140°C. CoCl_2 mất nước có màu xanh tím. Hợp chất này tan trong nước và axít đậm đặc, thu nhận clorít coban bằng cách hòa tan ôxít coban trong axít clohydrít HCl.

Nitrát coban $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - là tinh thể màu đỏ rực, hút nước và dễ hoà tan trong nước. Thu nhận bằng cách hòa tan các ôxít, hydroxit, sunfít hoặc cacbonát coban trong axít nitric.

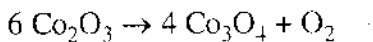
Sunfát cöban $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - tinh thể màu hồng, dễ tan trong nước. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng biberít. $CoSO_4$ không nước có màu hồng.

Cácbonát cöban $CoCO_3$ - tinh thể bột màu đỏ hồng, khi nung sẽ phân hủy ở nhiệt độ nóng chảy, không tan trong nước nhưng dễ tan trong axit.

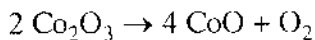
Axétát cöban $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ - tinh thể màu đỏ, tan trong nước.

Ôxít hóa trị hai - ôxít cöban CoO . $Co_2O_3 = Co_3O_4$ - bột màu nâu.

Ôxít cöban Co_2O_3 - bột màu đen xám, không tan trong nước, tan trong axit tách O_2 và tạo muối cöban hóa trị hai, ở nhiệt độ $600^\circ C - 700^\circ C$ chuyển sang Co_3O_4 :



Ở nhiệt độ $1150^\circ C - 1200^\circ C$ chuyển thành CoO :



Hiện tượng tách ôxy có thể gây hại do các bọt khí ôxy phá hủy tính trọn vẹn của men.

Ôxít cöban được chế tạo bằng nung $Co(NO_3)_2$ ở nhiệt độ thấp. Như một sản phẩm kỹ thuật, ôxít cöban thường có chứa một lượng nhỏ tạp chất các kim loại khác (như niken, mangan, sắt). Ôxít cöban nhiễm bẩn sẽ không cho phép thu nhận được các chất màu sạch vì tạp chất ảnh hưởng lên sự tạo màu.

1.2.2. Các hợp chất của crôm Cr

Ôxít crôm Cr_2O_3 - hạt tinh thể khó nóng chảy, màu xanh lá cây sẫm, không tan trong nước, axit, kiềm và có đặc tính đặc biệt bền vững đối với tác động của ánh sáng, của môi trường, nhiệt độ cao và của các loại khí độc hại (như SO_2 , H_2S). Trong thiên nhiên ôxít crôm thường gặp ở dạng khoáng sắt - crôm $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Thu nhận được ôxít crôm chủ yếu bằng cách tiến hành khử quặng crômít kali bằng lưu huỳnh và than khi nung luyện hỗn hợp này ở khoảng $1300^\circ C$. Để chế tạo các loại chất màu gốm sứ thường sử dụng ôxít crôm, nhận được bằng cách nung luyện anhydrit crôm CrO_3 trong môi trường khử ở nhiệt độ $1300^\circ C - 1320^\circ C$.

Ôxít crôm ở dạng sạch cho màu xanh lá cây còn ở dạng hợp chất với ôxít thiếc, kẽm, canxi, cöban và các chất khác cho nhiều màu khác nhau.

Yêu cầu kỹ thuật đối với ôxít crôm kỹ thuật được giới thiệu trong bảng 2.

Bảng 2. Yêu cầu kỹ thuật của ôxít crôm kỹ thuật

| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại mác, % | | | |
|--|--------------------------------|--------|--------|--------|
| | OX - E | OX - B | OX - 1 | OX - 2 |
| Cr tính cho Cr ₂ O ₃ không nhỏ hơn | 98 | 98 | 98 | 97,5 |
| S không lớn hơn | 0,03 | 0,06 | - | - |
| Chất tan trong nước, không lớn hơn | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |

Hydrôxít crôm Cr(OH)₃. 2H₂O - bột vô định hình, màu xanh xám hay xanh lá cây xám, tan trong axit và không tan trong nước.

Clorua crôm CrCl₃. 6H₂O - tồn tại ở dạng tinh thể hạt nhỏ hoặc dạng bột tinh thể màu xanh lá cây xám, tan trong axit và không tan trong nước.

Nitrat crôm Cr(NO₃)₃. 9H₂O - tinh thể màu đen, ngâm nước dễ tan trong nước.

Sunfát crôm Cr₂(SO₄). 6H₂O - bột màu xanh lá cây hoặc các phiến màu xanh lá cây xám, tan trong nước.

Phèn crôm K₂Cr₂(SO₄). 12H₂O - là các tinh thể màu tím sẫm, tan trong nước, chúng thường được chế tạo bằng cách khử bicrômát kali với sự có mặt một lượng cần thiết axit sunfuaric H₂SO₄.

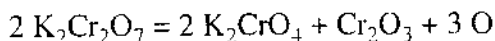
Crômít FeO. Cr₂O₃ hay FeCr₂O₄ là loại khoáng hệ lập phương, thường có chứa tạp chất magiê và nhôm, có màu nâu đen.

Anhydric crôm Cr₂O₃ - tinh thể màu đỏ sẫm ngâm nước, là chất ôxy hóa mạnh. Khi tiếp xúc có thể đốt cháy rượu cũng như đốt cháy giấy và các chất hữu cơ khác, dễ tan trong nước tạo axit crôm H₂CrO₄. Ở 250°C có thể tách ra O và Cr₂O₃; rất độc, cần bảo quản Cr₂O₃ trong bình kín có nút nhám.

Theo yêu cầu kỹ thuật anhydric crôm kỹ thuật phải có dạng các phiến nhỏ dày 1 - 3 mm, màu tím đỏ nhạt hoặc sẫm và có thành phần, % :

| | | |
|--|---|------|
| Cr ₂ O ₃ | ≥ | 98,5 |
| Chất không hòa tan trong nước | ≤ | 0,2 |
| Sunfát (SO ₄) | ≤ | 0,4 |
| Kim loại kết tủa bởi Na ₂ CO ₃ | ≤ | 0,7 |

Bicrômát kali $K_2Cr_2O_7$ - tinh thể màu vàng da cam. Dễ tan trong nước. Ở nhiệt độ cao sẽ phân hủy :



$K_2Cr_2O_7$ được chế tạo bằng cách oxy hóa crômít FeO. Cr_2O_3 - là các chất khoáng giàu crôm nhất trong tự nhiên.

Theo yêu cầu kỹ thuật bicrômát kali có màu đỏ da cam và đảm bảo như nêu trong bảng 3.

Crômát kali $K_2Cr_2O_7$ - tinh thể nhỏ màu vàng, dễ tan trong nước.

Bảng 3. Yêu cầu kỹ thuật của bicrômát kali

| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại, % | |
|---|----------------------------|------|
| | 1 | 2 |
| Bicrômát kali, không nhỏ hơn | 98,5 | 97,2 |
| Độ ẩm, không lớn hơn | 1,0 | 1,5 |
| Cặn không tan trong nước, không lớn hơn | 0,15 | 0,25 |

1.2.3. Các hợp chất sắt Fe

Sunfát sắt $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - tinh thể màu xanh lá cây sáng, dễ tan trong nước. Khi nung nóng sáu phân tử nước kết tinh sẽ mất, còn phân tử nước kết tinh thứ 7 chỉ mất ở $300^\circ C$. Theo yêu cầu kỹ thuật sunfát sắt kỹ thuật phải ở dạng tinh thể có kích thước khác nhau, màu xanh nước biển pha xanh lá cây và có các thông số nêu trong bảng 4.

Bảng 4. Yêu cầu kỹ thuật sunfát sắt kỹ thuật

| Thành phần | | Hàm lượng chứa trong các loại, % | |
|----------------------|--------|----------------------------------|------|
| | | 1 | 2 |
| $FeSO_4$ | \geq | 53,0 | 47,0 |
| Axít sunfuaric tự do | \leq | 0,25 | 1,0 |
| Chất không hòa tan | \leq | 0,4 | 1,0 |

Ôxít sắt Fe_2O_3 - dạng bột màu gạch không tan trong nước. Cho phép chế tạo màu từ đỏ tươi cho đến đỏ sẫm. Trong tự nhiên gặp ở dạng quặng sắt, có thể được chế tạo bằng cách nung luyện các muối sắt khác nhau thường là dùng sunfát sắt $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Clorua sắt $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - tinh thể màu vàng, rất hút ẩm, tan trong nước, rượu và éte.

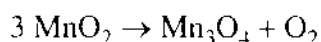
Nitrát sắt $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ - tinh thể trong suốt màu tím nhạt, tan trong nước.

1.2.4. Hợp chất mangan Mn

Sulfát mangan $MnSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$) trong tự nhiên gặp ở dạng $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ và $MnSO_4 \cdot H_2O$. Thu nhận sunfát mangan chủ yếu từ ôxít mangan MnO_2 tự nhiên. $MnSO_4$ không nước có dạng tinh thể màu hồng nhạt, tan trong nước nhưng không tan trong rượu. Khi nung nhiệt độ cao chuyển sang Mn_3O_4 ; trong không khí dần dần chuyển thành $MnSO_4 \cdot 3H_2O$.

Ôxít mangan Mn_2O_3 hoặc là MnO . MnO_2 - dạng bột màu nâu sẫm hay màu đen, tới $940^\circ C$ Mn_2O_3 ổn định, còn ở nhiệt độ trên $940^\circ C$ chuyển hóa thành Mn_3O_4 và giải phóng ôxy. Ôxít mangan được tạo thành chủ yếu do nung luyện trong không khí hỗn hợp MnO_2 và muối nhôm với axit nitric hoặc axit ôxalát.

Điôxít mangan MnO_2 - bột tinh thể màu đen, khi nung MnO_2 phân tách theo chu trình :



Về đặc điểm MnO_2 là ôxít lưỡng tính mang tính chất axit yếu. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng pirôliuzit, tinh thể khoáng này màu thép xám, khi tán nhỏ chuyển thành bột màu đen và ở dạng này được dùng để chế tạo bột màu. Độ sạch của pirôliuzit dao động trong một khoảng rộng đáng kể, để chế tạo màu phải chọn nguyên liệu có chất lượng cao.

1.2.5. Các hợp chất niken Ni

Ôxít niken hóa trị hai NiO - bột màu vàng, bền vững ở nhiệt độ cao. Không tan trong amôniác và trong axit đậm đặc. NiO được tạo thành do nung luyện hydrát niken, muối clorua niken hay muối nitrát niken trong điều kiện thiếu không khí hay nung ôxít niken Ni_2O_3 có phun H_2 ở $190^\circ C - 230^\circ C$.

Nitrát niken $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - dạng tinh thể màu xanh lá cây pha vàng, tan trong nước và rượu; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ được tạo thành do hòa tan ôxít

niken hóa trị hai, hydrát niken, cacbonát niken hay niken nguyên chất trong axít nitric.

Sunfát niken NiSO₄. 7H₂O - tinh thể màu xanh lá cây pha màu vàng, tan trong nước. NiSO₄. 7H₂O được chế tạo tại các nhà máy theo cách tinh chế đồng, tại đây chúng tích tụ trong bể điện từ, khi làm lạnh tách ra ở dạng NiSO₄. 7H₂O. Sunfát niken tinh khiết được tạo ra từ hydrát niken, muối clorua niken hay niken kim loại khi hòa tan chúng trong H₂SO₄ loãng.

Theo yêu cầu kỹ thuật NiSO₄. 7H₂O phải đảm bảo các chỉ tiêu nằm trong bảng 5.

Bảng 5. Yêu cầu kỹ thuật của sunfát niken

| Mác | Hàm lượng Ni và Co, %, không nhỏ hơn | Hàm lượng tối đa cho phép các tạp chất, % | | | | | | |
|------|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-----|------|----------------|
| | | Cu | Pb | Zn | Fe | Cl | Mg | Phần không tan |
| HC-1 | 20,6 | 0,003 | 0,005 | | 0,004 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |
| HC-2 | 20,6 | 0,003 | 0,003 | 0,1 | 0,004 | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| HC-3 | 20,6 | 0,01 | 0,005 | 0,004 | 0,05 | | 0,6 | 0,15 |

Axétát niken (CH₃COO)₂Ni - tinh thể màu xanh lá cây, tan trong nước.

Ôxít niken Ni₂O₃ - bột màu đen, không tan trong nước, thường chứa một lượng nước thay đổi. Khi nung dễ dàng mất phần ôxy và thành Ni₃O₄. Ôxít niken sử dụng chủ yếu để thay đổi tông màu của các chất màu khác.

1.2.6. Các hợp chất của đồng Cu

Ôxít đồng hóa trị một Cu₂O - bột tinh thể màu đỏ tươi, không tan trong nước. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng cuprit Cu₂O và chancopirit CuFeS₂. Cu₂O thu nhận thông thường bằng cách nung nóng chảy trực tiếp CuCl₂ với xêđa hoặc là nung mặt đồng với ôxít đồng trong chén nung dày kín hoặc bằng cách nung nóng tấm đồng trong lò nung với một lượng nhỏ không khí.

Ôxít đồng CuO - bột hoặc là cục xốp màu đen, không tan trong nước nhưng tan trong NH₃ tạo ra dung dịch màu xanh, dễ khử hydro và CO₂ trong đồng kim loại. Trong thiên nhiên CuO thường gặp ở dạng khoáng tenorit CuO. CuO nhân tạo thu được bằng cách nung liên tục que đồng, mặt đồng trong môi trường không khí đầy đủ.

Nitrát đồng $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ - tinh thể màu xanh đen, tan rất tốt trong nước và rượu.

Sunfát đồng $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ trong tự nhiên có ở dạng khoáng khancantit. Sunfát đồng là tinh thể lớn màu xanh tím và rất dễ tan trong nước. Khi nung đến $100^\circ C$ mất đi 4 phân tử nước tinh thể, tiếp tục nâng nhiệt lên $233^\circ C$ thu được bột màu trắng $CuSO_4$ mất hoàn toàn nước. Thu nhận được sunfát đồng chủ yếu bằng cách hòa tan các phế thải đồng trong axit H_2SO_4 đậm đặc hoặc bằng cách cho vào H_2SO_4 ấm có thừa oxy tự do. Trong bảng 6 là yêu cầu kỹ thuật với sunfát đồng.

Bảng 6. Yêu cầu kỹ thuật của sunfát đồng

| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại, % | |
|---------------------------------------|----------------------------|-------|
| | 1 | 2 |
| - Sunfát đồng, không nhỏ hơn | 98 | 94 |
| - Sắt, không lớn hơn | 0,06 | 0,06 |
| - Axit sunfuaric tự do, không lớn hơn | 0,25 | 0,25 |
| - Cặn không tan, không lớn hơn | 0,1 | 0,1 |
| - A sen, không lớn hơn | 0,015 | 0,015 |

1.2.7. Các hợp chất của antimon Sb

Ôxít antimon hóa trị ba Sb_2O_3 - bột màu trắng, không tan trong nước, axit sunfuaric loãng và axit nitric HNO_3 , chỉ tan trong axit clohydric HCl và axit sunfuaric H_2SO_4 ; Khi đốt nóng sẽ có màu vàng, trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng valentimit và xêpatonít. Ôxít antimon hóa trị ba Sb_2O_3 trong phối hợp với ôxít chì để sản xuất chất màu vàng và cho thêm ôxít thiếc, màu vàng này sẽ rất bền.

Ôxít antimon hóa trị năm Sb_2O_5 bột màu vàng trắng, khi nung sẽ tan trong axit HCl đậm đặc. Trong tự nhiên Sb_2O_5 thường gặp ở dạng khoáng xitibionít $Sb_2O_5 \cdot 5H_2O$ và phônggerít $Sb_2O_5 \cdot H_2O$. Thu nhận Sb_2O_5 bằng cách đốt nóng antimon kim loại hoặc các ôxít thấp antimon với HNO_3 .

1.2.8. Các hợp chất của cadimi Cd

Sunfát cadimi $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ - tinh thể màu trắng, tan trong nước.

Cáchônát cadimi $CdCO_3$ - bột màu trắng, không tan trong nước, nhưng dễ tan và phân hủy trong axit. Khi đốt nóng trên $300^\circ C$ phân hủy thành CdO và CO_2 . Trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng rất hiếm ôtavít.

Axétát cadimi $(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$ - tinh thể màu trắng tan trong nước.

Sunfit cadimi CdS - bột vô định hình có màu vàng chanh tới màu vàng da cam, không tan trong nước, kiềm và axit loãng. Trong tự nhiên gặp ở dạng khoáng gricônít. Trong kỹ thuật CdS thu nhận được bằng cách nung nóng chảy Cd hoặc ôxít của nó với lưu huỳnh hoặc nung nóng muối Cd cũng như làm lạnh từ dung dịch nước muối Cd bằng H_2S .

1.2.9. Các hợp chất của bitmút Bi

Nitrát bitmút $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ - tinh thể màu trắng trong suốt, tan trong axit và phân hủy bằng nước tạo thành muối. Khi nung chuyển hóa thành ôxít bitmút hóa trị ba Bi_2O_3 . Thu nhận nitrát bitmút bằng cách hòa tan Bi kim loại trong axit nitric.

1.2.10. Các hợp chất của nhôm Al

Ôxít nhôm Al_2O_3 - bột màu trắng là ôxít lưỡng tính. Nó đóng vai trò khi là kiềm, khi là axit và sẽ trung hòa các thành phần có thừa. Có nó trong piemen gốm sứ sẽ tăng mạnh độ bền vững ở nhiệt độ cao và các dung dịch của men gốm sứ. Đưa vào piemen gốm sứ thường sử dụng ôxít nhôm sạch, cao lanh, fenspát và pecmatit.

Phèn nhôm kali $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - tinh thể trắng trong suốt, tan rất khó trong nước lạnh, song tan nhanh trong nước nóng. Khi nung phèn nhôm kali nóng chảy và mất nước tinh thể và trở thành bột trắng. Yêu cầu kỹ thuật của phèn nhôm kali cho trong bảng 7.

Bảng 7. Yêu cầu kỹ thuật của phèn nhôm kali

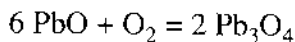
| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại, % | |
|---|----------------------------|------|
| | 1 | 2 |
| - Ôxít nhôm Al_2O_3 , không nhỏ hơn | 10,5 | 10,2 |
| - Sắt tính theo Fe_2O_3 , không lớn hơn | 0,002 | 0,15 |
| - Cặn không tan, không lớn hơn | 0,04 | 0,02 |

1.2.11. Các hợp chất của chì Pb

Ôxít chì PbO - bột vô định hình màu vàng. Trong kỹ thuật PbO được biết ở hai dạng thù hình : vô định hình và tinh thể. PbO tinh thể thu được khi nóng chảy kim loại chì trong môi trường ôxy hóa.

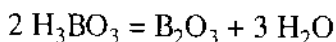
Axétát $(CH_3COO)_2Pb$ - tinh thể màu trắng, tan trong nước.

Minium Pb_3O_4 hoặc $2PbO \cdot PbO_2$ - bột tinh thể mịn có màu từ đỏ da cam tươi tới màu đỏ. Tan trong axit, không tan trong nước. Pb_3O_4 thu được bằng cách nung liên tục PbO ở nhiệt độ $450^\circ C - 500^\circ C$ theo phản ứng :



1.2.12. Các hợp chất của Bo

Axit boric H_3BO_3 - tinh thể không màu, tan ít trong nước. Khi nung H_3BO_3 phân hủy thành B_2O_3 và nước :



Borắc $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - chất tinh thể màu trắng, dễ tan trong nước. Nung ở $350^\circ C - 400^\circ C$ borắc mất hoàn toàn nước. Ở $741^\circ C$ borắc nóng chảy và tan rất nhiều ôxít kim loại.

Borắc khi nung do mất nước nên bị phồng rộp, vì vậy trước khi sử dụng nó phải đốt nóng. Theo yêu cầu kỹ thuật borắc kỹ thuật phải đạt, % :

| | |
|---|------|
| $Na_2B_4O_7$, không nhỏ hơn..... | 49,5 |
| Cặn không tan trong nước, không lớn hơn | 0,3 |
| Na_2CO_3 , không lớn hơn | 0,7 |
| Na_2SO_4 , không lớn hơn | 0,5 |

1.2.13. Các hợp chất của kẽm Zn

Ôxít kẽm ZnO - bột màu trắng, không tan trong nước. Khi nung nóng trở thành màu vàng, nhưng khi làm lạnh lại trở về màu trắng. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng khoáng xincata. Ôxít kẽm đưa vào thành phần chất màu gốm sứ ở dạng bột kẽm trắng và cacbonát kẽm. Bột kẽm trắng thu được từ kim loại hoặc từ quặng kẽm bằng cách nung chúng ở nhiệt độ cao.

Clorít kẽm $ZnCl_2$ - tinh thể màu trắng tan trong nước.

Sunfát kẽm $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - tinh thể mịn màu trắng rất dễ tan trong nước. Khi nung phân hủy thành kẽm, anhydrit và ôxy. Theo yêu cầu kỹ thuật sunfát kẽm có chất lượng như giới thiệu ở bảng 8.

Axétát kẽm $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ - tinh thể màu trắng rất dễ tan trong nước.

Bảng 8. Yêu cầu kỹ thuật của sunfat kẽm.

| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại, % | |
|---|----------------------------|------|
| | 1 | 2 |
| - Kẽm, không nhỏ hơn | 22,5 | 21,8 |
| - Muối sắt tính cho FeO, không lớn hơn | 0,02 | 0,1 |
| - Axit sunfuaric tự do tính cho SO_4^{2-} , không nhỏ hơn | 0,05 | 0,1 |
| - Cặn không tan trong nước, không nhỏ hơn | 0,04 | 0,3 |
| - Muối cloric tính cho Cl, không lớn hơn | 0,2 | 0,3 |
| - Mn tính cho MnO, không lớn hơn | 0,04 | 0,2 |
| - Đồng, chì, cadimi và niken tính cho chì, không lớn hơn | 0,01 | 0,03 |

1.2.14. Thiếc và các hợp chất của thiếc Sn

Thiếc Sn - Kim loại mềm màu trắng có cấu trúc tinh thể rõ ràng. Trong không khí ở nhiệt độ bình thường không bị ôxy hóa, nhưng ở dạng nóng chảy thì từ từ biến thành ôxít thiếc, các axit loãng không tác dụng với thiếc.

Clorit thiếc $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ - tinh thể không màu, dễ tan trong nước. Trong không khí ôxy hóa ở trong các axit các muối thiếc. Bảo quản $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ trong các lọ thủy tinh đậy nắp kỹ có gắn sáp.

Ôxít thiếc SnO_2 - Bột màu trắng, là ôxít lưỡng tính có nhiều tính chất axit. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng đá thiếc - quặng thiếc quan trọng nhất. Về mặt kỹ thuật SnO_2 thu được bằng cách đốt nóng thiếc kim loại trong không khí; SnO_2 thu được ở nhiệt độ cao rất bền vững với các loại axit và kiềm.

1.2.15. Các hợp chất của titan Ti

Điôxít titan TiO_2 - Bột màu trắng hoặc màu vàng nhạt, không tan trong nước và axit, kiềm loãng. Khi đốt nóng với H_2SO_4 đậm đặc dễ chuyển thành dung dịch. Các khoáng titan quan trọng nhất là titanômagiênít $FeTiO_3$, nFe_3O_4 , imênít $FeTiO_3$, xphen $CaFeSiO_5$ và rutin TiO_2 .

Clorit titan $TiCl_4$ - chất lỏng không màu, hút nước mạnh và bay hơi trong không khí.

1.2.16. Các hợp chất của kali K

Nitrát kali KNO_3 - Tinh thể không màu hình thoi, tan trong nước. Ở nhiệt độ trên $500^\circ C$ phân hủy và giải phóng ôxy :



Trong công nghiệp KNO_3 thu được bằng phản ứng trao đổi giữa NaNO_3 và KCl hoặc trong phản ứng giữa HNO_3 và K_2CO_3 hoặc KCl .

Cacbonát kali K_2CO_3 (bột tạt) - bột màu trắng, tan nhanh trong nước. Hút nước mạnh, bảo quản K_2CO_3 trong các thùng kín. Trong kỹ thuật K_2CO_3 thu được chủ yếu bằng cách cho khí CO_2 tác dụng với KOH .

1.3. MỘT SỐ NGUYÊN LIỆU KHÁC SỬ DỤNG ĐỂ SẢN XUẤT CHẤT MÀU GỐM SỨ

Vàng Au - Không tan trong các axit clohydric, axit sunfuaric, axit nitric, sử dụng trong sản xuất các chế phẩm vàng.

Bạc Ag - Kim loại màu trắng óng ánh, dễ tan trong axit nitric và axit sunfuaric nóng đặc. Trong tự nhiên thường gặp ở dạng các hợp chất Ag_2S , $3\text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 sử dụng cho các chế phẩm bạc.

Cacbonát bạc Ag_2CO_3 - bột màu vàng, khó tan trong nước, khi đốt nóng và dưới tác động của ánh sáng trở nên sẫm màu do bị phân hủy.

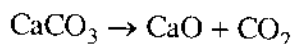
Selen Se - Se vô định hình, bột màu đỏ với tỉ trọng $4,26 \text{ gr/cm}^3$, Se tinh thể bột màu đen với tỉ trọng $4,8 \text{ gr/cm}^3$. Se thường gặp ở dạng tạp chất của các hợp chất lưu huỳnh với kim loại (như PbS , FeS_2). Nguồn chủ yếu thu nhận Se là phế thải của sản xuất H_2SO_4 và cặn bã của quá trình chế biến quặng kẽm, chì. Để sản xuất chất màu gốm sứ sử dụng Se tinh thể với hàm lượng của Se không nhỏ hơn 99,95%.

Clorit bari $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - tinh thể trong suốt không màu, tan trong nước. Khi nung tới 130°C thì mất nước tinh thể và thu được BaCl_2 không nước.

Ôxít Silic SiO_2 - thường gặp ở dạng tinh thể và vô định hình.

Thạch anh - là khoáng phổ biến nhất, nó có mặt trong thành phần của nhiều loại quặng. Thạch anh cho sản xuất chất màu gốm sứ phải đồng nhất, sạch với hàm lượng SiO_2 cao và chứa ít tạp chất của sắt.

Đá phấn - quặng mềm với thành phần chủ yếu là CaCO_3 sạch, có ít tạp chất ôxít sắt, cacbonát magiê, đất sét, cát, cacbon. Với tạp chất cacbon, đá phấn có màu nâu, còn với tạp chất là ôxít sắt cho màu vàng. Làm sạch đá phấn khỏi tạp chất bằng cách lắng đọng. Khi nung tới 1000°C đá phấn phân hủy và giải phóng CO_2 :



Về phân loại có đá phần tự nhiên và đá phần kỹ thuật. Để sản xuất chất chất màu gốm sứ sử dụng đá phần kỹ thuật là sản phẩm của quá trình nghiền ướt hoặc nghiền khô đá phần tự nhiên và lắng đọng.

Đá vôi $CaCO_3$ - là tinh thể hạt mịn hoặc hạt thô của $CaCO_3$. Đá vôi trắng sử dụng để sản xuất các loại men trong nhát và chất màu gốm sứ.

Cao lanh - quặng chủ yếu từ khoáng caolinít (hydrôsilicat nhôm) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ và các tạp chất khác như thạch anh, fenspát, mica, granít. Để loại bỏ các tạp chất của cao lanh thường phải tiến hành lọc ướt hoặc lọc khô.

Cao lanh sạch gồm 40% Al_2O_3 , 46% SiO_2 và 14% H_2O có màu trắng. Ở nhiệt độ $900^\circ C - 1000^\circ C$ nước liên kết hóa học hoàn toàn bị loại bỏ khỏi cao lanh.

Nitrát natri $NaNO_3$ - tinh thể màu trắng tan trong nước. Trong công nghiệp $NaNO_3$ thu nhận được như là sản phẩm phụ của sản xuất axit nitric HNO_3 .

Xút $NaOH$ - chất màu trắng hút nước mạnh. Trong công nghiệp thu nhận bằng cách điện hóa từ muối ăn và phương pháp hóa học từ xôda.

Axit nitric HNO_3 - là chất lỏng màu trắng tác dụng với hầu hết kim loại, ngoại trừ vàng, bạch kim và một số kim loại hiếm. Khi đốt nóng và dưới ánh sáng bị phân hủy. Tan trong nước với nhiều tỉ lệ khác nhau. Trong công nghiệp HNO_3 thu nhận chủ yếu oxy hóa NH_3 có xúc tác. Yêu cầu kỹ thuật của HNO_3 cho trong bảng 9.

Bảng 9. Yêu cầu kỹ thuật của axit nitric

| Thành phần | Hàm lượng cho từng loại, % | |
|---|----------------------------|------|
| | 1 | 2 |
| - Axit nitric (HNO_3), không nhỏ hơn | 98 | 97 |
| - Axit sunfuaric (H_2SO_4), không lớn hơn | 0,08 | 0,12 |
| - Các ôxit nitơ (N_2O_4), không lớn hơn | 0,3 | 0,4 |
| - Cặn sau nung, không lớn hơn | 0,03 | 0,03 |

Axit clohydric HCl - là dung dịch HCl trong nước, ở dạng sạch là chất lỏng trong suốt, bốc khói trong không khí, tan nhiều kim loại. Khối lượng riêng 1,19 và có gần 37% HCl . Hiện nay phương pháp công nghiệp chủ yếu thu nhận HCl là tổng hợp từ H_2 và Cl . Theo tiêu chuẩn, HCl tổng hợp có các hàm lượng, % :

| | |
|---|--------|
| HCl, không nhỏ hơn | 31 |
| Sắt (Fe), không lớn hơn | 0,02 |
| H ₂ SO ₄ tính cho SO ₃ , không lớn hơn | 0,005 |
| As, không lớn hơn | 0,0002 |
| Cặn không bay hơi, không lớn hơn | 0,2 |

Glixêrin CH₂OHCHOHCH₂OH - chất lỏng keo vị ngọt, không mùi.
 Trong kỹ thuật, glixêrin thu được bằng cách xà phòng hóa mỡ và bằng phương pháp hóa học.

Dextrin (C₆H₁₀O₅) - thu được từ thủy phân tinh bột, dạng bột vô định hình và tan trong nước.

Nhựa thông - keo cứng, giòn màu thủy tinh trong suốt, không tan trong nước, tan trong rượu, axêton, xăng.

Nitrôbenzen C₆H₅NO₂ - chất lỏng có mùi nặng, độc hại.

Dầu thông - chất lỏng không màu có mùi.

Chương II

THIẾT BỊ CHO SẢN XUẤT CHẤT MÀU GỐM SỨ

2.1. CÁC MÁY TRỘN

Các nguyên liệu ban đầu được trộn trong các máy trộn tang trống hoặc máy trộn côn, chuyển động nhờ trục hoặc nhờ bộ dẫn động riêng biệt.

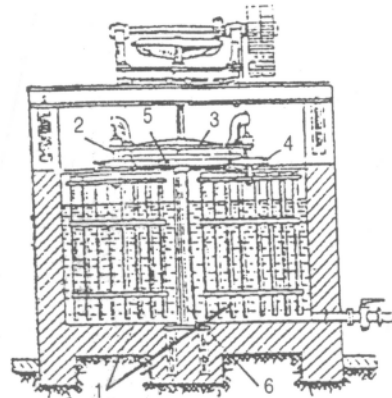
Máy trộn tang trống gồm một tang trống hình trụ quay trên ngỗng trục cố định trong hai vòng bi đặt trên bệ máy. Bên trong tang trống được lót bằng các tấm sứ hoặc lớp lót quắczit. Trên tang trống có ô cửa để nạp và rút liệu. Sự đảo trộn nhiều lần trong tang trống khi quay bảo đảm cho việc trộn đều hoàn toàn.

Máy trộn côn có một ống hình trụ ngắn được gắn với 2 ống côn. Toàn bộ thiết bị chuyển động chậm trên ngỗng xung quanh trục vuông góc với trục các côn. Bên trong máy trộn được lót các tấm sứ. Loại máy trộn này có khả năng trộn nhanh các chất khô cứng và có được một hỗn hợp đồng nhất. Các máy trộn này có thể nạp và rút liệu rất nhanh nhờ có van hút ra tác động nhanh.

2.2. CÁC BỂ CHỨA

Để hoà tan các chất rắn trong nước, trộn hai hoặc nhiều dung dịch với mục đích thu được các cặn lắng đọng hoặc rửa các loại picmen cũng như chất màu thường sử dụng các loại bể bằng gỗ hoặc bằng bê tông (hình 1) có cánh khuấy nhiều loại khác nhau (hình 2).

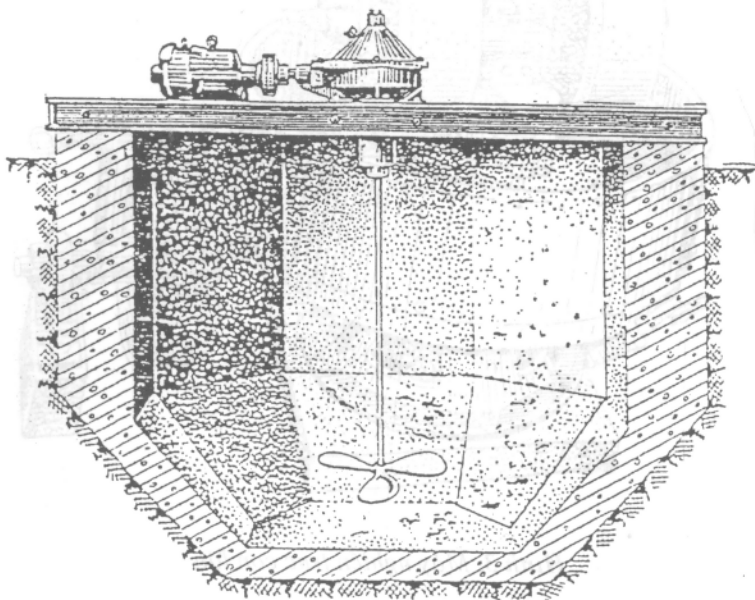
Đun nóng hỗn hợp trong các thùng chứa này thường thực hiện



Hình 1. Bể chứa có cánh khuấy

1. Khung ; 2. Vòng bi ; 3. Thanh ngang ;
4. Trục quay ; 5. Trục cố định ; 6. Trụ.

bằng việc cấp khí nóng qua các ống cao su. Nước cấp vào các thùng này qua các ống dẫn nước. Để gạn chất theo thành bể ở các độ cao khác nhau sử dụng các cầu trục.



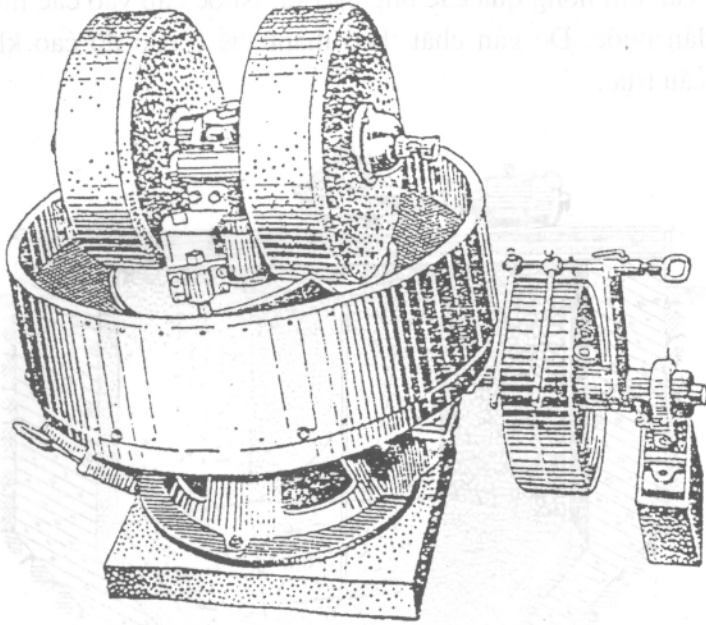
Hình 2. Bể khuấy chân vịt

2.3. MÁY NGHIÊN TRỤC CON LĂN

Máy nghiền trục con lăn được chia ra làm hai loại là máy nghiền trục con lăn nghiền khô và máy nghiền trục con lăn nghiền ướt. Loại máy nghiền trục con lăn nghiền khô sử dụng để nghiền các loại đất sét khô, samốt, fenspát, đolômit, quãczít hoặc các loại vật liệu khác, còn loại máy nghiền trục con lăn nghiền ướt để nghiền các loại đất sét ẩm có chứa các hạt chất rắn.

Máy nghiền trục con lăn (hình 3) có 2 bánh lăn đặt trong bàn lăn có vành chắn. Để sản xuất các chất màu gốm sứ sử dụng máy nghiền trục con lăn có các con lăn và bàn lăn được làm từ đá granít, còn các phần kim loại của máy trục con lăn nên được bọc bằng các vỏ bọc để tránh làm bẩn các vật liệu nghiền bởi các hạt sắt.

Các máy nghiền trục con lăn thường có loại bàn nghiền quay, bàn nghiền không quay và quay quanh nó là hai con lăn đá granít được nối kết với nhau. Các máy nghiền trục con lăn chuyển động được nhờ một trục đứng nối trục



Hình 3. Máy nghiền trục con lăn

tiếp hai bánh răng hình côn với một trục ngang có gắn puli. Vật liệu nghiền được cấp vào dưới các con lăn bằng các gạt liệu dưới một góc thích hợp, nguyên tắc làm việc của máy nghiền trục con lăn là vật liệu được tiến hành tán nhỏ đồng thời bằng sức nặng và sự chà sát của con lăn.

Cơ cấu của máy nghiền trục con lăn tạo điều kiện điều chỉnh độ mịn nghiền bằng cách tăng thời gian nghiền và đặt các loại sàng cỡ hạt khác nhau phía dưới bàn nghiền. Cấp liệu cho máy nghiền trục con lăn phải đều đặn và được thực hiện nhờ 1 máy cấp liệu cơ khí.

Năng suất của máy nghiền trục con lăn phụ thuộc vào độ ẩm, độ cứng và cấu trúc của vật liệu nghiền, cỡ hạt cấp vào nghiền, độ mịn yêu cầu nghiền, trọng lượng các con lăn và các yếu tố khác.

Khi nghiền khô, các máy nghiền trục con lăn phải được đậy kín bằng các lớp vỏ đặc biệt, còn bụi được hút ra bằng một hệ thống quạt hút. Trong bảng 10 giới thiệu đặc tính kỹ thuật các máy nghiền trục con lăn để nghiền khô.

Bảng 10. Đặc tính kỹ thuật máy nghiền trục con lăn nghiền khô

| Thông số | CM - 21CX | CM - 64CX |
|---|-----------|-----------|
| - Năng suất tấn/giờ với độ ẩm 12% cho đất sét | 3 - 5 | 5 - 7 |
| - Cho samốt | 1,8 - 2,5 | 5 - 6 |
| - Cho thạch anh | 1,5 - 2,0 | 3 - 4 |
| - Cho fenspát | 1,5 - 2,0 | 3 - 3,5 |
| - Đường kính con lăn, mm | 1200 | 1600 |
| - Chiều rộng con lăn, mm | 350 | 450 |
| - Trọng lượng con lăn, g | 2000 | 4000 |
| - Công suất động cơ, KW | 11 | 17 - 22 |
| - Số vòng quay trục đứng, vòng/phút | 23 - 27 | 22,5 |
| - Kích thước, mm | | |
| - Chiều dài | 4350 | 5606 |
| - Chiều rộng | 2524 | 3302 |
| - Chiều cao | 2870 | 4190 |
| - Khối lượng | 11630 | 24700 |

2.4. LÒ NUNG

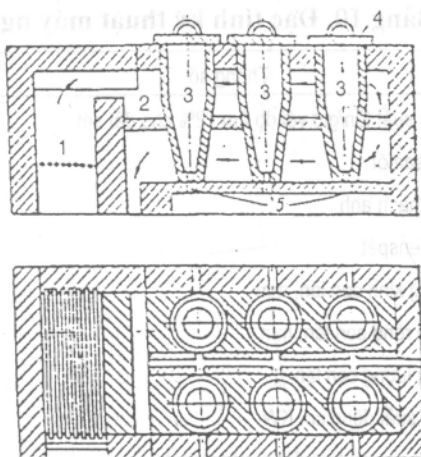
Để nung các loại chất trợ dung frít, các picmen và các chất màu gốm sứ thường dùng các loại lò nung khác nhau như lò bể, lò quay và lò buồng với các chén nung.

2.4.1. Lò buồng với các chén nung

Khi sử dụng lò buồng với các chén nung thì các lỗ nhỏ ở đáy chén nung trước khi nạp liệu phải bịt kín bằng các nút dây samốt. Nung được thực hiện bằng gaz. Sau khi nung, các nút ở đáy chén rời ra và chất trợ dung nóng chảy vào một bể bằng tôn tráng kẽm chứa đầy nước lạnh ở dưới lò nung để làm vỡ vụn đột ngột tạo điều kiện dễ dàng khi nghiền sau này.

Trong lò buồng nung bằng gaz (hình 4) có thể đặt tới 20 chén, trong mỗi chén có thể nạp từ 4 kg đến 10 kg phối liệu. Các chén được đặt trên sàn lò và cửa lò được đóng bằng gạch chịu lửa trong suốt quá trình nung. Lỗ nhỏ ở đáy chén để tháo hỗn hợp nóng chảy được nút kín bằng các que samốt hoặc viên bi samốt, khi quá trình frít hóa kết thúc, nếu được nút bằng que samốt thì tháo que này ra, còn nếu được nút bằng viên bi thì tự nó nổi lên và chất nóng chảy sẽ chảy xuống bể làm lạnh bên dưới.

Hình 4. Lò nung với chén nung để nung chất trợ dung
 1. Buồng đốt khí gas ; 2. Sàn lò nung ; 3. Chén nung ; 4. Nắp chén nung ; 5. Lỗ tháo



2.4.2. Lò bể

Để nung một khối lượng lớn phối liệu thì sử dụng lò bể, lò này được chia thành các loại khác nhau như lò bể có buồng đốt đơn giản, lò bể hoàn nhiệt, lò bể thu hồi nhiệt. Nhiệt độ trong loại lò nung đạt $1200^{\circ}\text{C} - 1300^{\circ}\text{C}$. Khối lượng phối liệu trung bình nạp vào lò bể khoảng 250 - 300 kg.

2.4.3. Lò quay

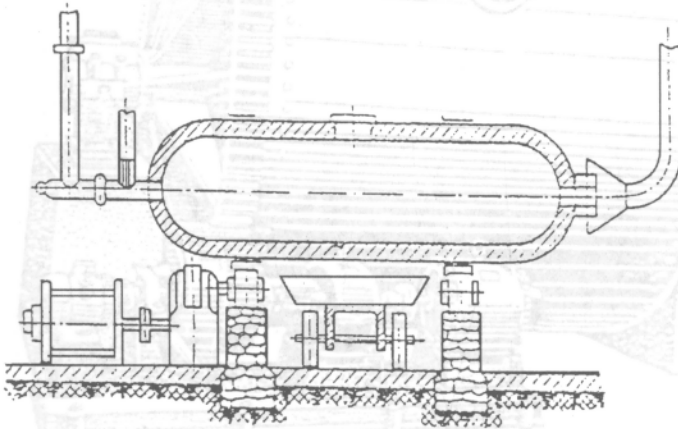
Những ưu việt của loại lò quay là :

- Do phối liệu được trộn trong quá trình nung chảy nên thu nhận được sản phẩm có độ đồng nhất cao nhất.
- Để nấu chảy phối liệu, tiêu tốn thời gian ít hơn so với loại lò khác.
- Tiêu hao nhiên liệu ít hơn các loại lò khác.
- Vận hành đơn giản.
- Không có sự ảnh hưởng độc hại của các hợp chất có trong khí ống khói khi nung bằng than.
- Có khả năng điều chỉnh chính xác nhiệt độ nung.

Lò quay (hình 5) là một hình trụ nằm ngang có vỏ thép độ dày 5 - 7mm, bên trong lót bằng lớp gạch chịu lửa dày 75 - 120 mm, đường kính trong của lò quay từ 344 - 825 mm. Trên vỏ lò có các vành đai để ngăn ngừa khỏi bị mòn nhanh do bị quay trên các gối đỡ. Một phía đầu của lò quay được lắp vòi đốt đặc biệt phun dầu, được nối với một bể chứa dầu, còn đầu kia của lò

quay là một ống nối để khí thải ra. Ở giữa vỏ lò quay có một miệng lò để nạp phối liệu và tháo sản phẩm nóng chảy sau khi nung. Quá trình nung được thực hiện như sau :

Sau khi lò được nung nóng, một phần phối liệu được nạp vào lò qua một phễu nạp liệu, sau đó lò được quay 1/6 vòng và trong khoảng 20 - 30 phút quay gián đoạn thì mới một lần nạp vào lò một phần phối liệu. Dưới tác động của nhiệt độ cao, phối liệu ban đầu sẽ chuyển sang dạng sền sệt và sau đó sẽ bị nóng chảy. Khi toàn bộ hỗn hợp được nóng chảy hoàn toàn thì lò được quay liên tục, kết quả là nhiệt độ đạt tới giới hạn cần thiết trong vòng 20 - 25 phút. Phụ thuộc vào kích thước của lò, thời gian nung chảy trong vòng 30 - 90 phút. Kết thúc quá trình nung chảy, sản phẩm cuối cùng được rót chảy qua miệng tháo vào một bể bằng tôn tráng kẽm chứa nước lạnh được cấp liên tục bằng hệ thống vòi, van cấp nước từ bể chứa.



Hình 5. Lò quay

Nhiên liệu sử dụng cho lò nung có thể sử dụng dầu, gaz. Tiêu hao dầu khoảng 40 - 135 lít/giờ. Phụ thuộc vào kích thước lò quay, công suất điện để quay lò khoảng 0,25 - 4 KW.

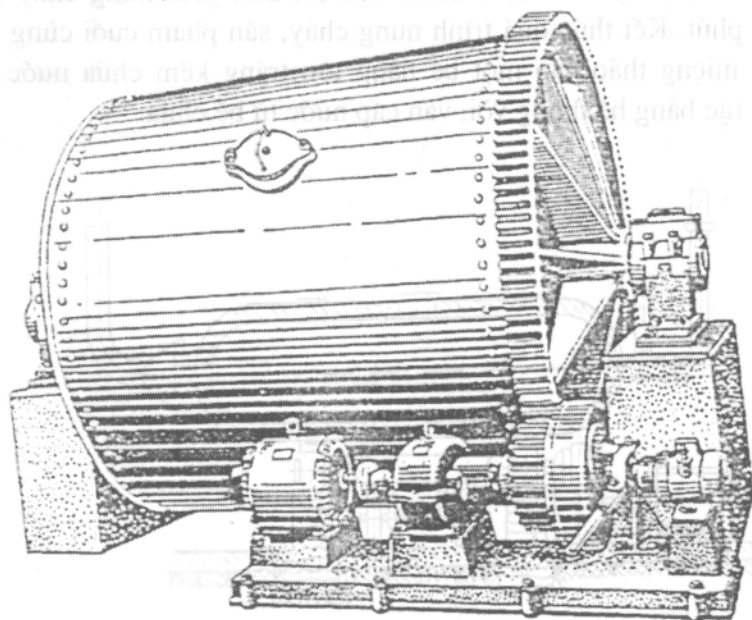
2.5. MÁY NGHIÊN BI

Để nghiền mịn các chất trợ dung, picmen màu và các loại vật liệu khác thường được sử dụng máy nghiền bi gián đoạn để nghiền ướt. Một vỏ hình trụ của máy nghiền bi quay trên các giồng trục nằm trong 2 vòng bi đặt trên các gối đỡ bằng gang. Bên trong máy nghiền được lót bằng các tấm lót bằng

sứ để ngăn ngừa vật liệu nghiền khỏi bị bắn bởi các hạt sắt rơi ra khi bị tiếp xúc với các phần kim loại của vỏ máy nghiền. Trong máy nghiền được nạp một khối lượng bi giúp cho quá trình nghiền được thực hiện tốt hơn.

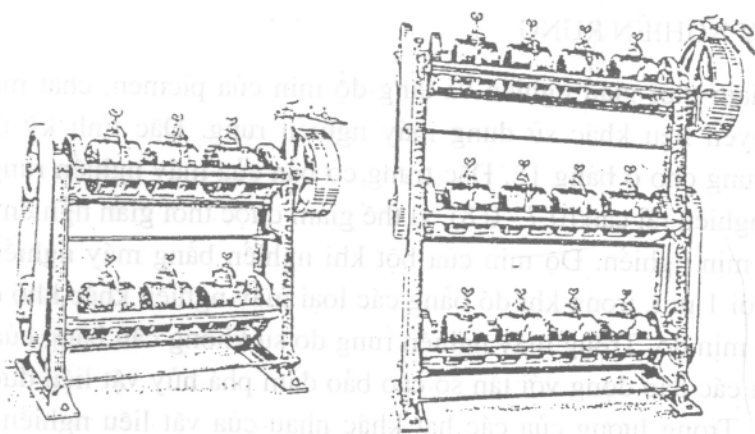
Để nạp vật liệu, nước và bi nghiền vào máy nghiền, trên thành máy nghiền có một miệng được gắn các tấm đệm kín bằng cao su. Miệng này được đậy kín bằng một nắp đặc biệt có các bulông liên kết vào thân máy nghiền.

Để tháo bột liệu mịn từ máy nghiền, ở miệng máy được lắp 1 van tháo. Ở phía đối diện miệng máy này có 1 lỗ nhỏ gọi là van khí, được mở ra khi tháo bột liệu mịn (hình 6).



Hình 6. Máy nghiền bi

Máy nghiền bi được quay từ trục quay qua bộ dẫn động bằng curoa hoặc răng cưa hoặc là từ truyền động riêng biệt. Ưu điểm của bộ dẫn động riêng biệt so với các loại dẫn động khác là độ bền, tiêu hao điện năng ít, kinh tế, sửa chữa dễ dàng và chiếm ít diện tích. Đặc tính kỹ thuật máy nghiền bi ược giới thiệu trong bảng 11. Để nghiền một khối lượng nhỏ picmen và chất màu thường sử dụng các loại bình nghiền bi sứ, là những bình hình trụ vỏ dày có tráng men bên ngoài. Mỗi bình nghiền được đậy kín bằng một nắp sứ có lớp lót cao su. Bi nghiền là các bi sứ đường kính 10 - 15mm. Thông thường đặt 2 - 3 dãy bình nghiền trên một dàn nghiền để nghiền (hình 7).



Hình 7. Dàn nghiền

Bảng 11. Đặc tính kỹ thuật máy nghiền bi ướt

| Thông số | Loại | | | | | | | | |
|---|------|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Tang nghiền : | | | | | | | | | |
| - Đường kính ngoài, mm | 500 | 600 | 800 | 1100 | 1400 | 1400 | 1700 | 1900 | 2350 |
| - Chiều dài, mm | 430 | 600 | 700 | 900 | 1200 | 1200 | 1800 | 2000 | 2300 |
| - Số vòng quay, vòng/phút | 60 | 50 | 35 | 28 | 23 | 23 | 18 | 16 | 14 |
| Bánh truyền động : | | | | | | | | | |
| - Đường kính, mm | 500 | 600 | 800 | 1100 | 1400 | 700 | 900 | 1000 | 1400 |
| - Chiều rộng, mm | 60 | 80 | 12 | 150 | 180 | 110 | 150 | 200 | 260 |
| - Số vòng quay, vòng/phút | 60 | 50 | 35 | 28 | 23 | 125 | 90 | 80 | 70 |
| Công suất yêu cầu, mã lực | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 1 | 2,5 | 2,5 | 5 | 6 | 10 |
| Khối lượng liệu nạp vào máy, kg | 20 | 40 | 100 | 250 | 550 | 550 | 1200 | 1800 | 3200 |
| Khối lượng bi nghiền, kg | 20 | 40 | 100 | 250 | 550 | 550 | 1200 | 1800 | 3200 |
| Thể tích máy nghiền không có lớp lót, lít | 40 | 80 | 170 | 550 | 1200 | 1200 | 2700 | 3900 | 7200 |
| Khối lượng máy nghiền, kg | | | | | | | | | |
| - Không có lớp lót | 170 | 290 | 550 | 1100 | 1800 | 1900 | 3550 | 5200 | 8700 |
| - Có lớp lót và bi | 260 | 470 | 910 | 1800 | 3340 | 3380 | 6600 | 9600 | 15420 |
| Khối lượng lớp lót, silic, kg | 70 | 140 | 600 | 1010 | 1620 | 1620 | 2850 | 3420 | 5200 |

3.6. MÁY NGHIÊN RUNG

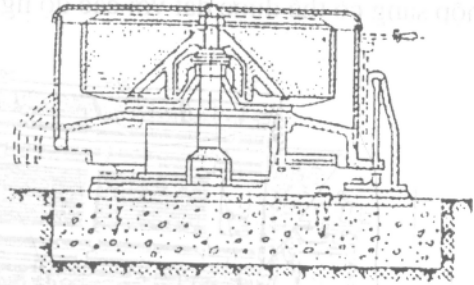
Để giảm thời gian nghiền và tăng độ mịn của picmen, chất mầu và các loại nguyên liệu khác sử dụng máy nghiền rung. Đặc tính kỹ thuật máy nghiền rung cho ở bảng 12. Đặc trưng cơ bản của máy nghiền rung là hệ số nạp bi nghiền rất cao (0,7 - 0,8), vì thế giảm được thời gian nghiền cũng như tăng độ mịn nghiền. Độ mịn của bột khi nghiền bằng máy nghiền rung có thể đạt tới 1 μm , trong khi đó bằng các loại máy nghiền khác khó có thể đạt được độ mịn đó. Trong máy nghiền rung do sự không cân bằng của hỗn hợp sẽ tạo ra các dao động với tần số cao bảo đảm phá hủy vật liệu được nghiền tốt nhất. Trọng lượng của các hạt khác nhau của vật liệu nghiền là không như nhau và do có lực ì mà dẫn tới có sự dịch chuyển tương đối của các hạt làm tốt hơn việc nghiền vật liệu. Lớp lót bên trong máy nghiền rung cũng như bi nghiền sử dụng trong sản xuất chất mầu gốm sứ phải được làm bằng uralit (cao nhôm). Lót máy nghiền được thực hiện bằng vữa xi măng trắng cường độ cao và cát mịn thạch anh sạch.

Bảng 12. Đặc tính kỹ thuật máy nghiền rung

| Thông số | Loại | | | |
|---|------------|------------|------------|----------|
| | M200 - 1,5 | M230 - 1,5 | M400 - 1,5 | M400 - 3 |
| Thể tích, dm^3 | 200 | 230 | 400 | 400 |
| Tần số dao động trong 1 phút | 1400 | 1500 | 1440 | 2920 |
| Biên độ dao động | 3 | 4 | 3,5 - 4,5 | 2 |
| Momen lệch, KG.cm | 140 - 170 | 65 - 70 | 240 - 285 | 132 |
| Khối lượng bi, kg | | | | |
| - Bi sắt | 740 | 740 | 1480 | 1480 |
| - Bi sứ | 240 | 240 | 480 | 480 |
| Khối lượng vật liệu nghiền, kg | 80 | 80 | 140 | 140 |
| Công suất động cơ, kW | 14 | 28 | 28 | 40 |
| Tổng khối lượng máy nghiền rung có động cơ, không bi nghiền, kg | 700 | 1600 | 1350 | 1750 |
| Vận tốc góc, 1/giây | 152 | 152 | 152 | 306 |
| Kích thước, mm | | | | |
| - Chiều dài | 1980 | 2300 | 2570 | 3780 |
| - Chiều rộng | 980 | 820 | 1240 | 1240 |
| Chiều cao, mm | 1360 | 1360 | 1590 | 1590 |

3.7. MÁY LY TÂM

Để khử nước và rửa các loại picmen và màu gốm sứ sử dụng máy ly tâm (hình 8) có lưới trống bên trong được quay bằng vải lọc hoặc lưới sàng kim loại. Trống này đặt trên trục nối với dẫn động có motor. Độ ẩm của bột lắng đọng sau khi quay ly tâm đạt tới 1 - 5%, còn trong trường hợp pha rắn rất mịn đạt 40%.



Hình 8. Máy ly tâm

3.8. SÀNG

Để sàng các picmen và các chất màu sử dụng các loại sàng thủ công, sàng bán cơ giới và sàng cơ giới (rung và quay).

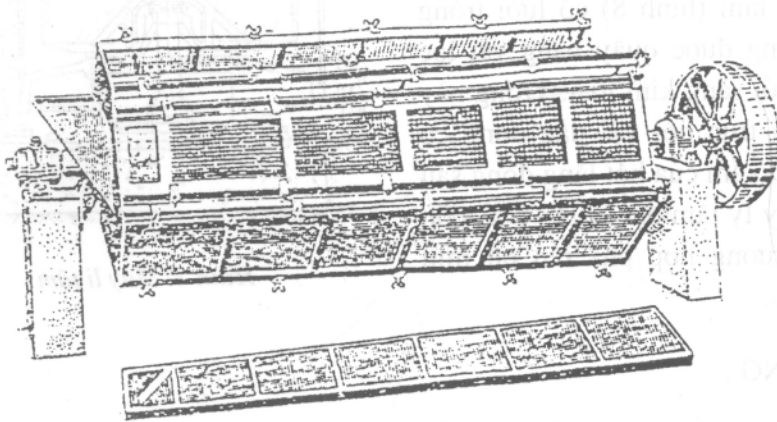
Sàng phải đạt các yêu cầu sau :

- a) Năng suất cao nhất với một diện tích bề mặt nhỏ nhất.
- b) Có độ cao và vĩnh cửu với chi phí sử dụng thấp nhất
- c) Dễ dàng thay thế
- d) Vận hành đều đặn

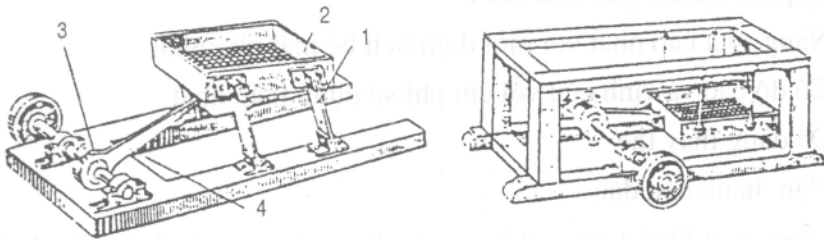
Để sàng một khối lượng nhỏ nguyên liệu, picmen và chất màu thường sử dụng sàng bằng tay. Còn khi sàng với khối lượng lớn nên sử dụng các loại sàng bán cơ giới hoặc sàng cơ giới. Thực tế thường sử dụng loại sàng quay (hình 9). Sàng này gồm một khung gỗ 6 mặt với các ô có các lỗ sàng. Khung gỗ này gắn trên trục của sàng quay trên hai vòng bi, chuyển động của sàng được thực hiện từ một cụm truyền động hoặc bộ truyền động đơn. Khi khung gỗ quay thì vật liệu sẽ chuyển động theo lưới và được sàng ra. Sàng quay làm việc rất bảo đảm nhưng diện tích bề mặt sàng được sử dụng không lớn lắm, khối lượng sàng quay lớn và gây ồn và sinh bụi khi hoạt động. Trong bảng 13 giới thiệu đặc tính kỹ thuật của các loại sàng quay các vật liệu rắn.

Thiết bị có kết cấu hoàn thiện hơn để dễ dàng sàng các loại vật liệu khác nhau là sàng rung, ưu điểm nổi trội của chúng là có năng suất cao và không dính bụi. Hộp sàng rung quán tính (hình 10) được treo trên một trục lệch tâm

chuyển động trong 2 vòng bi gắn vào gối đỡ bằng gang. Phụ thuộc vào bản chất và tính chất vật liệu sàng cũng như độ mịn sản phẩm, cỡ hạt yêu cầu mà hộp sàng có thể được đặt với các độ nghiêng khác nhau trong khoảng 0 - 40°.



Hình 9. Máy sàng



Hình 10. Máy sàng rung

Đặc tính kỹ thuật của sàng rung như sau :

- Bề mặt sàng, mm
 - + Chiều rộng 820
 - + Chiều dài 2100
- Số vòng rung trong 1 phút, v/phút 1800
- Công suất tiêu thụ, mã lực 2,5
- Kích thước sàng rung, mm
 - + Chiều dài 2300
 - + Chiều rộng 1500
 - + Chiều cao 1200

- Tổng khối lượng, kg 1000
- Năng suất sàng, kg/giờ 1000

Bảng 13. Đặc tính kỹ thuật của các loại sàng quay vật liệu rắn

| Thông số | Sàng quay | | |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | N ^o 1 | N ^o 2 | N ^o 3 |
| + Đường kính khung, mm | | | |
| - Đường kính lớn | 1380 | 1500 | 1650 |
| - Đường kính nhỏ | 1100 | 1000 | 1100 |
| + Chiều dài khung, mm | 3500 | 5000 | 6000 |
| + Kích thước sàng quay, mm | | | |
| - Chiều dài | 4000 | 6800 | 7300 |
| - Chiều rộng | 2000 | 2200 | 2000 |
| - Chiều cao | 1800 | 1700 | 2600 |
| + Số vòng quay, vòng/phút | 20 | 20 | 18 |
| + Công suất tiêu thụ, mã lực | 0,8 | 1 | 1 |
| + Năng suất, kg/giờ | 2000 | 3000 | 4000 |
| + Khối lượng phần cơ khí, kg | 680 | 1200 | 1450 |

Chương III

CÁC PICMEN VÀ CHẤT MÀU GỐM SỨ TRÊN MEN

3.1. CHẤT MÀU GỐM SỨ TRÊN MEN

Chất màu gốm sứ trên men là hỗn hợp picmen khoáng chịu nhiệt có chứa các thủy tinh dễ chảy (chất trợ dung). Chúng thường được sử dụng để trang trí các sản phẩm gốm sứ. Theo giới hạn nhiệt độ rung, chất màu gốm sứ trên men được chia làm ba nhóm như sau :

- a) Các màu nung ở nhiệt độ $775^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$
- b) Các màu nung ở nhiệt độ $805^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$
- c) Các màu nung ở nhiệt độ $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Theo mức độ bền axit, các màu trên men được chia thành bốn nhóm được giới thiệu ở bảng 14. Khi nung các màu trên men, chất trợ dung chảy ra và làm cho picmen chảy gắn kết vào bề mặt men.

Bảng 14. Phân loại chất màu gốm sứ phụ thuộc vào độ bền axit

| Nhóm | Độ bền axit ở nhiệt độ trong nhà sau khi nung | |
|------|---|----------------|
| | Nồng độ axit axêtic, % | Thời gian, giờ |
| 1 | 1 | 0,25 |
| 2 | 3 | 1 |
| 3 | 3 | 3 |
| 4 | 6 | 12 |

3.2. CHẤT TRỢ DUNG

Các chất trợ dung sử dụng trong gốm sứ là các thủy tinh dễ chảy của chì, bo và chì - bo - kiềm. Chất trợ dung được chia thành ba nhóm theo thành phần hóa học và nhiệt độ nóng chảy được giới thiệu ở bảng 15. Theo tính chất vật lý, các chất trợ dung là các chất vô định hình điển hình, tuy nhiên có thể tạo ra kết tinh một cách nhân tạo, trong đó một hỗn hợp vô định hình được cấm bởi các hạt tinh thể mảnh. Các chất trợ dung sử dụng khi sản xuất các chất màu gốm sứ, cho gốm sứ, thủy tinh, cũng như cho sản xuất men.

Cho từng mẫu riêng biệt phải nhất thiết chọn cho được một chất trợ dung phù hợp tính chất của nó và không tác động làm mất mẫu. Thành phần của chất trợ dung phải phù hợp hoàn toàn với thành phần men để cho hệ số giãn nở nhiệt của chúng rất sát nhau, nếu không sau khi nung mẫu sẽ bị bong ra hoặc sẽ bị nứt. Các nguyên liệu chính để thu nhận các chất trợ dung là thạch anh sạch, fenspát, pecmatit, cao lanh, đá phấn, barít, axit boric, borác, xô đa, ôxít chì, ôxít thiếc, ôxít zircon v.v...

Bảng 15. Phân loại chất trợ dung theo thành phần hóa học và nhiệt độ nóng chảy

| Nhóm chất trợ dung | Nhiệt độ, °C | | |
|----------------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| | Biến mềm, T1 | Tạo thành giọt, T2 | Chảy hoàn toàn, T3 |
| 1. Silicát chì | 420 - 455 | 560 - 600 | 700 - 825 |
| 2. Silicát chì - bo | 365 - 450 | 460 - 545 | 590 - 695 |
| 3. Silicát chì - bo - kiềm | 435 - 690 | 550 - 780 | 715 - 950 |

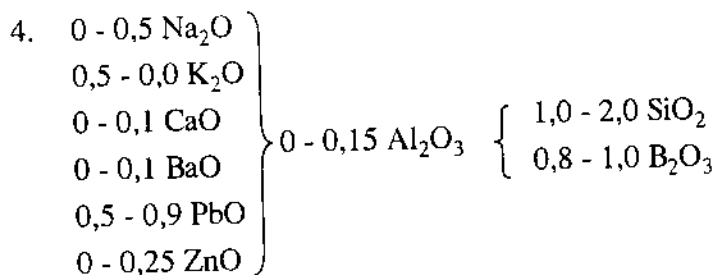
Phối liệu các chất trợ dung rất đa dạng bao gồm chất trợ dung chì và chất trợ dung chì - bo như sau :

Chất trợ dung chì

1. PbO. 0,0 - 2,0 SiO₂
 2. 0 - 0,05 CaO
 - 0 - 0,10 BaO
 - 0,5 - 1,0 PbO
- } 0,1 - 0,5 SiO₂

Chất trợ dung chì - bo

1. PbO { 0,25 - 3,0 SiO₂
0,25 - 2,5 B₂O₃
 2. 0 - 0,5 Na₂O
 - 0,5 - 0,0 K₂O
 - 0,5 PbO
- } 1,0 - 3,5 SiO₂
0,25 - 1,5 B₂O₃
3. 0 - 0,5 Na₂O
 - 0,5 - 0,0 K₂O
 - 0 - 0,1 CaO
 - 0 - 0,1 z
 - 0 - 0,25 ZnO
- } 1,0 - 2,0 SiO₂



Các chất trợ dung chứa 0,1 - 0,15 phân tử Al_2O_3 sử dụng để sản xuất các chất màu bền axit.

Trong bảng 16 giới thiệu các chất trợ dung thường sử dụng cho các chất màu trên men, còn bảng 17 và 18 là thành phần các chất trợ dung của một số nhà máy ở Nga và Ucraina.

Bảng 16. Thành phần các chất trợ dung cho các chất màu trên men

| Thành phần phân tử các chất trợ dung | | | | | | Màu của chất màu để sử dụng loại chất trợ dung này |
|--------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|------------------------|----------------|--|
| Na_2O | K_2O | ZnO | PbO | B_2O_3 | SiO_2 | |
| - | - | - | 1,00 | - | 1,25 | Đen |
| - | - | - | 1,00 | - | 0,50 | Đỏ |
| - | - | - | 1,00 | 0,50 | 0,25 | Đỏ |
| - | - | - | 1,00 | 1,00 | 1,00 | Đỏ |
| - | - | - | 1,00 | 0,50 | 0,50 | Nâu |
| - | - | - | 1,00 | - | ,25 | Xanh |
| - | - | - | 1,00 | - | 1,50 | Xanh |
| 0,45 | 0,14 | - | 0,04 | 0,90 | 1,43 | Xanh |
| - | - | - | 1,00 | 1,00 | 0,50 | Xanh |
| - | - | - | 1,00 | 0,75 | 0,75 | Xanh |
| - | - | - | 1,00 | 2,37 | 1,26 | Đỏ tía |
| 0,35 | 0,50 | - | 0,15 | 0,69 | 2,88 | Đỏ tía |
| 0,60 | 0,10 | - | 0,30 | 2,50 | 0,70 | Đỏ tía |
| - | - | - | 1,00 | - | 1,00 | Nâu |
| - | - | - | 1,00 | 1,50 | 1,00 | Nâu |
| 0,30 | - | - | 0,70 | 0,75 | 1,50 | Nâu |
| 0,25 | 0,10 | - | 0,65 | 0,50 | 0,75 | Nâu |
| - | - | - | 1,00 | 0,75 | 0,25 | Tím |
| - | - | - | 1,00 | 2,50 | 1,25 | Tím |

Bảng 16. (tiếp theo)

| Thành phần phân tử các chất trợ dung | | | | | | Mẫu của chất mẫu để sử dụng loại chất trợ dung này |
|--------------------------------------|------------------|------|------|-------------------------------|------------------|--|
| Na ₂ O | K ₂ O | ZnO | PbO | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | |
| 0,30 | 0,10 | - | 0,60 | 1,10 | 0,30 | Tím |
| - | - | - | 1,00 | 0,15 | 0,94 | Xám, Đỏ, Vàng |
| - | - | - | 1,00 | 0,75 | 1,25 | Xám, Vàng, Đỏ - Vàng, Nâu |
| 0,15 | - | - | 0,85 | 0,30 | 1,00 | Xám, Vàng, Đỏ - Vàng, Nâu |
| 0,35 | - | - | 0,65 | 0,70 | 1,40 | Vàng, Xanh lá cây |
| 0,85 | - | - | 0,15 | 1,70 | 1,70 | Vàng, Xanh lá cây |
| 0,25 | - | - | 0,75 | 0,50 | 1,50 | Vàng, Xanh lá cây |
| - | - | - | 1,00 | 0,40 | 0,42 | Xanh lá cây |
| - | - | - | 1,00 | 3,31 | - | Xanh lá cây tươi |
| - | - | - | 1,00 | 0,26 | 1,00 | Xanh lá cây, Đỏ, Xanh đen |
| - | - | - | 1,00 | 0,60 | 1,25 | Xanh da trời |
| 0,10 | - | - | 0,90 | 0,20 | 0,80 | Nâu |
| 0,10 | - | - | 0,90 | 0,20 | 1,00 | Đen |
| 0,50 | - | - | 0,50 | 1,00 | 2,00 | Trắng |
| 0,29 | 0,03 | 0,16 | 0,52 | 0,64 | 0,98 | |
| 0,17 | 0,02 | 0,05 | 0,76 | 0,34 | 0,86 | |

3.3. SẢN XUẤT CÁC CHẤT TRỢ DUNG

Các loại nguyên liệu có trong thành phần chất trợ dung phải được phân loại, rửa, làm sạch và sấy rất cẩn thận. Do một số nguyên liệu ban đầu có độ cứng cao (thạch anh, pecmatít fenspát v.v...) nên trước khi nghiền cần phải nung ở nhiệt độ khoảng 1000°C và sau đó làm lạnh đột ngột nhằm giúp nghiền được dễ dàng.

Các nguyên liệu khoáng trong phối liệu trước khi trộn trong máy trộn phải nghiền mịn và sàng để sau khi trộn phải có được một hỗn hợp đồng nhất.

Phối liệu chuẩn bị xong được nung nóng chảy trong lò quay hoặc đổ vào các chén samốt và đưa vào nung nóng chảy trong lò buồng. Nung nóng chảy chất trợ dung phải thực hiện trong môi trường oxy hóa ở nhiệt độ yêu cầu cho tới khi các bọt khí biến mất. Trong thời gian nung cần phải tránh môi trường khử trong không gian lò nung vì nó sẽ khử các hợp chất chì thành kim loại.

Bảng 17. Các chất trợ dung cho chất màu trên men ở nhà máy chất màu Đulép

| N° chất trợ dung | Thành phần phối liệu, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | |
|------------------|---------------------------------------|-----------|----------|------------|-------|----------|-------|----------|-----------|---------------|-------------|-----------|---------|-------------|-------------------|------------|-------------|
| | Minium | Thạch anh | Cao lanh | Axit boric | Selen | Óxit chì | Borác | Óxit kẽm | Óxit nhôm | Cácbonát kali | Clorit bari | Óxit đồng | Đá phần | Nitrat kali | | Óxit thiếc | Krôlit |
| 1 | 34,40 | 17,20 | 11,55 | 36,85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1200 |
| 2 | 33,17 | 16,59 | 11,14 | 35,55 | 3,55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1200 |
| 3 | 75,47 | 24,53 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1200 - 1300 |
| 4 | 60,00 | 20,00 | - | - | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1110 - 1200 |
| 5 | 67,37 | 22,14 | - | - | - | 10,49 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1150 - 1250 |
| 6 | 60,00 | 10,00 | - | 30,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 950 - 1000 |
| 7 | 70,43 | 2,79 | - | 26,78 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 800 - 850 |
| 8 | 48,75 | 11,25 | - | 33,75 | - | 34,24 | 6,25 | 5,68 | 3,65 | 4,94 | - | - | - | - | - | - | 1000 - 1100 |
| 9 | 35,06 | 33,65 | - | - | - | - | 5,68 | - | - | 4,00 | - | - | - | - | - | - | 1250 - 1300 |
| 10 | 16,00 | 32,00 | - | - | - | - | 48,00 | - | - | - | 11,99 | 2,00 | - | 2,00 | - | - | 1200 - 1300 |
| 11 | 44,94 | 25,02 | - | 12,17 | - | - | - | - | 3,88 | - | - | - | - | - | - | - | 1250 |
| 12 | 27,70 | 35,10 | - | 9,00 | - | - | 13,90 | 2,00 | 4,90 | 5,00 | - | - | 2,40 | - | - | - | 1250 - 1300 |
| 13 | 54,00 | 30,64 | - | 11,74 | - | - | - | - | 4,90 | 5,00 | - | - | 2,40 | - | - | - | 1250 - 1300 |
| 14 | 67,57 | 5,40 | - | 27,03 | - | - | - | - | 3,62 | - | - | - | - | 2,00 | 0,47 | 2,09 | 850 - 900 |
| 15 | 62,10 | 6,45 | - | 28,89 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 900 |
| 16 | 70,00 | 10,00 | - | 20,00 | - | 68,36 | - | - | - | - | - | - | - | 1,00 | - | - | 1100 |
| 17 | - | 10,00 | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1000 - 1100 |
| 18 | 60,00 | 20,00 | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1000 - 1100 |
| 19 | 85,97 | 14,03 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 30,40 | - | - | - | 1000 - 1100 |
| 20 | - | 34,80 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1000 - 1100 |
| 21 | 70,43 | 2,79 | - | 26,78 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 800 - 850 |

Bảng 18. Các chất trợ dung cho màu trên men của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| N ^o chất trợ dung | Thành phần phối liệu, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | |
|------------------------------|---------------------------------------|-------|-------------|----------|-----------|---------|-----------|------------|-----------|------------|----------|---------|---------------|--------|-------------------|-------------|-------------|
| | Axit boric | Borác | Ôxít zircon | Cao lanh | Thạch anh | Đá phan | Ôxít nhôm | Ôxít coban | Ôxít đồng | Ôxít thiếc | Ôxít kêm | Fenspát | Cácbonát kali | Minium | | Clorit bari | Nitrat kali |
| 22 | - | - | - | - | 24,53 | - | - | - | - | - | - | - | - | 75,47 | - | - | 950 - 1000 |
| 23 | - | 20,00 | - | - | 20,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | 60,00 | - | - | 900 - 950 |
| 24 | 27,10 | - | - | - | 5,30 | - | - | - | - | - | - | - | - | 67,60 | - | - | 800 - 850 |
| 25 | 33,75 | - | - | - | 11,25 | - | - | - | - | - | 6,25 | - | - | 48,73 | - | - | 900 - 950 |
| 26 | 30,00 | - | - | - | 10,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | 60,00 | - | - | 900 - 950 |
| 27 | 9,00 | 13,90 | - | - | 35,10 | 2,4 | 4,90 | - | - | - | 2,00 | - | 5,00 | 27,70 | - | - | 1280 - 1300 |
| 28 | 13,48 | - | - | - | 25,04 | - | 3,80 | - | 0,48 | - | - | - | - | 47,44 | 9,68 | - | 1160 - 1200 |
| 29 | - | - | - | - | 40,00 | 20,00 | - | - | - | 40,00 | - | - | - | - | - | - | 1250 - 1300 |
| 30 | - | 21,35 | - | - | 33,65 | - | 4,23 | - | - | - | 5,70 | - | - | 35,06 | - | - | 1250 - 1300 |
| 31 | 14,75 | - | - | - | 14,75 | - | - | - | - | - | - | - | - | 70,50 | - | - | 950 - 1000 |
| 32 | - | 3,646 | - | - | 21,568 | - | - | - | - | - | - | - | - | 64,766 | - | - | 950 - 1000 |
| 33 | - | 48,00 | - | - | 32,00 | - | - | - | - | - | - | - | 4,00 | 16,00 | - | - | 1200 - 1250 |
| 34 | 30,31 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7,57 | - | - | 62,12 | - | - | 750 - 800 |
| 35 | 18,144 | - | - | - | 12,080 | - | - | - | - | - | - | - | - | 69,776 | - | - | 950 |
| 36 | 16,625 | - | - | - | 16,625 | - | - | - | - | - | - | - | - | 66,75 | - | - | 950 - 1000 |
| 37 | 10,53 | - | - | 10,53 | 21,04 | - | - | - | - | - | 5,25 | - | - | 52,65 | - | - | 1200 |
| 38 | 4,65 | 13,60 | - | - | 35,20 | - | 3,65 | - | - | - | 4,00 | - | 4,90 | 38,00 | - | - | 1280 - 1300 |
| 39 | 15,00 | 5,00 | - | 6,00 | 22,25 | - | - | - | - | - | - | 6,00 | - | 41,75 | - | - | 1280 - 1300 |
| 40 | 16,00 | - | - | 3,00 | 20,00 | - | - | - | - | - | - | 4,00 | 2,00 | 53,00 | - | - | 1200 |
| 41 | 15,00 | 5,00 | - | 6,00 | 22,25 | - | - | - | - | - | - | 6,00 | 4,00 | 41,75 | - | - | 1280 - 1300 |
| 42 | 13,00 | 5,00 | 3,00 | - | 22,00 | - | - | - | - | - | 2,00 | 5,00 | 5,00 | 45,00 | - | - | 1280 - 1300 |
| 43 | 18,50 | - | - | - | 9,30 | - | - | - | - | - | 1,80 | - | - | 65,00 | - | - | 1150 - 1250 |
| 44 | - | 10,49 | - | - | 22,14 | - | - | - | - | - | - | - | - | 67,37 | - | - | 1150 - 1250 |

Khi thủy tinh nóng chảy không còn bọt khí thì quá trình nung chất trợ dung được coi là kết thúc và nó được rót vào nước lạnh để tạo cỡ hạt. Tốt nhất rót chất trợ dung nóng chảy vào một bể bằng tôn tráng kẽm chứa đầy nước lạnh được cấp liên tục từ một hệ thống cấp nước lạnh. Sử dụng một gầu múc các hạt chất trợ dung từ bể nước đổ vào các hộp samốt và chuyển vào buồng sấy ở nhiệt độ 80°C - 90°C. Nếu chất trợ dung chưa nóng chảy hoàn toàn thì trên bề mặt chất mẫu trong quá trình nung trong lò nung sẽ xuất hiện các bọt khí làm cho hỏng sản phẩm. Nếu chất trợ dung quá nóng chảy thì nó sẽ giàu các silicat nhôm và kết quả là nhiệt độ nóng chảy của mẫu trên men sẽ cao hơn. Chất trợ dung phải được nung nóng chảy tốt, không chứa hạt thạch anh, kim loại chì và các hạt tạp chất khác. Chúng có nhiệt độ biến mẫu không quá cao. Độ ẩm của chúng không lớn hơn 1% còn độ mịn phải có là phần còn lại trên sàng 10.000 lỗ/cm² khoảng ≤ 0,5%. Trong bảng 19 đưa ra đặc tính kỹ thuật một số chất trợ dung.

Bảng 19. Đặc tính kỹ thuật các chất trợ dung

| N ^o chất trợ dung | Nhiệt độ nóng chảy chất trợ dung, °C | | |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|
| | Bắt đầu nóng chảy | Tạo thành giọt | Chảy hoàn toàn |
| 1 | 530 - 565 | 620 - 650 | 750 - 785 |
| 2 | 540 - 570 | 630 - 655 | 760 - 790 |
| 3 | 455 | 600 | 825 |
| 4 | 434 | 560 | 715 |
| 5 | 440 | 560 | 760 |
| 6 | 450 | 545 | 695 |
| 7 | 360 | 420 | 500 |
| 8 | 470 | 570 | 750 |
| 9 | 630 | 720 | 850 |
| 10 | 620 | 730 | 900 |
| 11 | 515 | 655 | 840 |
| 12 | 545 | 680 | 900 |
| 13 | 690 | 780 | 950 |
| 14 | 620 | 750 | 950 |
| 15 | 365 | 460 | 590 |
| 16 | 370 - 390 | 460 - 490 | 570 - 600 |
| 17 | 450 | 470 | 580 |
| 18 | 420 - 450 | 520 - 530 | 630 - 690 |
| 19 | 420 - 450 | 550 - 565 | 585 - 735 |
| 21 | 360 | 420 | 550 |

3.4. PHƯƠNG PHÁP THỬ CHẤT TRỢ DUNG

3.4.1. Xác định nhiệt độ nóng chảy

Nghiên mìn khoảng 20g chất trợ dung trong cối sứ rồi đổ ra tấm thủy tinh nhỏ, trộn với một ít nước tạo hình thành một mẫu hình côn có kích thước xác định và sấy khô. Xếp mẫu này trên một đế gốm và đặt vào trong một lò điện để nung. Xác nhận ba điểm nhiệt độ : T1 bắt đầu biến mềm hình côn, T2 tạo thành giọt và T3 chảy hoàn toàn.

3.4.2. Xác định độ mịn nghiên

Cân khoảng 5 - 10g chất trợ dung và sàng qua sàng 10.000 lỗ/cm² và phần còn lại trên sàng đem cân, xác định độ mịn theo công thức dưới đây :

Tính theo công thức :

$$T_n = \frac{O. 100}{H}$$

Trong đó : H - Khối lượng chất trợ dung

O - phần còn lại trên sàng, %

3.4.3. Xác định độ ẩm

Cân khoảng 5 g chất trợ dung trong chén thủy tinh, sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 100°C - 110°C tới khối lượng không đổi.

Hàm lượng ẩm được tính theo công thức :

$$B = \frac{(A - A1). 100}{H}$$

Trong đó : B - Độ ẩm chất trợ dung, %

A - Trọng lượng lọ thủy tinh và chất trợ dung trước khi sấy

A1 - Trọng lượng lọ thủy tinh và chất trợ dung sau khi sấy

H - Trọng lượng chất trợ dung

3.4.4. Xác định độ bóng của mẫu

Lấy mẫu trung bình của chất trợ dung và cân chất trợ dung trong một tỷ lệ xác định phù hợp với picmen. Mẫu thu được phủ lên một thanh gốm và nung ở nhiệt độ yêu cầu trong lò nung. Sau khi nung, so độ bóng của mẫu này với mẫu chuẩn cùng loại mẫu.

3.5. SẢN XUẤT CÁC PICMEN VÀ CHẤT MÀU TRÊN MEN

3.5.1. Các picmen và chất màu xanh

Cơ sở của picmen màu xanh là ion coban, nếu nằm ở cực hóa trị 4 sẽ cho màu xanh, còn nằm ở cực hóa trị 6 là màu gạch đỏ. Về thành phần picmen coban chia ra nhóm silicat và nhóm aluminat.

Các nguyên liệu cơ bản để sản xuất picmen màu xanh là oxit coban Co_2O_3 và cacbonat coban CoCO_3 . Đưa vào thành phần picmen một ít oxit kẽm ZnO , oxit nhôm Al_2O_3 và các oxit khác sẽ cho các tông màu xanh khác nhau. Cần phải chú ý rằng các tạp chất khác nhau như oxit niken, oxit sắt và oxit mangan có ảnh hưởng xấu đến tông màu xanh, oxit niken cho tông màu nâu, oxit sắt hóa trị cho tông màu xanh lá cây, còn oxit mangan cho tông màu tím.

Các picmen coban thu nhận tốt nhất trong môi trường oxy hóa. Thành phần các picmen màu xanh cho ở bảng 20.

Bảng 20. Các picmen màu xanh

| Số picmen | Màu | Thành phần, % | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|-----------------------------|-----------|---------------|------------|----------|------------|-----------|---------|---------------|-------------|-------------------|
| | | Oxit nhôm | Oxit coban | Oxit kẽm | Axit boric | Thạch anh | Fenspat | Cacbonat kali | Nitrat kali | |
| Nhà máy chất màu Đulép | | | | | | | | | | |
| 1 | Xanh sáng | 53,77 | 8,75 | 34,32 | 3,16 | - | - | - | - | 1300 - 1350 |
| 2 | Xanh | - | 25,00 | 50,00 | - | 25,00 | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 3 | Xanh | - | 14,29 | 57,14 | - | 28,57 | - | - | - | 1320 - 1350 |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp | | | | | | | | | | |
| 96 | Xanh sáng | 49,87 | 2,01 | 48,12 | - | - | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 97 | Xanh | - | 14,29 | 57,14 | - | 28,57 | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 98 | Xanh | - | 25,00 | 34,20 | - | 25,00 | 15,80 | - | - | 1290 - 1300 |
| 99 | Xanh | 24,51 | 63,73 | - | - | - | - | 11,76 | - | 1290 - 1300 |
| Nguồn tham khảo | | | | | | | | | | |
| 4 | Xanh | - | 37,5 | 41,7 | - | 15,6 | 5,2 | - | - | - |
| 5 | Xanh | - | 22,7 | 36,4 | - | 27,2 | 9,1 | - | 4,6 | 1300 |
| 6 | Xanh | - | 33,3 | 33,3 | - | 33,4 | - | - | - | 1300 |

Công nghệ sản xuất picmen màu xanh như sau : Các nguyên liệu được định lượng theo công thức yêu cầu, nạp vào máy nghiền bi và nghiền trong

48 giờ đạt được độ mịn và độ đồng nhất cao. Sau khi nghiền, phối liệu được nạp vào các chén samốt và sấy trong lò sấy trong khoảng 48 giờ đến 52 giờ ở nhiệt độ 80°C - 90°C . Phối liệu sấy xong chuyển qua các chén samốt mới. Bên trong các chén samốt mới này được xoa một lớp ôxít nhôm mỏng. Các chén samốt được nạp đầy $3/4$ thể tích phối liệu cho từng chén và xếp vào lò nung. Nung ở nhiệt độ 1320°C - 1350°C trong khoảng thời gian 20 - 24 giờ khi nhiệt độ đạt 1300°C cần phải lưu ở nhiệt độ này trong thời gian 1 - 1,5 giờ để thu nhận được picmen có mẫu đồng nhất.

Trong thời gian nung nhiệt độ cần phải nâng nhiệt từ từ (tới 960°C trong vòng 6 - 7 giờ), từ nhiệt độ 960°C tới nhiệt độ 1060°C trong vòng 4 - 5 giờ và từ nhiệt độ 1060°C - 1350°C trong vòng 8 giờ. Nếu tốc độ nung nhanh sẽ dẫn tới vỡ các chén nung. Trong trường hợp nung quá lửa, picmen sẽ chảy ra trong chén nung và làm vỡ chén gây ra mất mát picmen. Môi trường nung picmen này như sau : Tới nhiệt độ 960°C nung ở môi trường ôxy hóa, trong khoảng nhiệt độ 960°C - 1060°C nung trong môi trường ôxy hóa mạnh, trong khoảng nhiệt độ 1300°C - 1320°C trong môi trường khí trung tính và lưu từ 1,5 - 2 giờ ở nhiệt độ này. Kết thúc nung trong khoảng thời gian 1 giờ ở môi trường khử yếu.

Khi nhiệt độ trong lò đạt 1350°C thì kết thúc nung. Các picmen đã nung sau khi làm nguội lấy ra khỏi các chén nung, nghiền trong máy nghiền lăn và sau đó nghiền trong máy nghiền bi. Sau khi nghiền picmen được sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C và sàng qua sàng 4000 lỗ/cm². Để thu nhận các mẫu trên men, các picmen được trộn với các chất trợ dung tương ứng. Trong bảng 21, 22 giới thiệu các chất mẫu xanh trên men của một số nhà máy ở Nga và Ucraina.

Các mẫu trên men thu được bằng cách nghiền phối hợp các chất mẫu đã chuẩn bị xong. Tỷ lệ định lượng các vật liệu, nước và bi được xác định qua thực nghiệm. Các vật liệu được định lượng theo công thức và nạp vào máy nghiền bi và nghiền trong khoảng 7 - 8 ngày đêm để đạt được độ mịn không vượt quá 0,2% của phần còn lại trên sàng 10.000 lỗ/cm².

Sau khi kiểm tra mẫu, độ mịn và độ chảy, chất mẫu được đổ vào các chén samốt sạch cho nhóm mẫu này và sấy ở nhiệt độ 80°C - 90°C cho tới hàm ẩm chất mẫu không vượt quá 0,3%. Chất mẫu sau khi sấy được sàng qua sàng N^o 28 - 30 trong tủ hút và sau đó đóng gói bảo quản.

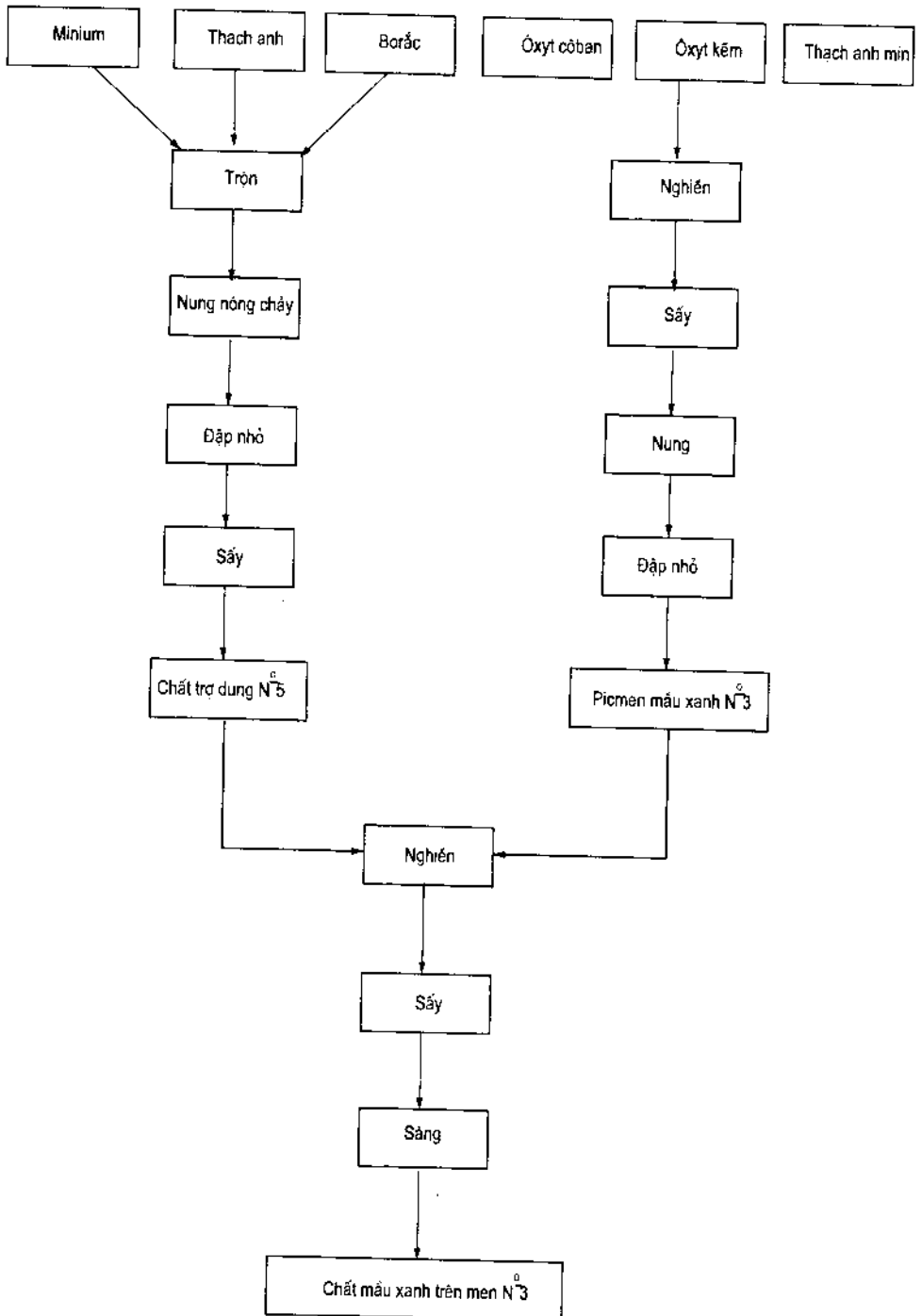
**Bảng 21. Các chất màu xanh trên men
của nhà máy chất màu Đulép**

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Màu xanh | | | | | | Màu xanh sẫm | |
| | N ^o 1 | N ^o 2 | N ^o 3 | N ^o 4 | N ^o 5 | N ^o 6 | N ^o 7 | N ^o 8 |
| Chất trợ dung N ^o 4 | - | - | - | 63,50 | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 5 | 61,54 | 66,67 | 66,67 | - | - | - | 55,56 | - |
| Chất trợ dung N ^o 6 | - | - | - | - | - | - | 4,258 | - |
| Chất trợ dung N ^o 10 | - | - | - | - | 75,00 | 75,00 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 11 | - | - | - | - | - | - | 8,516 | - |
| Picmen N ^o 2 | 38,46 | 33,33 | - | 36,5 | 25,00 | - | 27,77 | - |
| Picmen N ^o 3 | - | - | 33,33 | - | - | 25,00 | - | - |
| Picmen N ^o 50 | - | - | - | - | - | - | 1,262 | - |
| Picmen N ^o 52 | - | - | - | - | - | - | 2,129 | - |
| Cácbonát bạc | - | - | - | - | - | - | 0,505 | - |
| Chất màu N ^o 2 | - | - | - | - | - | - | - | 83,33 |
| Chất màu N ^o 83 | - | - | - | - | - | - | - | 16,67 |

**Bảng 22. Các chất màu xanh trên men
của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiép**

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Màu xanh sáng | | Màu xanh | | | | |
| | N ^o 125 | N ^o 126 | N ^o 127 | N ^o 128 | N ^o 129 | N ^o 130 | N ^o 131 |
| Chất trợ dung N ^o 22 | 33,35 | 37,50 | - | 33,35 | 31,748 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 23 | 33,35 | 37,50 | 66,70 | 33,35 | 31,752 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 35 | - | - | - | - | - | 66,666 | - |
| Chất trợ dung N ^o 38 | - | - | - | - | - | - | 71,425 |
| Picmen N ^o 97 | 33,30 | 25,00 | - | 33,30 | - | - | - |
| Picmen N ^o 98 | - | - | 33,30 | - | 36,500 | 33,334 | 28,585 |

Sơ đồ công nghệ sản xuất màu xanh trên men N⁰3



3.5.2. Các picmen và chất màu xanh da trời

Để sản xuất các picmen màu xanh da trời, sử dụng các hợp chất coban, oxít nhôm, oxít kềm và các loại phèn nhôm kali với các hàm lượng khác nhau. Tông và sắc thái các màu phụ thuộc vào các tạp chất có trong phụ gia hoặc các chất màu khác như xanh và xanh lá cây được đưa thêm vào các chất màu này. Thành phần các picmen màu xanh da trời cho ở bảng 23.

Các picmen màu xanh da trời được chuẩn bị giống như cho các picmen màu xanh (trang 34 - 35). Nung picmen N⁰101 trong môi trường khử nhẹ ở nhiệt độ 1320°C - 1350°C trong thời gian 12 - 13 giờ.

Thành phần các chất màu xanh lá cây trên men cho ở bảng 24 và 25.

Các chất màu xanh da trời được chuẩn bị như các chất màu xanh trên men (trang 37 - 38), ngoại trừ các chất màu số 136, 138, 129, 148 - 150.

Khi sản xuất các chất màu frít trên men, các nguyên liệu ban đầu định lượng theo tỉ lệ trong công thức, nạp vào máy nghiền bi đã làm sạch để nghiền. Tỉ lệ nguyên liệu nạp vào, bi nghiền và nước phải là 1 : 1 : 0,5. Thời gian nghiền chất màu trước khi frít hóa trong vòng 24 giờ bằng bi nghiền cao nhôm, còn nếu nghiền bằng bi cuội trong vòng 3 ngày đêm. Chất màu sau nghiền đổ vào các chén nung đã làm sạch và sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C. Chất màu sau sấy được sàng qua sàng từ 625 - 676 lổ/cm². Tiếp đó nạp chất màu vào các chén sứ và frít hóa trong lò nung ở nhiệt độ 760°C - 780°C trong khoảng 15 - 20 phút.

Mức độ hoàn chỉnh chất màu frít hóa được xác định theo hình dáng bên ngoài : thiếu kết toàn bộ phối liệu, dễ nóng chảy và hoàn toàn không có bột.

Chất màu frít hóa lấy ra từ lò nung, làm lạnh đột ngột bằng nước lạnh và lấy ra khỏi chén nung, làm sạch và nghiền ban đầu trong máy nghiền trục con lăn và sau đó nghiền trong máy nghiền bi có cho thêm rượu êtyl (15% so với trọng lượng màu) với tỉ lệ chất màu frít hóa : bi nghiền : nước là 1 : 1 : 0,5. Nghiền chất màu trong thời gian 6 - 7 ngày đêm tới độ mịn khoảng $\leq 0,2\%$ phần còn lại trên sàng 10.000 lổ/cm². Chất màu đã chuẩn bị xong được kiểm tra màu, độ mịn, độ chảy, đổ vào chén samốt sạch và sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C trong vòng 2 ngày đêm. Độ ẩm màu không vượt quá 0,3%. Chất màu sau sấy được sàng qua sàng 900 lổ/cm² và đóng gói từng gói 2kg.

Bảng 23. Các picmen màu xanh da trời

| N ^o picmen | Mẫu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | | | |
|-----------------------------|--------------|-----------------------------|------------|-----------|----------|-----------------|------------|--------------|---------------|---------------|------------|-------------------|---------------|---------------|-------|-------------|
| | | Oxit nhôm | Oxit coban | Oxit crôm | Oxit kẽm | Phiên nhôm kali | Sulfat kẽm | Sulfat coban | Bicrômát kali | Cao lanh nung | Axit boric | | Anhydric crôm | Hydroxit nhôm | | |
| Nhà máy chất màu Dulép | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | Xanh da trời | 50,0 | 2,4 | - | 47,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1350 - 1380 |
| 8 | Xanh da trời | - | 10,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | Xanh da trời | 53,82 | 0,9 | - | 42,11 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | Xanh da trời | 53,82 | 1,32 | - | 41,69 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | Xanh da trời | 75,0 | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 12 | Xanh da trời | 40,0 | 20,0 | 30,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 13 | Xanh da trời | - | - | - | - | 2,44 | 97,32 | 0,24 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 14 | Xanh da trời | - | - | - | 1,93 | 87,01 | - | 7,24 | 3,75 | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | Xanh da trời | 85,72 | 14,28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 |
| 16 | Xanh da trời | - | - | - | - | 69,5 | 4,1 | 11,3 | 15,1 | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 17 | Xanh da trời | 72,73 | 18,18 | 9,09 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 18 | Xanh da trời | 71,12 | 23,10 | 5,78 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 19 | Xanh da trời | 45,0 | 10,0 | 30,0 | 15,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 20 | Xanh da trời | 43,3 | 4,5 | - | 13,0 | - | - | - | - | - | - | - | 39,2 | - | - | 1300 - 1320 |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | Xanh da trời | 85,72 | 14,28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 101 | Xanh da trời | 89,00 | 11,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1350 |
| 102 | Xanh da trời | 75,0 | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 103 | Xanh da trời | 60,00 | 30,00 | - | 10,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 103 | Xanh da trời | 55,20 | 44,80 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 104 | Xanh da trời | - | 28,60 | 29,80 | 4,10 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 37,50 | 1320 |
| 105 | Xanh da trời | 72,73 | 18,18 | 9,09 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300-1320 |

Bảng 24. Các chất màu xanh da trời trên men của nhà máy chất màu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phân khối lượng | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| | Xanh da trời sáng | | Xanh da trời | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N ^o 8 | N ^o 9 | N ^o 10 | N ^o 11 | N ^o 12 | N ^o 13 | N ^o 14 | N ^o 15 | N ^o 16 | N ^o 17 | N ^o 18 | N ^o 19 | N ^o 20 | N ^o 21 | N ^o 22 | N ^o 23 | N ^o 24 | N ^o 25 | N ^o 26 | N ^o 27 | N ^o 28 | N ^o 29 | N ^o 30 | N ^o 31 | N ^o 32 | |
| Trợ dung N ^o 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 2 | - | - | - | - | - | - | - | 83,335 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,70 | 9,52 | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 4 | - | - | - | 7,58 | - | - | - | 4,444 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,70 | 9,52 | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 6 | 83,33 | - | - | - | - | 80,0 | - | - | 4,44 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 44,44 | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 8 | - | 8,33 | 83,33 | 75,75 | - | - | 83,33 | - | 13,90 | 83,33 | 83,33 | - | - | - | - | - | 85,71 | 85,71 | - | 80,0 | 19,80 | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 9 | - | - | - | - | 85,71 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 83,33 | - | - | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 14 | - | - | - | - | - | - | - | 75,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trợ dung N ^o 16 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 7 | 16,67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 11 | - | 2,03 | 16,67 | 15,15 | 14,29 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 12 | - | - | - | - | - | - | 16,67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 14,29 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 13 | - | - | - | - | - | - | - | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 16 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,111 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 17 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,78 | 1,11 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 18 | - | - | - | - | - | 20,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 19 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16,67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16,67 | 14,29 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 24 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16,67 | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 88 | - | - | - | - | - | - | - | - | 11,110 | 11,11 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit nhôm | - | 14,64 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit uran | - | - | - | 1,52 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Chú ý rằng, khi nạp vào máy nghiền bi trong trường hợp không đủ chất trợ dung sẽ làm khô chất mẫu, còn trong trường hợp quá dư thì sẽ làm nhạt chất mẫu. Cả hai dạng khuyết tật này có thể sửa đổi bằng cách thêm các thành phần thích hợp cho đến khi nhận được tỉ lệ tương ứng như công thức chất mẫu quy định. Trong trường hợp lớp lót máy nghiền bi không tốt có thể dây bẩn mạch vừa xi măng vào chất mẫu và dạng khuyết tật này không thể sửa chữa được. Vì vậy trước khi nghiền cần phải kiểm tra rất kỹ lưỡng máy nghiền bi.

3.5.3. Các picmen và chất màu xanh lá cây

Để chuẩn bị chất mẫu xanh lá cây có thể sử dụng toàn bộ các ôxít crôm cho picmen, tuy nhiên các picmen màu xanh lá cây cũng có thể đi từ ôxít đồng và ôxít niken. Để có các tông màu xanh lá cây khác nhau có thể cho thêm ôxít nhôm, cao lanh, ôxít canxi, ôxít magiê, ôxít bari, ôxít kẽm, ôxít coban v.v...

Các picmen màu xanh cơ bản có thành phần phân tử như sau :

- Xanh lá cây Cr_2O_3
- Xanh lá cây tươi $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MgO}$
- Xanh lá cây nâu $\text{Cr}_2\text{O}_3, 0,2 - 1,0 \text{ ZnO}$
- Xanh lá cây đậm $\text{Cr}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ CoO}$
 $0,5 \text{ ZnO}$

Thành phần picmen màu xanh lá cây cho ở bảng 26 và 27.

Quá trình chuẩn bị các picmen màu xanh lá cây tươi N^o21 và 22 bao gồm từ việc chuẩn bị crômát bari và phối liệu, nung, rửa và sấy. Để thu được crômát bari, trong bể sứ chuẩn bị dung dịch BaCl_2 (1kg với 2 lít nước lọc), bicrômát kali (615g trong 13,5 lít nước lọc) và xôđa (205g trong 0,5 lít nước). Trong trường hợp nhiễm bẩn các nguyên liệu ban đầu thì các dung dịch phải cần lọc và loại bỏ các tạp chất cơ học.

Khi các dung dịch đã được chuẩn bị xong, tiến hành đổ dung dịch bicrômát kali vào dung dịch BaCl_2 và sau đó đổ tiếp dung dịch xôđa vào cho tới khi bọt khí CO_2 ngừng thoát ra. Để lắng đọng cần khuấy kỹ. Quá trình lắng đọng được chỉ rõ bằng việc có được cặn màu vàng và màu trắng của giấy lọc, sau đó tiến hành rửa crômát bari trong máy quay ly tâm hoặc gạn.

Độ sạch khi rửa được kiểm tra bằng giấy quỳ cho phản ứng trung hòa hoặc thử bằng dung dịch AgNO_3 . Crômát sau khi rửa chứa vào các chén samốt và sấy ở nhiệt độ $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$.

Khi chuẩn bị các picmen mẫu xanh lá cây tươi, các nguyên liệu ban đầu (như thạch anh, fenspát, crômát bari, đá phấn) định lượng theo công thức được trộn trong máy nghiền bi 12 giờ. Sau khi chọn, phối liệu được đổ vào các chén samốt và sấy ở nhiệt độ $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$. Phối liệu sau sấy sàng qua sàng $256 \text{ lỗ}/\text{cm}^2$ và được gia công bằng dung dịch CaCl_2 với tỉ lệ phù hợp, chính xác với trọng lượng phối hợp với nó. Nước để hòa tan CaCl_2 cần đủ để làm ẩm đồng nhất phối liệu. Quá trình gia công được thực hiện để thu được một khối mẫu vàng đồng nhất ; sau đó phối liệu được sấy, sàng và nung trong môi trường trung tính ở nhiệt độ 1000°C trong các chén nung. Ở nhiệt độ 900°C lưu giữ 1 giờ. Sau khi nung picmen có mẫu xanh lá cây tươi, toí ra và đồng nhất hoàn toàn về màu sắc.

Picmen sau nung được lấy ra khỏi chén nung, nghiền 2 giờ trong máy nghiền trục con lăn và máy nghiền bi và rửa các muối tan trong máy quay. Khi thu được phản ứng âm, ngừng rửa và lấy picmen ra khỏi máy quay, sấy ở nhiệt độ $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ và sàng.

Để chuẩn bị picmen mẫu xanh lá cây sẫm N^{23} , các nguyên liệu ôxít coban và ôxít crôm) định lượng theo đơn phối liệu, nghiền trong máy nghiền bi 48 giờ để được một hỗn hợp đồng nhất. Sau đó hỗn hợp đổ vào các chén samốt và sàng qua sàng N^{24} và trộn kỹ với bột mịn sunfát kẽm.

Lưu huỳnh được đưa vào phối liệu bằng các cục nhỏ và trộn đều với hỗn hợp mịn ôxít coban, ôxít crôm và ôxít kẽm. Sau đó phối liệu được nạp vào 2/3 thể tích các chén nung và nung trong lò nung ở nhiệt độ $1320^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$ trong môi trường khử. Picmen nung xong lấy ra khỏi các chén nung và rửa trong thùng gỗ bằng nước sôi. Sau 4 - 5 lần rửa, picmen được nghiền trong máy nghiền bi trong 1,5 - 2 giờ, sau đó nạp vào máy quay và rửa cẩn thận. Độ sạch sau rửa được xác định bằng phản ứng âm với dung dịch kiểm tra 3% BaCl_2 và 5% axêtat chì. Picmen sau khi rửa được lấy ra khỏi máy quay và sấy khô.

Picmen nung trong môi trường ôxy hóa không có độ sáng và mẫu không được sạch. Để loại bỏ picmen này được nung lại lần 2 trong môi trường khử.

Bảng 26. Các picmen màu xanh lá cây của nhà máy chất màu Đulép

| Nº picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | |
|-----------|------------------|-----------------------------|------------|-----------|-----------|----------------|--------------|---------|---------|-----------|--------------|-------------|---------------|---------------|-------------------|-------------|
| | | Ôxít nhôm | Ôxít coban | Ôxít crôm | Thạch anh | Phèn nhôm kali | Sunfát coban | Đá phấn | Fenspát | Lưu huỳnh | Clorit canxi | Crômát bari | Anhydrit crôm | Bicrômát kali | | Sunfát kẽm |
| 21 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | 29,63 | - | - | - | 18,51 | 7,40 | - | 11,12 | - | 33,34 | - | 1000 |
| 22 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | 29,16 | - | - | - | 18,51 | 7,40 | - | 11,12 | - | - | - | 1000 |
| 23 | Xanh lá cây sẫm | - | 11,91 | 47,61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 28,57 | - |
| 24 | Xanh lá cây sẫm | 9,76 | 17,07 | 73,17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 25 | Xanh lá cây | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 66,67 | - | - | - |
| 26 | Xanh lá cây | - | - | 100,0 | - | - | - | - | - | - | - | 100,0 | - | - | - | 1300 |
| 27 | Xanh lá cây | 21,20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 28 | Xanh lá cây | - | 25,40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 9,50 | - |
| 29 | Xanh lá cây | - | - | - | - | 82,40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Bảng 27. Các picmen màu xanh lá cây của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| Nº picmen | Màu lá cây | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | | | | |
|-----------|------------|-----------------------------|------------|------------|-----------|----------|----------------|---------------|-----------|---------|--------------|---------|-----------|---------------|-------------------|-------------|--------------|---------------|------------|-----------|
| | | Ôxít nhôm | Ôxít coban | Ôxít thiếc | Ôxít crôm | Ôxít kẽm | Hyđrô xít nhôm | Cao lanh nung | Thạch anh | Đá phấn | Picmen N°480 | Fenspát | Lưu huỳnh | Sunfit cadimi | | Crômát bari | Clorit canxi | Anhydrit crôm | Sunfát kẽm | |
| 106 | Sáng | - | - | - | - | - | - | 29,63 | 18,51 | - | 7,40 | - | - | - | 33,34 | 11,12 | - | - | - | 1000 |
| 107 | Sáng | - | 22,60 | - | 34,00 | 5,70 | 37,70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 108 | Thường | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | 1300 |
| 109 | Sẫm | - | 11,91 | - | 47,61 | - | - | - | - | - | - | 11,91 | - | - | - | - | - | - | 28,57 | 1300 |
| 110 | Sẫm | 9,76 | 17,07 | - | 73,17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300-1320 |
| 111 | Sẫm | - | 28,06 | - | 71,94 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 112 | Sẫm | - | - | 31,25 | - | - | - | - | - | 31,25 | - | - | - | 6,25 | - | - | - | - | - | - |

Để chuẩn bị các picmen màu xanh lá cây N^o101, 102, 110, 111, 121, 144 các nguyên liệu định lượng theo công thức nạp vào máy nghiền bi trong vòng 48 giờ để có một hỗn hợp mịn đồng nhất. Nguyên liệu, bi nghiền và nước được nạp theo tỉ lệ 1 : 1,3 : 0,5. Sau khi nghiền phối liệu nạp vào chén samốt và sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 80°C - 90°C. Tiếp theo phối liệu khô được sàng qua sàng 400 lỗ/cm². Sau đó nạp vào các chén nung được phủ bên trong một lớp mỏng cao lanh và nung trong lò buồng ở nhiệt độ 1320°C - 1350°C trong vòng 17 - 24 giờ trong môi trường khử nhẹ. Sau khi nung picmen có dạng bột màu xanh lá cây. Picmen nung bình thường không cần phải rửa có thể sử dụng cho sản xuất chất màu. Trong bảng 28, 29 là các thành phần chất màu xanh lá cây trên men.

3.5.4. Các picmen và chất màu màu xanh lá cây sẫm

Các picmen màu xanh lá cây sẫm được sản xuất từ các nguyên liệu như cho picmen màu xanh lá cây nhưng có cho thêm các ôxít hoặc muối của coban. Để thu được tông màu đẹp và sạch thì tất cả các nguyên liệu phải sạch về bản chất hóa học và không có sắt. Thành phần phối liệu các picmen màu xanh lá cây sẫm cho ở bảng 30.

Để chuẩn bị các picmen màu xanh lá cây sẫm N^o30 - 32, các nguyên liệu được định lượng theo tỉ lệ đơn phối liệu, nạp vào máy nghiền bi và nghiền trong vòng 48 giờ để có được một hỗn hợp đồng nhất.

Sau khi nghiền, hỗn hợp được rót vào các chén samốt sạch, sấy và nung trong vòng 18 - 22 giờ ở nhiệt độ 1300°C - 1320°C trong môi trường khử nhẹ. Khi đạt được nhiệt độ nung, lưu nhiệt trong vòng 1,5 - 2 giờ để đạt được độ đồng nhất màu picmen. Nếu trong không gian lò nung có môi trường ôxy hóa thì ôxít crôm chuyển qua dạng muối crôm tan trong nước. Do vậy, cần phải tiến hành nung lại picmen này trong môi trường khử. Sau khi nung picmen được kiểm tra trên ngọn lửa ôxy hóa để kiểm tra sự có mặt của các muối tan SO_4^{2-} (nếu chúng có trong Al_2O_3) và muối crôm thu được trong quá trình nung ở ngọn lửa ôxy hóa. Ở phản ứng âm với ion SO_4^{2-} , picmen được chuyển qua để sản xuất chất màu. Còn nếu trong picmen có mặt các muối tan SO_4^{2-} thì picmen thu được phải tiến hành rửa sạch trước khi cho sản xuất chất màu. Trong bảng 31 đưa ra các thành phần chất màu xanh lá cây sẫm.

Bảng 28. Các chất màu xanh lá cây trên men của nhà máy chất màu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phân khối lượng | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|-------------|-------|------|------|------|------|------|-----------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-----------------------|------|------|------|------|-------|------|
| | Xanh lá cây sáng | | | | | | | Xanh lá cây | | | | | | | Xanh lá cây sẫm | | | | | | | Xanh lá cây tổng khác | | | | | | |
| | N°33 | N°34 | N°35 | N°36 | N°37 | N°38 | N°39 | N°40 | N°41 | N°42 | N°43 | N°44 | N°45 | N°46 | N°47 | N°48 | N°49 | N°50 | N°51 | N°52 | N°53 | N°54 | N°55 | N°56 | N°57 | N°58 | N°59 | N°60 |
| Chất trợ dung N°3 | | | | | | | | | | | | | | | | | 76,20 | | | | | | | | | 40,0 | 28,27 | |
| Chất trợ dung N°4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất trợ dung N°5 | | | | | | 7,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất trợ dung N°6 | | | | | | 36,53 | 44,4 | | 26,68 | 40,0 | | | | | 41,03 | 40,0 | | 80,0 | 75,40 | | | | 71,2 | | 80,0 | 40,0 | | |
| Chất trợ dung N°8 | | | 4,25 | | | 7,61 | | | | | | | | | 8,55 | | | | | | | | | | | | | |
| Chất trợ dung N°12 | 80,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 83,33 | 83,33 | | | | | | |
| Chất trợ dung N°14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất trợ dung N°15 | | | | 50,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất trợ dung N°21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 88,89 | | | | | | | | |
| Picmen N°3 | | | | | | | 3,7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°11 | | | | | | 1,53 | | | | | | | | | 1,71 | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°16. | | | | | | 9,13 | 11,1 | | 6,67 | 10,0 | | | | | 10,26 | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°22 | 20,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picmen N°33 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất màu N°67 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Chất màu N°68 | | | 71,6 | 84,40 | 33,34 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxit coban | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxit đồng | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxit thiếc | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxit crom | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Thạch anh | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Axit boríc | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Borác | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Minium | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nitrat kali | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Men sứ | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,75 | | 5,75 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Bảng 29. Các chất màu xanh lá cây trên men của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| Thành phần chất | Thành phần, phân khối lượng | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|-------|--------|-------|--------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Xanh lá cây sáng | | | | | | Xanh lá cây | | | | | | Xanh lá cây sẫm | | | | | | Xanh lá cây các tông khác | | | | | | |
| | N°151 | N°152 | N°153 | N°154 | N°155 | N°156 | N°157 | N°158 | N°159 | N°160 | N°161 | N°162 | N°163 | N°164 | N°165 | N°166 | N°167 | N°168 | N°169 | N°170 | N°171 | N°172 | N°173 | N°174 | N°175 |
| Chất trợ dung N°22 | - | - | 31,38 | 13,44 | - | 10,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 29,41 | - | - | 19,02 | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N°23 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 36,36 |
| Chất trợ dung N°26 | 4,81 | 9,940 | 44,45 | 36,18 | 48,0 | 42,0 | 48,781 | 11,619 | 80,0 | 80,0 | - | 38,637 | - | - | 80,0 | 80,0 | - | 4,3 | 7,0 | - | - | 40,0 | 8,48 | 43,64 | - |
| Chất trợ dung N°28 | - | - | - | - | - | - | 48,781 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N°36 | - | - | - | - | - | - | - | 11,37 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N°37 | - | - | - | - | - | - | - | 37,455 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N°40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 80,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N°41 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 80,0 | 80,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°32 | 1,41 | - | 11,11 | 9,85 | 12,0 | 8,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°105 | - | - | - | - | - | - | 0,366 | 0,478 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°108 | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,0 | - | - | 20,0 | - | - | - | - | - | 1,0 | 1,0 | - | - | - | - | 2,12 | - |
| Picmen N°109 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,0 | 20,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°110 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°111 | - | - | - | - | - | - | - | 0,922 | 0,955 | - | - | - | - | - | - | - | - | 11,77 | 3,3 | 2,0 | 5,66 | 4,90 | - | 1,06 | - |
| Picmen N°114 | - | 0,343 | - | - | - | - | - | - | - | 9,091 | - | 11,117 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N°120 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N°152 | 93,78 | 25,257 | 9,68 | 40,53 | 40,0 | 40,0 | - | - | 22,93 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 9,09 |
| Chất màu N°153 | - | - | - | - | - | - | 1,15 | - | - | - | - | 48,246 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N°305 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 90,909 | - | - | - | - | - | - | - | 56,82 | 91,4 | 90,0 | 94,34 | 76,08 | - | - | 86,34 |
| Oxit nhôm | - | 2,486 | - | - | - | - | - | 3,096 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit thiếc | - | 9,943 | - | - | - | - | 11,619 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit crôm | - | - | - | - | - | - | - | - | 10,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit kẽm | - | 0,257 | 3,38 | - | - | - | - | 0,478 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bột xương gốm sứ | - | - | - | - | - | - | - | - | 10,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

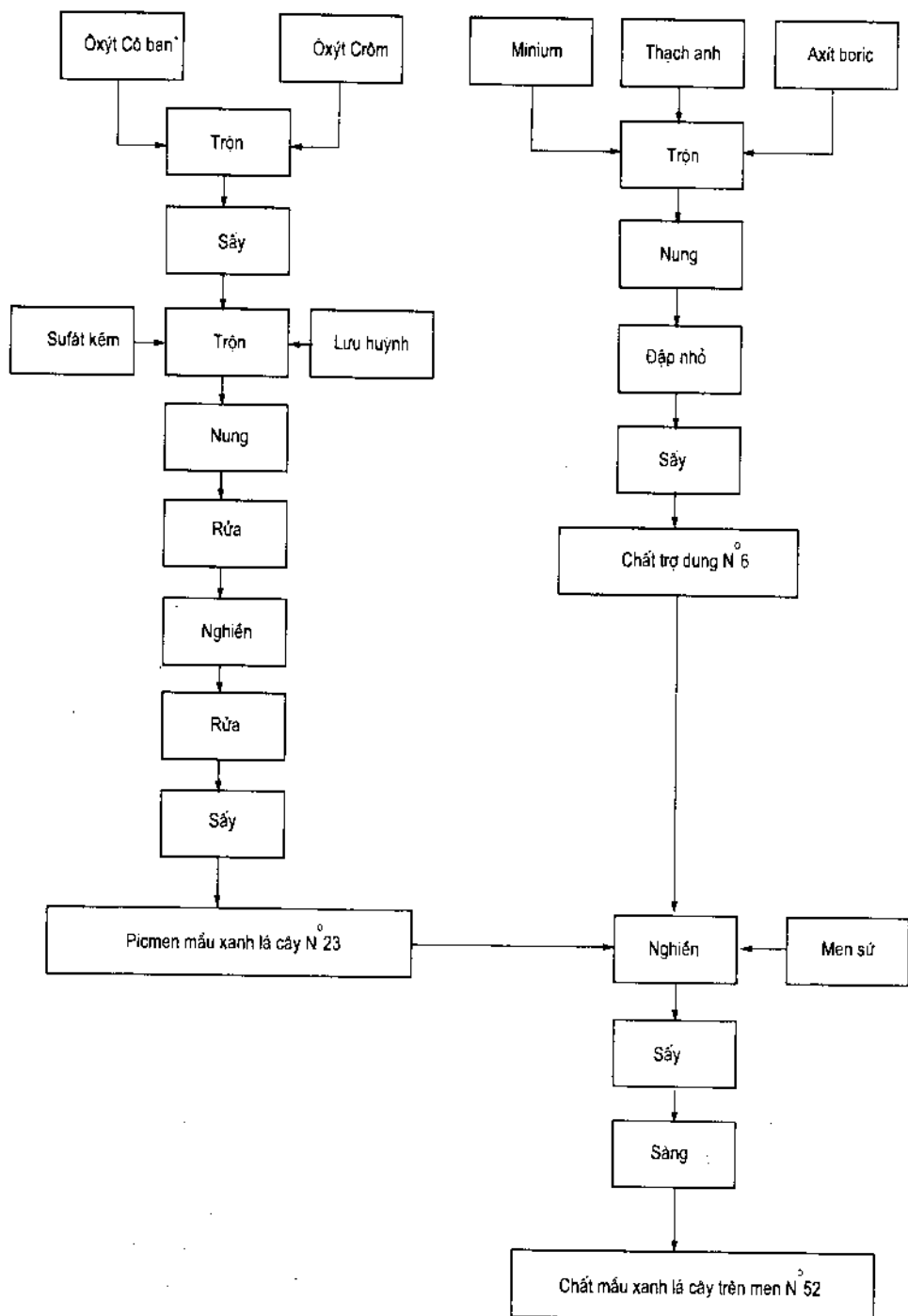
Bảng 30. Các picmen mẫu xanh lá cây đen

| N ^o picmen | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------|-------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------|--------------|-------------------|-----------------|----------------|------------|----------------------------|
| | Ôxit nhôm | Ôxit côban | Ôxit crôm | Ôxit kẽm | Phèn nhôm kali | Sunfát côban | Bicrômát kali | Sunfát kẽm | Lưu huỳnh | Cácbonát côban | Cácbonát kẽm | Crômát kali | Bồ hồng | |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | 50,00 | 5,00 | 30,00 | 15,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 31 | 70,95 | 23,24 | 5,81 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 32 | 37,74 | 16,70 | 38,96 | 6,60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 - 1350 |
| 33 | - | - | - | - | 69,40 | 11,36 | 15,14 | 4,10 | - | - | - | - | - | 1300 - 1320 |
| 113 | 45,00 | 10,00 | 30,0 | 15,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1320 |
| 114 | - | 16,66 | 68,037 | 14,79 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,533 | 1320 |
| 115 | 71,13 | 21,10 | 5,77 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Tài liệu tham khảo | | | | | | | | | | | | | | |
| 34 | - | - | 50,00 | - | - | - | - | - | - | 25,0 | 25,0 | - | - | - |
| 35 | - | - | - | 1,43 | - | 19,05 | 47,6 | - | 19,05 | - | - | - | - | - |
| 36 | - | - | - | 13,6 | - | 18,3 | - | - | 22,7 | - | - | 45,4 | - | - |
| 37 | - | - | - | 5,5 | 10,9 | 1,8 | - | - | 27,3 | - | - | 543,5 | - | - |
| 38 | - | - | - | - | - | 1,0 | - | - | 33,0 | - | - | 66,0 | - | - |

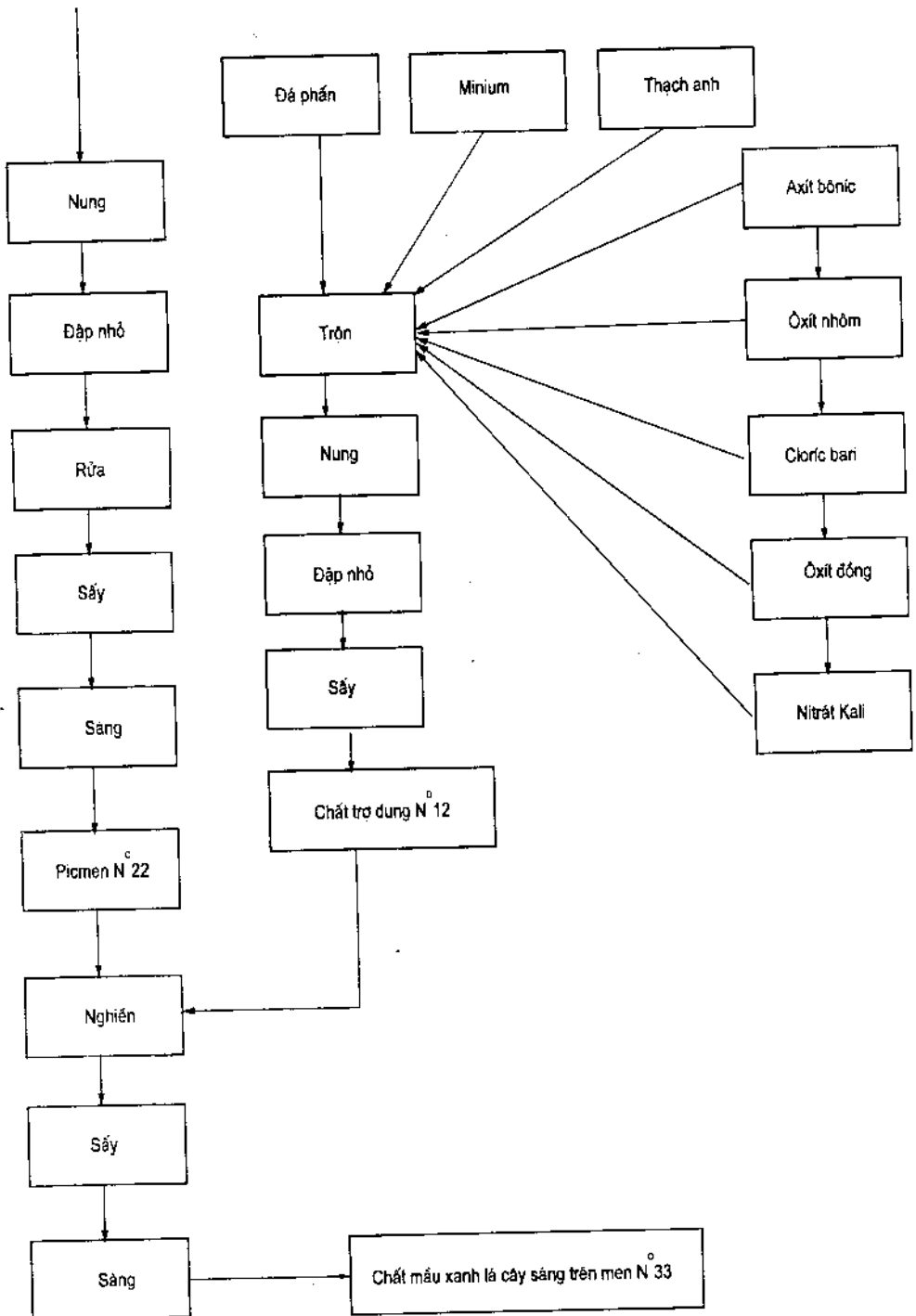
**Bảng 31. Các chất mẫu xanh lá cây sẫm
của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp**

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | N ^o 176 | N ^o 177 | N ^o 178 | N ^o 179 |
| Chất trợ dung N ^o 6 | 80,00 | - | - | 80,00 |
| Chất trợ dung N ^o 41 | - | 80,00 | 80,00 | - |
| Picmen N ^o 30 | - | 20,00 | - | 20,00 |
| Picmen N ^o 32 | 20,00 | - | 20,00 | - |

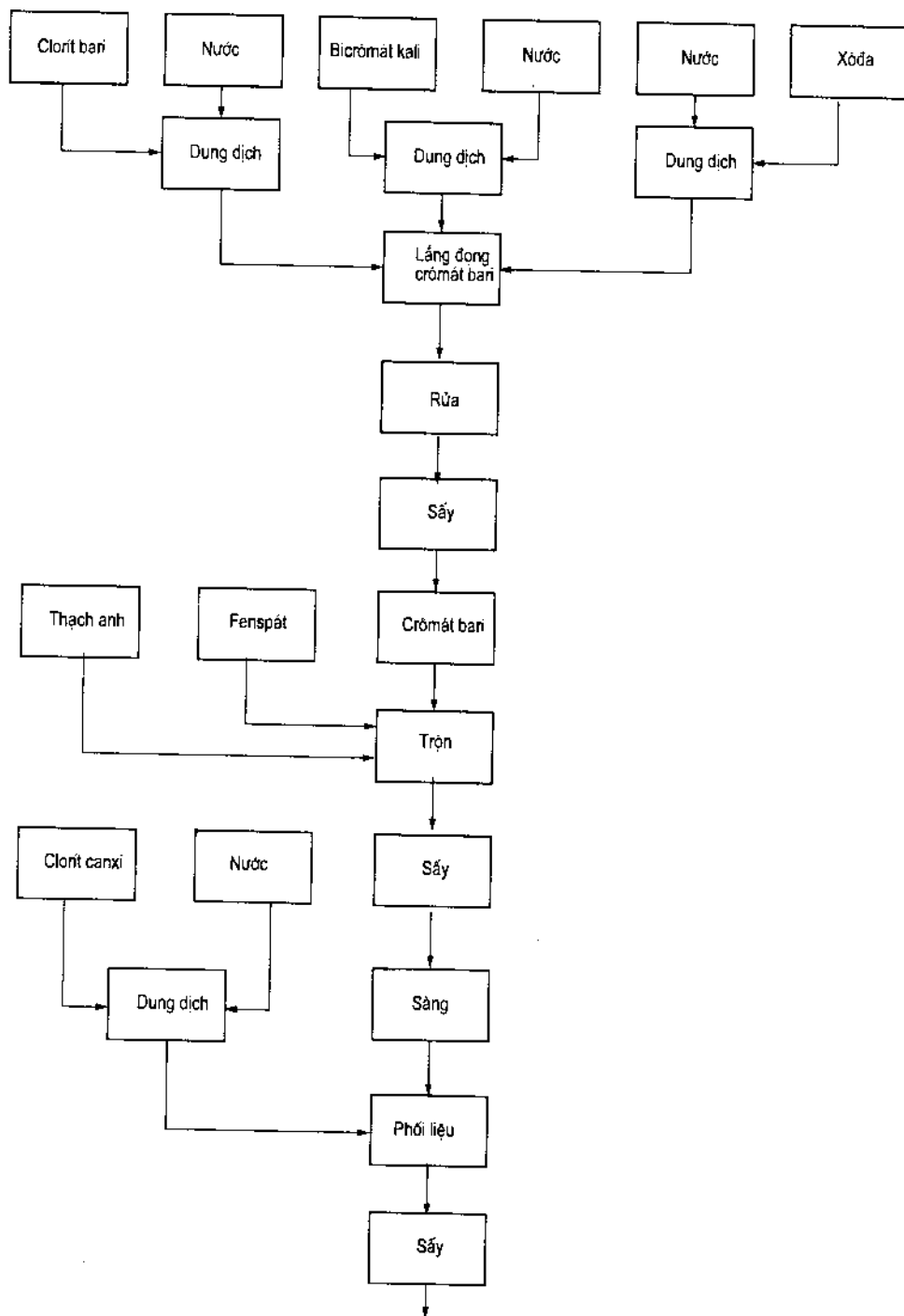
Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu xanh lá cây sẫm N^o52



Sơ đồ công nghệ sản xuất chất mẫu xanh lá cây sẫm N^o52 (tiếp theo)



Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu xanh lá cây sáng trên men N^o33

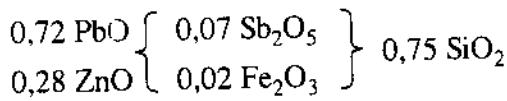


3.5.5. Các picmen và chất màu vàng

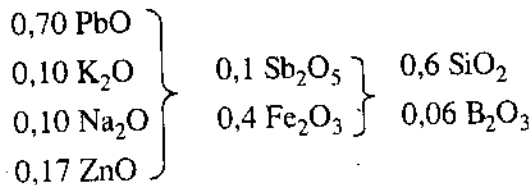
Để sản xuất chất màu vàng thì sử dụng các picmen màu vàng đi từ các ôxít antimon, ôxít uran, crômát chì và các picmen rutin.

Để có các tông màu khác nhau cho thêm vào phối liệu các ôxít kẽm, niken, hợp chất Bo, ôxít sắt v.v... Ví dụ : ôxít sắt cho màu vàng một tông đỏ, hợp chất Bo tông da cam. Ngoài ra cũng có thể sử dụng các thủy tinh dễ chảy sau đây mà không cần sử dụng thêm các chất trợ dung, chúng được dùng trực tiếp như là các chất màu vàng trên men. Thành phần phân tử các tông picmen màu vàng như sau :

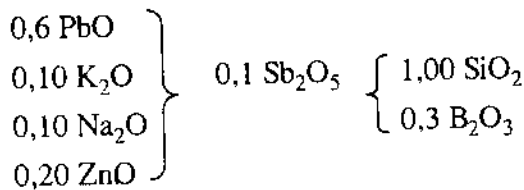
Cho tông sẫm



Cho tông màu vàng trứng



Cho tông màu vàng chanh



Thành phần các picmen màu vàng cho ở bảng 32.

Để sản xuất picmen N^o42, các nguyên liệu sunfát sắt và kẽm sấy sơ bộ trong tủ sấy ở nhiệt độ 120°C - 150°C, loại bỏ một phần nước kết tinh, sau đó nghiền, định lượng theo đơn phối liệu và trộn kỹ trong máy trộn để có một hỗn hợp đồng nhất. Sau cho thêm lượng nitrát kali cần thiết và trộn lại thật kỹ, tiếp đó đổ vào các chén nung và nung ở nhiệt độ 850°C - 900°C trong 8 - 9 giờ ở môi trường ôxy hóa tuyệt đối. Trong 3 giờ đầu tiên cần nâng nhiệt độ chậm để chén nung không bị nứt và phối liệu bị rơi vãi. Khi nhiệt độ đạt 850°C cần lưu ở nhiệt độ này 1,5 giờ và sau đó ngừng nung.

Picme sau nung lấy ra khỏi chén nung, cho vào thùng rửa và đổ nước sôi, khuấy đều và để yên cho đến khi lắng đọng hoàn toàn các hạt picmen. Sau đó chất hết nước dung dịch và đổ tiếp nước sôi vào thùng chứa. Sau 7 - 8 lần rửa bằng nước, cho picmen vào máy quay ly tâm và rửa bằng nước sôi cho đến khi hết sạch muối sunfát. Mức độ sạch của picmen được kiểm tra bằng dung dịch BaCl₂. Picmen rửa sạch cho ra khỏi máy quay ly tâm và cho vào chén để sấy khô.

Mẫu của picmen nung thường phải phù hợp với mẫu chuẩn sản xuất.

Bảng 32. Các picmen mẫu vàng

| N ^o picmen | Mẫu | Thành phần, % | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | |
|-----------------------------|-----------|---------------|--------------|-----------|-----------|----------|----------|------------|-------------|---------------|--------|------------|-------------------|---------------------------|
| | | Ôxít thiếc | Ôxít antimon | Ôxít uran | Ôxít nhôm | Ôxít sắt | Ôxít kẽm | Sunfát sắt | Nitrat kali | Sunfit cadimi | Minium | Sunfát kẽm | | Picmen N ^o 124 |
| Nhà máy chất mẫu Đulép | | | | | | | | | | | | | | |
| 39 | Vàng | 19,57 | 19,75 | - | - | - | - | - | 1,23 | - | 59,45 | - | - | 1000 |
| 40 | Vàng | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 41 | Vàng | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - |
| 42 | Vàng sáng | - | - | - | - | - | - | 20,0 | 40,0 | - | - | 40,00 | - | 800-850 |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp | | | | | | | | | | | | | | |
| 116 | Vàng | 9,82 | 9,87 | - | - | 0,625 | - | - | - | - | 29,63 | - | - | - |
| 117 | Vàng | 22,32 | 17,85 | - | 15,19 | - | - | - | - | - | 44,64 | - | - | 1000-1020 |
| 118 | Vàng sáng | 12,80 | - | - | - | 14,90 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 119 | Vàng sáng | - | - | - | - | - | - | 20,0 | 40,0 | - | - | 40,0 | - | 800-850 |
| 120 | Vàng sẫm | - | - | - | - | - | - | 20,0 | 60,0 | - | - | 20,0 | - | 800-850 |
| 121 | Vàng sẫm | - | - | - | - | - | 42,55 | - | - | - | - | - | 57,45 | - |

Để sản xuất picmen N^o121, định lượng picmen N^o124 và ôxít kẽm theo tỉ lệ của đơn phối liệu, nạp vào máy nghiền bi để nghiền trong 21 giờ để có hỗn hợp đồng nhất. Tỉ lệ vật liệu : bi : nước cho vào máy nghiền là 1 : 0,5 : 0,8 sau khi trộn phối liệu nạp vào các chén samốt và sấy ở nhiệt độ 80°C - 90°C. Phối liệu sau sấy sàng qua sàng N^o20 và đổ vào các chén nung và nung trong lò nung điện ở nhiệt độ 800°C và lưu ở nhiệt độ này trong 30 phút. Nâng nhiệt độ từ 20°C - 800°C trong khoảng 2,5 - 3 giờ. Sau khi nung picmen không cần rửa được sử dụng để sản xuất mẫu. Trong bảng 33 và 34 giới thiệu các thành phần chất mẫu vàng và da cam trên men.

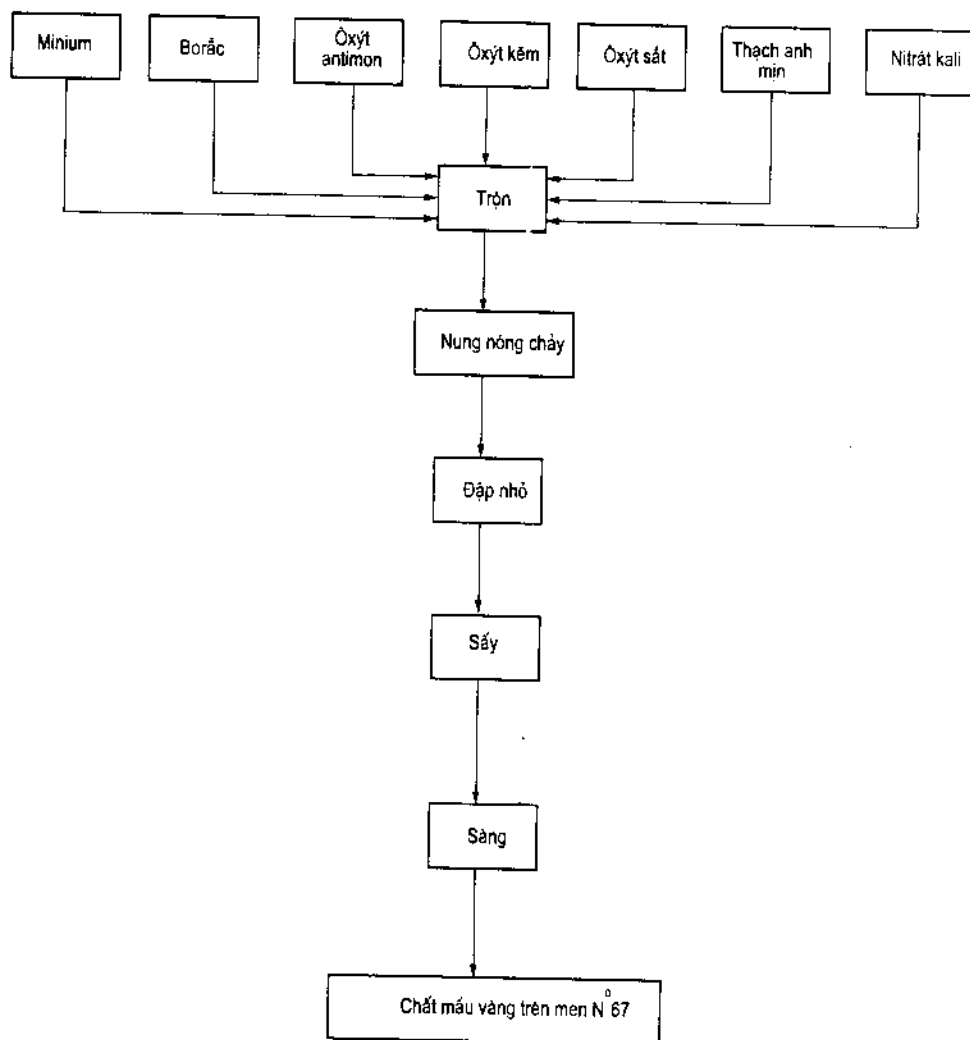
Bảng 33. Các chất màu vàng và vàng da cam của nhà máy chất màu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Vàng | | | | | | | | Vàng xanh lá cây | | Vàng da cam | |
| | N ^o 61 | N ^o 62 | N ^o 63 | N ^o 64 | N ^o 65 | N ^o 66 | N ^o 67 | N ^o 68 | N ^o 69 | N ^o 70 | N ^o 71 | N ^o 72 |
| Chất trợ dung N ^o 4 | 75,0 | 80,0 | 87,0 | - | - | - | - | - | - | - | 80,0 | 80,0 |
| Chất trợ dung N ^o 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | 24,44 | 4,0 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 12 | - | - | - | 83,4 | 66,7 | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 16 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,61 | 1,0 | - | - |
| Picmen N ^o 67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,0 |
| Picmen N ^o 68 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,0 | - |
| Chất màu trên men N ^o 68 | - | - | - | - | 33,3 | - | - | - | 96,95 | 95,0 | - | - |
| Oxit sắt | - | - | - | - | - | 0,83 | 2,56 | - | - | - | - | - |
| Oxit antimon | - | - | - | - | - | 4,97 | 9,11 | 4,95 | - | - | - | - |
| Oxit uran | 25,0 | 20,0 | 13,0 | 16,6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oxit kẽm | - | - | - | - | - | 5,58 | 2,56 | 5,44 | - | - | - | - |
| Axit boríc | - | - | - | - | - | 5,58 | - | 5,44 | - | - | - | - |
| Borác | - | - | - | - | - | - | 27,28 | - | - | - | - | - |
| Thạch anh | - | - | - | - | - | 13,03 | 11,37 | 12,92 | - | - | - | - |
| Nitrat kali | - | - | - | - | - | 0,50 | 1,69 | 1,92 | - | - | - | - |
| Minium chì | - | - | - | - | - | 69,51 | 45,43 | 69,33 | - | - | - | - |

Bảng 34. Các chất màu vàng của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Klép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| | Vàng | | | | | | | | Vàng sẫm | | | |
| | N ^o 180 | N ^o 181 | N ^o 182 | N ^o 183 | N ^o 184 | N ^o 185 | N ^o 186 | N ^o 187 | N ^o 188 | N ^o 189 | N ^o 190 | |
| Chất trợ dung N ^o 61 | - | - | - | - | - | - | - | - | 80,00 | 80,00 | 80,00 | |
| Picmen N ^o 61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,00 | - | |
| Picmen N ^o 61 | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,00 | - | - | |
| Picmen N ^o 61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20,00 | |
| Oxit sắt | - | - | 2,246 | 3,35 | 1,00 | 4,76 | - | 2,00 | - | - | - | |
| Oxit coban | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Oxit thiếc | - | 4,348 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Oxit antimon | 5,00 | 4,348 | 8,638 | - | 9,40 | 11,92 | 8,00 | 5,00 | - | - | - | |
| Oxit kẽm | 5,63 | - | 4,066 | - | 3,00 | - | 5,50 | - | - | - | - | |
| Axit boríc | 5,63 | - | 11,584 | - | 7,60 | 14,88 | 5,50 | 20,00 | - | - | - | |
| Borác | - | - | - | 8,64 | - | - | - | - | - | - | - | |
| Nitrat kali | 0,50 | - | - | - | 1,00 | - | 1,00 | - | - | - | - | |
| Cao lanh | - | - | 1,524 | - | - | - | - | 3,00 | - | - | - | |
| Thạch anh | 13,14 | 17,392 | 3,244 | 18,78 | 8,00 | 2,97 | 8,00 | - | - | - | - | |
| Điôxit mangan nung | - | - | - | 5,08 | - | - | - | 70,00 | - | - | - | |
| Minium | 70,10 | 69,564 | 68,698 | 57,40 | 70,00 | 65,47 | 72,00 | - | - | - | - | |

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu vàng trên men N⁰67



3.5.6. Các picmen và chất màu đỏ, đỏ tím và hồng

Nguyên liệu cơ sở để sản xuất các picmen cho màu đỏ trên men là ôxyt sắt và ôxyt vàng. Ngoài ra còn có thể sử dụng $PbCrO_4$ và hợp chất của selen và cadimi.

3.5.6.1. Picmen và chất màu đỏ và hồng

Ôxyt cơ sở để thu được chất màu đỏ trên men là ôxyt sắt cho một dải màu từ đỏ da cam đến đỏ tím. Để có các tông màu picmen khác nhau có thể cho

thêm các ôxít nhôm Al_2O_3 , ôxít kẽm ZnO , ôxít crôm Cr_2O_3 , cao lanh và các chất khác. Ôxít kẽm ZnO và ôxít nhôm Al_2O_3 cho tông màu đỏ, ôxít crôm Cr_2O_3 , cho tông màu nâu, ôxít mangan MgO cho tông màu tím. Sự thay đổi tông màu ngoài ra còn phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung. Ở nhiệt độ cao hơn $1000^\circ C$ các picmen chứa sắt không bền vững. Trong bảng 35 và 36 giới thiệu các thành phần các picmen màu hồng và đỏ.

Bảng 35. Các picmen màu đỏ và hồng của nhà máy chất màu Đulép

| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------------|-------------|----------------|-------------|---------|------------|----------|------|--------------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------|---------|
| | | Ôxít kẽm | Axít nitric | Hydrô xít nhôm | Sun fát sắt | Đá phan | Nham thạch | Mi ni um | Xôda | Các bónát măng gan | Phốt phát amôni | Bicrô mát kali | | Sun fát kẽm | Kiểm |
| 43 | Hồng | - | - | 76,10 | - | - | - | - | - | 14,40 | 9,50 | - | - | - | 1160 |
| 44 | Hồng sẫm | - | - | 69,96 | 75,00 | - | - | - | - | 21,45 | 8,59 | - | - | - | 1160 |
| 45 | Đỏ | - | - | - | 90,00 | - | - | - | - | - | - | - | 25,00 | - | 750-760 |
| 46 | Đỏ | 5,00 | - | - | 70,00 | - | 5,00 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 47 | Đỏ | - | - | - | 100,0 | 30,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 48 | Đỏ | - | 24,28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 900 |
| 49 | Đỏ da cam | - | - | - | - | - | - | 48,51 | 9,72 | - | - | 7,77 | - | 9,72 | - |

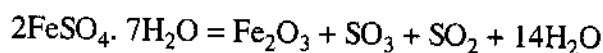
Bảng 36. Các picmen màu đỏ và hồng của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiép

| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|-----------------------|---------|-----------------------------|----------|----------------|------------|----------------|---------------|------------|-------------------|
| | | Ôxít nhôm | Ôxít kẽm | Nitrat amôniac | Sunfát sắt | Phốtphát natri | Clorit mangan | Sunfát kẽm | |
| 122 | Hồng | 45,50 | - | - | - | 34,10 | 20,40 | - | - |
| 123 | Đỏ | - | - | - | 75,00 | - | - | 25,00 | 750 - 760 |
| 124 | Đỏ | - | 8,537 | - | 91,463 | - | - | - | 750 |
| 125 | Đỏ | - | 8,00 | 12,00 | 80,00 | - | - | - | - |
| 126 | Đỏ tươi | - | - | 27,28 | 72,72 | - | - | - | 570 |
| 127 | Đỏ | - | - | - | 100,0 | - | - | - | 900 |

Để sản xuất picmen màu hồng N^o43 và 44, các nguyên liệu cân theo phối liệu, trộn trong máy nghiền bi 3 - 4 giờ. Hỗn hợp thu được sấy trong lò sấy hơi, sau đó sàng qua sàng 64 lỗ/cm², rửa bằng dung dịch NH_2PO_4 và sàng lại qua sàng này và sau đó nung trong lò nung ở nhiệt độ $1160^\circ C$ trong môi trường khử nhẹ.

Picmen nung N^o43 để sản xuất mẫu trên men được rửa bằng axit HCl loãng để loại bỏ các chất phân hủy MnPO₄ thu được trong quá trình nung. Loại bỏ các chất phân hủy để khỏi bị bắn chất mẫu hồng khi phủ lên xương gốm sứ. Gia công thực hiện như sau : Cho picmen vừa nung xong vào trong bể sành, đổ thêm axit HCl loãng và lưu trong một ngày đêm, sau đó rửa trong máy quay ly tâm. Độ sạch của quá trình rửa được kiểm tra bằng phản ứng âm với ion Cl⁻ bằng AgNO₃ có thêm HCl. Picmen sau khi rửa được nghiền mịn trong máy nghiền bi theo phương pháp ướt trong vòng 6 ngày đêm, tiếp theo sàng trong lò sấy hơi ở nhiệt độ 70°C - 90°C và sàng qua sàng 400 lỗ/cm². Còn picmen N^o49 không cần phải gia chế bằng HCl và rửa. Để thu được picmen đỏ da cam N^o49, Pb₃O₄ được tắm HNO₃ và được dung dịch Pb(NO₃)₂ và crômát, cho thêm kiềm và đốt nóng bằng hơi nước cho tới khi tạo thành mẫu đỏ da cam ổn định và thu được crômát chì. Quá trình này kéo dài trong 30 - 40 phút. Sau khi picmen đạt được mẫu ổn định, cần để yên, sau đó rót dung dịch còn cặn thì rửa nước 12 - 13 lần trong 7 giờ trong suốt 3 - 4 ngày liền cho tới khi loại sạch kiềm. Picmen sau rửa sấy trong lò sấy hơi trong vòng 2 ngày đêm sàng qua sàng.

Nếu picmen thu được có tông màu vàng chứng tỏ quá trình nung chưa kết thúc. Picmen đỏ sẫm N^o48 thực chất là ôxít sắt Fe₂O₃ sạch, thu được khi nung sunfát sắt ngậm nước trong môi trường ôxy hóa ở nhiệt độ 900°C. Sự phân hủy muối này theo phương tính sau :



Nước, SO₂, SO₃ sẽ bay ra cùng với khí lò nung. Nạp sunfát sắt ngậm nước vào 3/4 thể tích của các chén nung và đặt chúng vào lò nung hoặc lò buồng để nung. Để các chén nung khỏi bị vỡ, trước đó chúng phải được phủ một lớp mỏng ôxít nhôm.

Nung được tiến hành trong môi trường tuyệt đối ôxy hóa ở nhiệt độ 900°C với Fe₂O₃ rất dễ chuyển hóa qua Fe₃O₄, dễ làm cho mẫu có nhiều tông khác nhau từ đỏ tươi cho đến đỏ sẫm chocolat.

Nung được thực hiện trong 9 - 10 giờ. Nâng nhiệt độ trong 2 giờ đầu tiên phải chậm để sau 2 giờ đạt được 200°C, 2 giờ tiếp theo tăng từ nhiệt độ 200°C lên nhiệt độ 500°C, và sau đó trong 3 giờ tiếp từ nhiệt độ 500°C lên nhiệt độ 850°C. Khi đạt nhiệt độ 850°C lưu trong vòng 1,5 đến 2 giờ. Sau tăng nhiệt độ lên tới 900°C và kết thúc nung ở nhiệt độ này.

Sau khi lò nguội, ôxít sắt được lấy ra khỏi các chén nung và tiến hành rửa. Để khỏi làm hỏng lưới sàng của máy quay ly tâm khi rửa ôxít sắt thì picmen thu được sau khi nung phải rửa bằng nước nóng vì ôxít sắt chưa rửa có rất nhiều muối sunfát. Rửa 8 - 10 lần sau đó cho ôxít sắt vào máy nghiền bi để nghiền trong 1 giờ, sau đó rửa bằng máy quay ly tâm. Quá trình rửa được tiến hành cho tới khi nước thoát ra từ máy quay ly tâm không cho phản ứng âm với dung dịch 5% $BaCl_2$.

Để thu được picmen N^o45, nguyên liệu sấy ở nhiệt độ 150°C, nghiền mịn và định lượng theo tỉ lệ của đơn phối liệu. Nung được tiến hành trong lò nung trong môi trường ôxy hóa tuyệt đối ở nhiệt độ 750°C - 760°C. Ở nhiệt độ này nung trong khoảng 15 - 20 phút. Mẫu picmen sau nung là mẫu gạch đỏ. Sau khi nung picmen được rửa bằng nước nóng cho tới khi nước rửa không cho phản ứng âm với dung dịch 5% $BaCl_2$, sau đó picmen được sấy khô.

Nung phối liệu picmen thực hiện trong lò múp với môi trường ôxy hóa nghiêm ngặt ở nhiệt độ 750 - 760°C. Thời gian nung ở nhiệt độ này kéo dài 15 - 20 phút. Mẫu của picmen sau nung là mẫu đỏ gạch. Quy trình nung như sau : Đốt nóng lò múp tới 500°C sau đó trên lớp gạch sàn lò xếp bao nung chứa phối liệu. Nhiệt độ nâng lên 750°C, trong quá trình nung cần phải đảo khuấy phối liệu kỹ. Sau khi khí axít sunfuaric bay hết, lấy mẫu thử, để nguội và so với mẫu mẫu chuẩn. Khi picmen thu được có được mẫu cần thiết thì quá trình nung kết thúc. Lấy bao nung ra khỏi lò múp, để nguội và lấy picmen ra khỏi bao nung cho vào một thùng có chứa nước. Sau khi nung, picmen được rửa bằng nước nóng trong thùng gỗ bằng cách gạn cho tới khi nước rửa không cho phản ứng âm với dung dịch 5% $BaCl_2$. Picmen rửa sạch khỏi muối của axít sunfuaric, sau đó cho vào các chén samót sạch và sấy khô. Mẫu của picmen sau nung là mẫu gạch đỏ gạch. Để sản xuất picmen mẫu đỏ N^o124 thì định lượng nguyên liệu theo đơn phối liệu. Quy trình nung và rửa picmen này theo như quy trình đã nêu trên cho picmen N^o45.

Để thu được picmen mẫu đỏ máu N^o126, ôxít sắt và nitrát amôniác được sấy khô trong các hộp kẽm, nghiền mịn trong cối sứ, định lượng theo đơn phối liệu và trộn đều trong cối sứ. Để vào 2/3 thể tích các chén nung và tiến hành nung trong lò múp điện với môi trường ôxy hóa ở nhiệt độ 570°C và lưu ở nhiệt độ này trong 30 phút. Nâng nhiệt độ từ 20°C lên 570°C trong vòng 4 giờ. Sau khi giải phóng khối lượng lớn khí sunfua thì lấy mẫu thử, để nguội và so với mẫu chuẩn. Khi đạt được mẫu chuẩn thì quá trình nung kết

thức. Lấy picmen ra khỏi chén nung cho vào thùng trắng men chứa nước nóng để gạn rửa. Gạn cho tới khi nước rửa không cho phản ứng âm với dung dịch 5% BaCl₂. Picmen sau gạn sàng qua sàng 400 lỗ/cm², sau đó cho vào các bao nung sạch và sấy khô. Mẫu của picmen sau nung là mẫu đỏ máu.

Để thu được các chất mẫu trên men, các picmen được trộn với các chất trợ dung thích hợp. Trong bảng 37 và 38 là thành phần các chất mẫu hồng và mẫu đỏ trên men. Các chất mẫu đỏ trên men (ngoại trừ N^o189, 190 và 197) được chuẩn bị giống như các chất mẫu xanh trên men (trang 37 - 38).

Bảng 37. Các chất mẫu đỏ trên men của nhà máy chất mẫu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| | Hồng | Đỏ | | | | Đỏ sẫm | | Đỏ nâu |
| | N ^o 73 | N ^o 74 | N ^o 75 | N ^o 76 | N ^o 77 | N ^o 78 | N ^o 79 | |
| Chất trợ dung N ^o 3 | - | - | - | - | - | 60,00 | - | |
| Chất trợ dung N ^o 4 | 88,82 | 80,00 | 69,68 | 83,33 | - | - | - | |
| Chất trợ dung N ^o 9 | - | - | - | - | - | - | 83,33 | |
| Chất trợ dung N ^o 13 | - | - | - | - | 83,33 | 20,00 | - | |
| Chất trợ dung N ^o 15 | - | - | - | - | - | 20,00 | 16,67 | |
| Picmen N ^o 45 | 9,32 | 20,00 | 13,67 | 16,67 | 16,67 | - | - | |
| Chất mẫu N ^o 68 | - | - | 16,65 | - | - | - | - | |
| Ôxít sắt | 1,86 | - | - | - | - | - | - | |

Bảng 38. Các chất mẫu đỏ của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Hồng | Đỏ tươi | Đỏ | | | Đỏ sẫm | | Đỏ da cam | Đỏ mận | Đỏ nâu |
| | N ^o 191 | N ^o 192 | N ^o 193 | N ^o 194 | N ^o 195 | N ^o 196 | N ^o 197 | N ^o 197 | N ^o 197 | N ^o 197 |
| Chất trợ dung N ^o 23 | 34,84 | - | 83,34 | 69,40 | 69,40 | 80,00 | 76,90 | - | 36,36 | - |
| Chất trợ dung N ^o 26 | 25,81 | - | - | - | - | - | - | - | 43,64 | - |
| Chất trợ dung N ^o 32 | - | 65,12 | - | - | - | - | - | 19,231 | - | 19,23 |
| Chất trợ dung N ^o 37 | 14,20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 108 | - | - | - | - | - | - | - | - | 10,90 | - |
| Picmen N ^o 120 | - | - | - | - | - | - | - | - | 9,10 | - |
| Picmen N ^o 121 | 1,55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 123 | - | - | - | 16,70 | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 124 | 10,05 | - | 16,66 | - | 16,70 | - | 23,10 | - | - | 4,84 |
| Picmen N ^o 126 | - | 13,95 | - | - | - | - | - | 3,846 | - | - |
| Picmen N ^o 127 | - | - | - | - | - | 20,00 | - | - | - | - |
| Chất mẫu N ^o 180 | 7,00 | 20,93 | - | 13,90 | 13,90 | - | - | - | - | - |
| Chất mẫu N ^o 185 | - | - | - | - | - | - | - | 76,923 | - | 74,93 |
| Ôxít kẽm | 6,45 | - | - | 83,34 | - | - | - | - | - | - |

3.5.6.2. Các picmen và chất màu đỏ tía

Các chất màu đỏ tía là các hydrôgen của axit thiếc, hydrôxít magiê, nhôm v.v... được gắn các hạt màu mịn của kim loại vàng. Các chất màu đỏ tía trong thành phần của chúng luôn luôn có chứa bạc. Các chất màu đỏ tía rất nhạy với sự thay đổi nhiệt độ. Ưu điểm lớn của các chất màu đỏ tía là khả năng hỗn hợp với tất cả các chất màu trên men của chúng.

Tồn tại một loại phương pháp chuẩn bị chất màu đỏ tía, thông thường chuẩn bị chúng bằng cách lắng đọng hạt mịn keo vàng trong axit thiếc hoặc là cao lạnh trong thời điểm khử nó bằng đường từ dung dịch nóng AuCl_3 trong môi trường kiềm. Trong bảng 39 giới thiệu thành phần các picmen màu đỏ tía.

Bảng 39. Thành phần picmen màu đỏ tía và màu hồng của nhà máy chất màu Đulép

| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | |
|-----------------------|--------|-----------------------------|----------------|----------------|-------------|--------------|-------|---------|-------|
| | | Vàng kim loại | Thiếc kim loại | Axit clohydric | Axit nitric | Cao lạnh khô | Xô đa | Amôniac | Đường |
| 50 | Đỏ tía | 0,50 | 1,50 | 6,00 | 3,00 | - | 10,00 | - | 6,00 |
| 51 | Hồng | 0,25 | - | 1,00 | 0,50 | 12,50 | 5,00 | - | 3,00 |
| 52 | Hồng | 0,25 | - | 1,00 | 0,50 | 12,50 | - | 15,00 | 3,00 |

Để chuẩn bị các picmen N^o50 - 52 lấy vàng kim loại (sợi, tấm) cho hòa tan trong hỗn hợp 1 : 2 axit đặc HNO_3 và HCl và cho bay hơi để giải phóng HCl thừa. Trọng lượng dung dịch ($\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$) sau khi bay hơi phải đạt 2,5 - 3 lần nhiều hơn trọng lượng vàng kim loại, được lấy cho hòa tan. Lắng đọng picmen thực hiện trong bể dung tích khoảng 200 lít nước và hơi cấp vào bể qua các ống và van. Cấp vào bể 150 lít H_2O được làm nóng bằng hơi tới $75^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$. Sau đó lần lượt cho vào bể nước nóng cao lạnh, dung dịch vàng, xô đa (cho tới khi tạo thành phản ứng kiềm mạnh) và đường cát khô. Hỗn hợp này được khuấy liên tục. Quá trình khử vàng bắt đầu rất nhanh, phản ứng xảy ra trong 5 - 10 phút ở nhiệt độ $80^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$.

Ở dạng nguyên khai, màu của cặn picmen N^o50 là đỏ anh đào, màu picmen N^o51 đỏ tím, còn màu picmen N^o5 là vàng. Picmen đã có đổ sang một bể gỗ để rửa bằng nước nóng phương pháp gan, rửa trong 25 - 30 ngày đêm phụ thuộc vào vận tốc lắng của picmen. Bốn ngày đầu lắng rất tốt và tiến hành chất hai lần trong một ngày đêm. Sáu ngày tiếp theo lắng đọng bắt đầu kém dần, lắng 1 lần trong một ngày đêm. Qua 10 - 12 ngày đêm picmen lại lắng tốt.

Nước cứng ảnh hưởng xấu tới độ sạch của quá trình rửa. Để loại bỏ hoàn toàn muối tan thì 2 - 3 lần chất cuối cùng thường thực hiện bằng nước sạch ngưng tụ. Picmen sau rửa để yên 3 - 4 ngày, sau đó đổ vào các chén nung samốt và cho vào lò múp để nung. Nung trong lò múp đậy kín nắp ở nhiệt độ 800°C - 850°C trong thời gian 18 giờ. Để chuẩn bị các chất màu trên men, lấy các picmen thu được trộn với các chất trợ dung và cacbonát bạc. Các chất trợ dung có hàm lượng chì cao sẽ cho chất màu có tông màu xanh, vì vậy nên sử dụng các chất trợ dung chứa nhiều kẽm và ít chì. Thành phần chất màu hồng và đỏ tía cho ở bảng 40, 41. Các chất màu hồng và đỏ tía trên men được chuẩn bị như cho các chất màu xanh (xem trang 37 - 38).

Bảng 40. Các chất màu đỏ tía và hồng trên men đi từ các picmen và chất trợ dung

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Đỏ tía | | | | Hồng | | |
| | N ^o 80 | N ^o 81 | N ^o 82 | N ^o 83 | N ^o 84 | N ^o 85 | N ^o 86 |
| Picmen N ^o 50 | 2,666 | 1,514 | 3,028 | 7,57 | - | - | - |
| Picmen N ^o 51 | - | - | - | - | - | 14,84 | - |
| Picmen N ^o 52 | 16 | 14,426 | 14,012 | 12,77 | 7,67 | - | 14,84 |
| Chất trợ dung N ^o 6 | 20 | 16,412 | 62,844 | 25,54 | - | 14,13 | 14,13 |
| Chất trợ dung N ^o 11 | 60 | 66,762 | 18,694 | 51,09 | 92,07 | 70,68 | 70,13 |
| Cacbonát bạc | 1,334 | 0,886 | 1,422 | 3,03 | 0,26 | 0,35 | 0,35 |

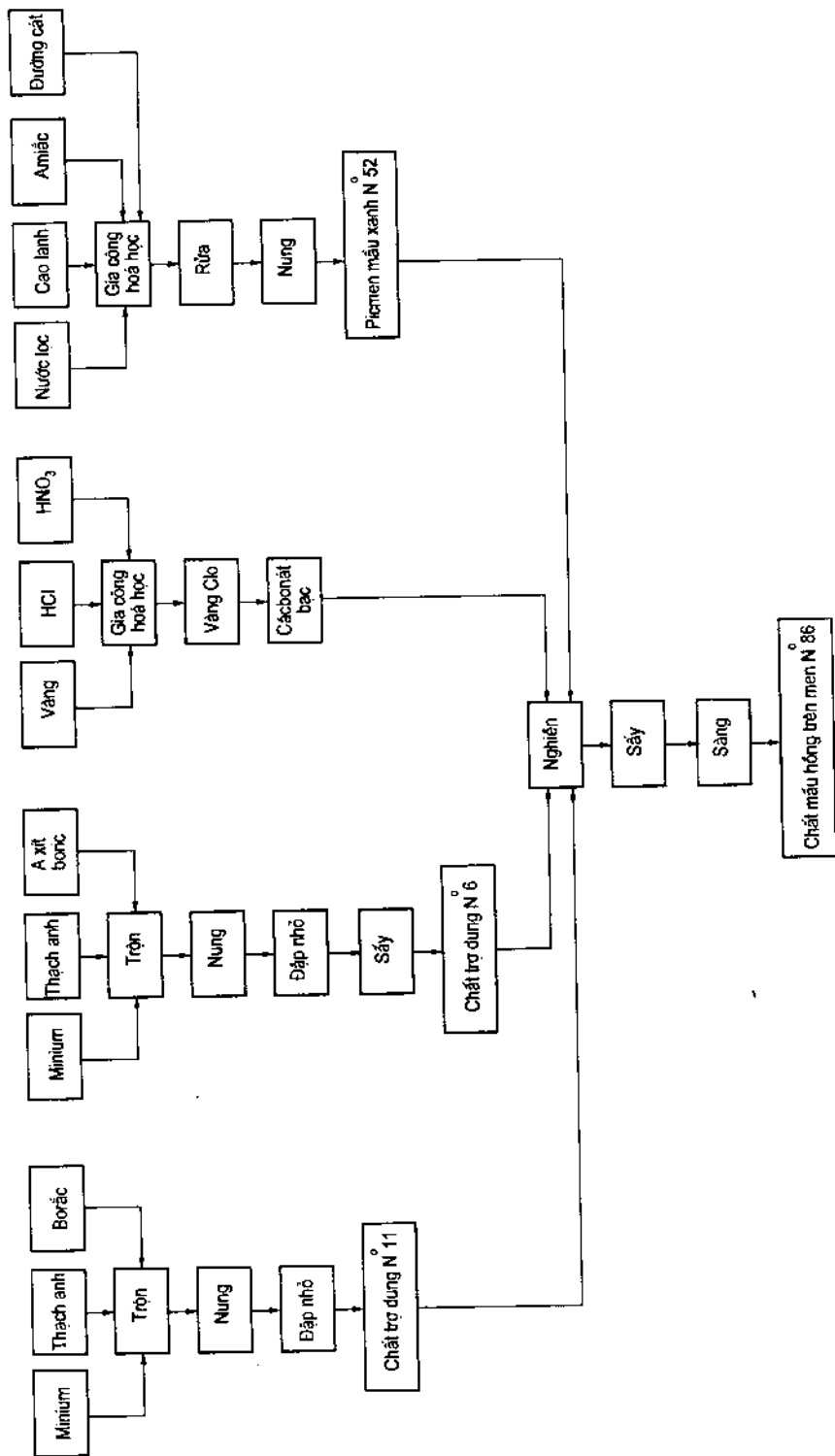
Bảng 41. Các chất màu đỏ tía trên men đi từ các chất màu khác

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| | N ^o 23 | N ^o 24 |
| Chất màu đỏ tía N ^o 83 | 20,00 | 40,00 |
| Chất màu hồng N ^o 85 | 80,00 | 60,00 |

3.5.7. Chất màu đỏ san hô

Chất màu rất đẹp là chất màu đỏ san hô thu được khi trộn PbCrO₄ với một ít chất trợ dung axit. Chì sử dụng chế tạo chất màu này phải là chì sạch, phụ thuộc vào điều kiện chuẩn bị, chất màu đỏ san hô có nhiều tông màu khác nhau. Ví dụ : dung dịch có dư nước thì cho tông màu sáng, còn dung dịch đặc thì cho tông màu sẫm. Cường độ và tông màu còn thay đổi phụ thuộc vào tỷ lệ phần trăm PbCrO₄ và chất trợ dung.

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu hồng trên men N^o86



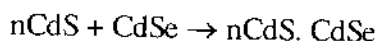
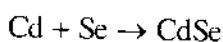
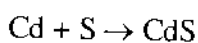
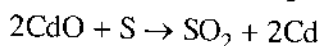
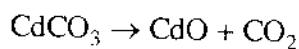
Phân biệt 2 loại san hô : Loại bán mờ với hàm lượng PbCrO_4 là 30%, và loại bóng chì PbCrO_4 chỉ dưới 25%. Mẫu tốt nhất có được khi sử dụng chất trợ dung chì. Lấy dung dịch nước $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đổ vào dung dịch nước $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, chất mẫu san hô thu được rửa kỹ bằng nước nóng, sấy, sàng và trộn với chất trợ dung. Hỗn hợp chất trợ dung và chất mẫu nghiền mịn trong máy nghiền bi tới độ mịn với phần còn lại trên sàng 10.000 lỗ/cm² không quá 0,2%. Chất mẫu sau khi đã kiểm tra mẫu, độ chảy, độ mịn cho vào các chén nung samốt sạch và sấy khô ở nhiệt độ 80°C - 90°C cho tới độ ẩm không vượt quá 0,3%. Mẫu đã sấy được sàng dưới tủ hút qua sàng N^o28 - 30. Ở nhiệt độ trên 500°C chất mẫu đổ san hô không bền vững.

3.5.8. Các picmen và chất màu selen - cadimi

Các chất màu selen - cadimi thuộc nhóm chất màu gốm sứ có tông màu đẹp nhất để trang trí các sản phẩm gốm sứ. Rất nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu chất màu này trên cơ sở cacbonát cadimi, selen và lưu huỳnh. Tuy nhiên các điều kiện hình thành các picmen selen - cadimi, độ bền của chúng trong các chất nóng chảy, đặc trưng về màu cũng như các tính chất khác của chúng vẫn chưa được nghiên cứu kỹ.

Các picmen selen - cadimi là các dung dịch rắn của sunfít và selenít cadimi với công thức chung là $n\text{Cd} \cdot \text{CdSe}$. Các sắc thái của các picmen phụ thuộc vào hàm lượng CdSe trong chúng, thường dao động trong giới hạn 0,1 - 0,15 tới 1,0 - 1,5 mol cho 1 mol CdSe . Sắc thái màu vàng da cam rõ nhất thu được với hàm lượng 0,1 - 1,15 mol CdSe cho 1 mol CdS , còn sắc thái màu đỏ sẫm nhất là với hàm lượng 1 - 1,5 mol CdSe cho 1 mol CdS ; với hàm lượng CdS nhỏ hơn 0,1 mol cho 1 mol CdS dung dịch rắn có màu vàng, còn với hàm lượng CdS lớn hơn 1,5 mol cho 1 mol CdS picmen có màu tím. Các picmen thu được có chất lượng cao nhất khi nung ở nhiệt độ 500°C - 600°C với hỗn hợp lưu huỳnh, selen và cacbonát cadimi được đảo trộn với vận tốc không đổi.

Các phản ứng chính xảy ra theo các phương trình sau :



Thành phần các picmen selen - cadimi cho ở bảng 42.

Bảng 42. Thành phần các picmen cadimi - selen

| N ^o picmen | Mẫu | Thành phần, phần khối lượng | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------------|-------|-----------|
| | | Cácbonát cadimi | Selen | Lưu huỳnh |
| 53 | Da cam | 81,50 | 3,40 | 15,10 |
| 54 | Đỏ da cam | 78,80 | 6,62 | 14,58 |
| 55 | Đỏ | 76,28 | 9,62 | 14,10 |
| 56 | Đỏ sặc sỡ | 71,00 | 19,00 | 10,00 |
| 57 | Đỏ sặc sỡ | 75,00 | 10,00 | 15,00 |
| 58 | Đỏ tía | 69,90 | 14,00 | 16,10 |
| 59 | Đỏ tím | 69,90 | 17,50 | 12,60 |

Quá trình công nghệ sản xuất các picmen selen - cadimi gồm các công đoạn sau : sấy cácbonát cadimi, sấy lưu huỳnh, nghiền sơ bộ lưu huỳnh trong máy nghiền bi và sau đó cho thêm vào cácbonát cadimi và selen. Tỷ lệ nguyên liệu và bi là 1 : 0,5 ; bi nghiền là loại bi cao nhôm đường kính 18 - 20 mm. Quá trình nghiền dài 2 - 3 giờ, còn trộn tất cả các thành phần trong 5 - 6 giờ. Phổi liệu sàng qua sàng 121 lỗ/cm². Nạp phổi liệu vào các chén nung và cho vào lò múp đã đốt nóng sơ bộ tới nhiệt độ 540°C - 560°C. Sau khi nung lần 1 trong 45 phút ở nhiệt độ 560°C - 580°C, các chén nung được lấy ra khỏi lò nung, làm nguội tới nhiệt độ trong phòng và sàng qua sàng 400 lỗ/cm². Picmen sau nung lần 1 có sắc màu đỏ da cam không đều do các phản ứng chưa xảy ra hoàn toàn. Để kết thúc các phản ứng, cần tiến hành nung lần 2 trong các chén nung cũ đã nung lần 1. Nhiệt độ nung lần 2 là 540°C - 560°C trong 30 phút. Sau nung lần 2 cần chọn lựa kỹ picmen khỏi bị lẫn các hạt đen selen còn sót lại. Sàng picmen thu được qua sàng 400 lỗ/cm². Theo phân tích nhiệt vi sai, độ bền của các tinh thể CdS. CdSe được xác định là ở nhiệt độ 650°C - 800°C, cao hơn để có thể oxy hóa CdS. CdSe làm phá vỡ chất mẫu. Thành phần các chất trên men selen - cadimi cho ở bảng 43.

Để chuẩn bị các chất mẫu trên men selen - cadimi, picmen, chất trợ dung và CdS được định lượng theo đơn cho trước, đồng thời nạp vào máy nghiền bi và nghiền trong 3 ngày đêm. Phổi liệu cho vào chén nung và sấy, sàng qua sàng N^o25 - 26. Tiếp đó nạp vào chén sứ và frít hóa ở nhiệt độ 790°C trong 20 phút. Mức độ sẵn sàng của chất mẫu frít hóa được xác định theo

về bề ngoài : được thiêu kết toàn khối, không còn dạng bột. Chất mẫu sau frít hóa được làm lạnh đột ngột trong bể nước lạnh, sấy và nghiền trong máy nghiền trục con lăn trong 6 - 7 ngày đêm đến độ mịn qua sàng 10000 lỗ/cm² với phần còn lại trên sàng 0,03%. Sau đó sấy ở nhiệt độ 89°C - 90°C tới độ ẩm cuối cùng không quá 0,3% và sàng qua sàng N^o25 - 26 trong tủ hút.

Bảng 43. Các chất màu trên men cadimi - selen

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Đỏ | | | Đỏ da cam | Đỏ da cam | Đỏ da cam | Đỏ da cam |
| | N ^o 88 | N ^o 89 | N ^o 90 | N ^o 91 | N ^o 92 | N ^o 93 | N ^o 94 |
| Chất trợ dung N ^o 52 | 83,33 | 83,33 | 83,33 | 83,33 | 83,33 | 83,33 | 83,33 |
| Picmen N ^o 51 | 16,67 | 15,63 | 14,59 | 12,50 | 10,42 | 8,335 | - |
| Picmen N ^o 51 | - | - | - | - | - | - | 16,67 |
| Anhydric cadimi | - | 1,04 | 2,08 | 4,17 | 6,25 | 8,335 | - |

3.5.9. Các chất màu tím

Các chất màu tím được chuẩn bị bằng cách trộn các picmen đỏ tía với các chất trợ dung khác nhau cũng như trộn với các chất màu khác. Trong bảng 44, 45 cho các thành phần chất màu tím do nhà máy chất màu Đulép sản xuất. Các chất màu tím trên men N^o97, 98, 103 và 104 được sản xuất như sản xuất chất màu xanh.

Bảng 44. Các chất màu tím trên men đi từ các chất màu khác

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | |
|---|-----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | Màu tím | | | | |
| | N ^o 95 | N ^o 96 | N ^o 99 | N ^o 100 | N ^o 101 |
| Chất màu xanh N ^o 10 | 66,7 | - | - | - | - |
| Chất màu xanh da trời N ^o 15 | - | 40,0 | - | - | - |
| Chất màu đỏ tía N ^o 83 | - | - | 50,0 | 40,0 | 33,33 |
| Chất màu hồng N ^o 85 | 33,3 | - | - | - | - |
| Chất màu hồng N ^o 86 | - | 60,0 | - | - | - |
| Chất màu xanh N ^o 2 | - | - | 50,0 | 60,0 | 66,67 |

Bảng 45. Các chất màu tím trên men đi từ picmen và chất trợ dung

| Thành phần chất | Tím | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | N ^o 95 | N ^o 96 | N ^o 97 | N ^o 98 | N ^o 99 | N ^o 100 | N ^o 101 | N ^o 102 | N ^o 103 | N ^o 104 |
| Chất trợ dung N ^o 5 | - | - | - | - | 33,333 | 40,000 | 44,50 | 55,56 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 6 | 4,71 | 8,48 | - | - | 12,770 | 10,216 | 8,50 | 4,258 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 8 | 55,56 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 9 | - | - | 55,56 | 66,70 | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 50,0 | 65,625 |
| Chất trợ dung N ^o 11 | 23,56 | 42,40 | - | - | 25,545 | 20,436 | 17,01 | 8,516 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 15 | - | 30,00 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 2 | - | - | - | - | 16,667 | 20,000 | 22,21 | 27,77 | - | - |
| Picmen N ^o 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 16,7 | 21,875 |
| Picmen N ^o 11 | 11,10 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 13 | - | 10,00 | 11,11 | 13,30 | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 50 | - | - | - | - | 3,785 | 3,028 | 2,52 | 1,262 | - | - |
| Picmen N ^o 51 | 4,95 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 52 | - | 8,91 | - | - | 6,385 | 5,108 | 4,25 | 2,129 | - | - |
| Cácbonát Ag | 0,12 | 0,21 | - | - | 1,515 | 1,212 | 1,01 | 0,505 | - | - |
| Chất mẫu N ^o 83 | - | - | - | - | - | - | - | - | 33,3 | 12,600 |
| Chất mẫu N ^o 86 | - | - | 33,33 | 20,00 | - | - | - | - | - | - |

3.5.10. Các picmen và chất màu nâu

Picmen màu nâu với các tông màu khác nhau được sản xuất bằng cách trộn các tỉ lệ thích hợp các ôxít sắt, kẽm mangan và crôm. Đưa vào trong thành phần các picmen một lượng dư thừa Al_2O_3 , CaO, MgO và BaO thu được các tông màu nâu sáng và vàng. Thành phần các picmen màu nâu cho trong bảng 46.

Để thu được các picmen màu nâu N^o60, 62, 65, 68 và 128, các nguyên liệu được định lượng theo công thức phối liệu và trộn cẩn thận để có một hỗn hợp đồng nhất. Sau đó cho tiếp vào hỗn hợp này khối lượng định trước, 3 giờ đầu nhiệt độ được nâng từ từ. Đạt được nhiệt độ nung lưu trong vòng 1,5 - 2 giờ, sau đó kết thúc nung.

Picmen sau nung cho vào bể gỗ và rửa bằng nước nóng 7 - 8 lần bằng phương pháp gạn. Sau đó picmen cho vào máy quay ly tâm và rửa lại bằng nước nóng cho tới khi mất hoàn toàn muối sunfua. Độ sạch khi rửa được kiểm tra bằng dung dịch $BaCl_2$, picmen sau rửa lấy ra khỏi máy quay ly tâm,

Bảng 46. Các picmen màu nâu

| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | |
|-----------------------------|----------|-----------------------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|----------|-------------------|-------------|---------------|
| | | Ôxít sắt | Ôxít mangan | Ôxít crom | Ôxít niken | Ôxít coban | Crômát sắt | Sunfát sắt | Sunfát kẽm | Caolanh khô | Ôxít kẽm | | Nitrat kali | Điôxít mangan |
| Nhà máy chất màu Đuélép | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | Nâu sáng | - | - | 12,12 | - | - | 39,40 | - | - | - | 48,48 | - | - | 900 |
| 61 | Nâu sáng | 30,0 | 17,0 | 28,00 | 5,0 | - | - | - | - | 20,00 | - | - | - | - |
| 62 | Nâu | - | - | 10,00 | - | - | 52,00 | - | - | - | 26,00 | - | 12,0 | 900 |
| 63 | Nâu | 17,5 | - | 68,21 | - | - | - | - | - | 14,29 | - | - | - | 1200 |
| 64 | Nâu sẫm | 23,0 | - | - | - | 31,0 | - | - | - | 23,00 | - | - | 23,0 | 1300 |
| 65 | Nâu sẫm | - | 4,17 | - | - | - | 25,00 | 16,67 | - | - | - | 54,16 | - | 850 - 900 |
| 66 | Nâu sẫm | - | - | - | - | - | 35,85 | 23,30 | - | - | - | 35,85 | 5,0 | 900 - 920 |
| 67 | Nâu sẫm | - | - | - | - | - | 20,00 | 20,00 | - | - | - | 60,00 | - | 850 - 900 |
| 68 | Nâu sẫm | - | - | - | - | - | 20,00 | 40,00 | - | - | - | 40,00 | - | 800 - 850 |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiép | | | | | | | | | | | | | | |
| 128 | Nâu | - | - | - | - | - | 35,85 | 23,30 | - | - | - | 35,85 | 5,0 | 900 - 920 |
| 129 | Nâu độ | 58,88 | - | - | - | 7,57 | - | - | - | - | 35,55 | - | - | 750 |
| Tài liệu tham khảo | | | | | | | | | | | | | | |
| 69 | Nâu | 7 | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - |
| 70 | Nâu | 14 | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - |
| 71 | Nâu | 28 | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - |
| 72 | Nâu | 56 | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - |
| 73 | Nâu | 28 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 74 | Nâu | 28 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 75 | Nâu | 14 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 76 | Nâu | 7 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 77 | Nâu | 43 | - | - | 2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 78 | Nâu | 43 | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 79 | Nâu | 20 | - | - | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 80 | Nâu | 20 | - | - | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

cho vào chén nung và sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C. Khi chuẩn bị picmen màu nâu N^o63 các nguyên liệu ôxít sắt, ôxít crôm, cao lanh định lượng theo công thức, nạp vào máy nghiền bi nghiền trong 12 - 14 giờ. Sau đó hỗn hợp sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C và sau đó nung trong vòng 14 giờ ở nhiệt độ 1200°C trong môi trường trung tính. Picmen sau nung nghiền nhỏ trong máy nghiền trục lăn và máy nghiền bi trong 16 giờ. Sau khi nghiền rửa trong máy quay ly tâm để loại bỏ các hợp chất tan crôm. Độ sạch sau khi rửa được kiểm tra bằng phản ứng âm với Cr bằng Pb(NO₃)₂. Picmen sau khi rửa sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C và sàng qua sàng 400 lỗ/cm².

Để thu nhận picmen màu nâu sẫm N^o64, các nguyên liệu ôxít sắt, FeCr₂O₄, MnO₂, cao lanh định lượng theo công thức, trộn đều cho vào chén nung và nung ở nhiệt độ 1300°C trong vòng 21 giờ ở môi trường trung tính hoặc khử nhẹ và lưu nhiệt 2 giờ. Picmen nung được đập nhỏ bằng máy nghiền trục lăn và máy nghiền bi trong vòng 6 ngày đêm, sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C và sàng qua sàng 400 lỗ/cm². Để thu được các chất màu trên men, trộn picmen với các chất trợ dung phù hợp.

Thành phần chất màu nâu trên men cho ở bảng 47 và 48. Các chất màu nâu trên men, ngoại trừ chất màu N^o206, 208 và 210 được chuẩn bị giống như các chất màu xanh trên men (trang 37 - 38). Về chuẩn bị chất màu fritt trên men xem các trang 39 và 46.

Bảng 47. Các chất màu nâu trên men của nhà máy chất màu Đulép

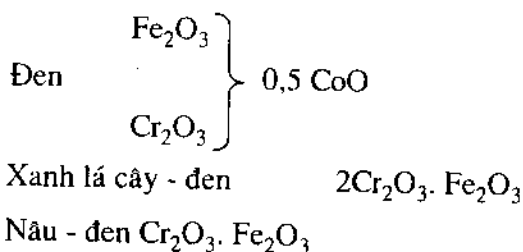
| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|-------------|
| | Màu nâu sáng | Màu nâu | | | | | Màu nâu sẫm |
| | N ^o 105 | N ^o 106 | N ^o 107 | N ^o 108 | | N ^o 109 | |
| Chất trợ dung N ^o 4 | 76,00 | 80,00 | - | 57,14 | - | 80,00 | 80,00 |
| Chất trợ dung N ^o 15 | - | - | - | 19,05 | - | - | - |
| Picmen N ^o 45 | 4,0 | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 64 | - | - | - | - | - | 8,00 | - |
| Picmen N ^o 65 | - | 10,00 | - | - | - | 1,60 | 20,00 |
| Picmen N ^o 67 | 15,00 | 10,00 | - | 14,29 | - | - | - |
| Picmen N ^o 68 | - | - | - | - | - | 10,4 | - |
| Picmen N ^o 84 | - | - | - | 9,52 | - | - | - |
| Chất màu N ^o 72 | - | - | 50,00 | - | 71,43 | - | - |
| Chất màu N ^o 83 | 5,0 | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 109 | - | - | 50,00 | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 1114 | - | - | - | - | 28,57 | - | - |

Bảng 48. Các chất màu nâu trên men của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Màu nâu sáng | Màu nâu | | | | | Màu nâu sẫm | | Màu nâu đỏ | |
| | N ^o 205 | N ^o 206 | N ^o 207 | N ^o 208 | N ^o 209 | N ^o 210 | N ^o 211 | N ^o 212 | N ^o 213 | N ^o 214 |
| Chất trợ dung N ^o 23 | 80,00 | 41,494 | 73,78 | - | 73,626 | - | 80,00 | 56,00 | 16,668 | 66,72 |
| Chất trợ dung N ^o 26 | - | - | 6,15 | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 31 | - | - | - | - | - | - | - | 20,77 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 32 | - | 41,079 | - | 81,82 | - | - | - | - | 65,465 | 16,36 |
| Chất trợ dung N ^o 42 | - | - | - | - | - | 80,00 | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 120 | 16,50 | - | 18,45 | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 121 | - | - | - | - | - | - | - | 14,00 | - | - |
| Picmen N ^o 124 | - | 8,300 | - | - | 4,962 | - | - | - | 3,328 | 1,328 |
| Picmen N ^o 128 | 3,50 | - | - | - | 14,282 | 20,00 | 20,00 | - | - | - |
| Picmen N ^o 129 | - | 9,127 | - | 18,18 | - | - | - | - | 14,544 | 3,64 |
| Picmen N ^o 131 | - | - | 1,62 | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 132 | - | - | - | - | - | - | - | 9,23 | - | - |
| Chất màu N ^o 186 | - | - | - | - | 7,13 | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 188 | 8,234 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 211 | 1,766 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

3.5.11. Các picmen và chất màu đen

Các picmen màu đen được thu nhận bằng cách trộn ôxít sắt, ôxít coban, ôxít crôm, ôxít mangan trong một tỉ lệ thích hợp. Các picmen này có các tông màu khác nhau phụ thuộc vào tỉ lệ khối lượng của các nguyên liệu ban đầu. Tăng ôxít coban cho tông màu xanh, tăng ôxít crôm - màu xanh lá cây, ôxít sắt - màu nâu. Thành phần phân tử của các picmen màu đen cơ bản như sau :



Thành phần picmen đen cho ở bảng 49.

Bảng 49. Các picmen màu đen

| N ^o Picmen | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|------------|--------------|---------------|------------|-------------|----------------------|----------|--------|--------------|---------------|
| | Ôxit sắt | Ôxit coban | Ôxit mangan | Ôxit đồng | Ôxit niken | Ôxit crôm | Sunfát sắt | Sunfát coban | Bicrômát kali | Crômát sắt | Ôxit mangan | | Ôxit kẽm | Minium | Cao lanh khô | Điôxit mangan |
| Nhà máy chất màu Đulép | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 81 | 45,2 | 11,8 | - | - | - | 43,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 82 | 50,0 | 12,5 | - | - | - | 37,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 83 | 18,63 | 18,68 | - | - | - | 18,63 | - | - | - | - | - | - | - | - | 44,11 | 1300 |
| 84 | - | - | - | - | - | 2,01 | 54,85 | 16,00 | 27,14 | - | - | - | - | - | - | 1250 |
| 85 | - | - | 18,2 | - | - | - | 45,4 | 27,3 | - | - | 9,1 | - | - | - | - | 1150 - 1200 |
| 86 | - | - | 8,3 | - | - | - | 41,8 | 33,3 | 8,3 | - | 8,3 | - | - | - | - | 1150 - 1200 |
| 87 | - | - | 18,7 | - | - | - | 50,0 | 25,0 | - | - | 6,3 | - | - | - | - | 1150 - 1200 |
| 88 | - | - | 17,1 | - | - | - | 31,6 | 43,2 | - | - | 8,1 | - | - | - | - | 1200 |
| 89 | - | - | - | - | - | 4,0 | 6,70 | - | 29,0 | - | - | - | - | - | - | 1200 |
| 90 | 45,0 | - | - | 10,0 | - | 45,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1200 |
| 91 | 12,64 | - | - | - | 15,79 | - | - | - | 37,95 | 12,64 | - | 1,86 | 4,41 | - | - | 1200 |
| Nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 130 | - | - | - | - | - | - | 54,85 | 16,00 | 27,14 | - | - | - | - | - | - | 1140 - 1160 |
| 131 | 40,0 | 50,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10,0 | 850 - 900 |
| 132 | 31,5 | 54,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 13,9 | 850 - 900 |

Để thu nhận các picmen N^o33, 84 và 130, phối liệu được chuẩn bị theo phương pháp nung nóng chảy các muối trong nước tinh thể ở nhiệt độ 150°C - 160°C. Từng phần nguyên liệu riêng biệt định lượng theo tỉ lệ cho trước nạp vào các chén nung riêng biệt để nung. Các chén nung được đặt trên tấm đế gạch nóng. Phối liệu nóng chảy được khuấy đều với ôxít crôm và sau khi giải phóng 1 phần nước tinh thể các chén nung được lấy ra khỏi tấm đế gạch và chuyển vào lò nung để nung. Nung được tiến hành trong lò ở nhiệt độ 1140°C - 1160°C (cho picmen N^o33 ở nhiệt độ 1320 - 1360°C) trong môi trường khử yếu. Khi đạt được nhiệt độ 1120°C - 1140°C (cho N^o33 - 1320°C) lưu nhiệt trong vòng 1 - 1,5 giờ. Picmen sau nung cho vào thùng gỗ và đổ nước sôi vào để rửa 5 - 6 lần. Sau đó cho vào máy nghiền bi nghiền 30 - 40 phút. Tiếp đó cho vào máy ly tâm và rửa để loại bỏ các hợp chất axít sunfuaric. Độ sạch của quá trình rửa được xác định bằng phản ứng âm cho ion SO_4^{2-} với dung dịch kiểm tra là $BaCl_2$ và cho Cr_2O_3 với dung dịch axêtat chì. Lấy picmen ra khỏi máy ly tâm và cho vào các chén nung và sấy ở nhiệt độ 70°C - 90°C.

Để chế tạo picmen N^o89, các nguyên liệu (Cr_2O_3 , $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ và bicromát) định lượng theo công thức nạp vào các chén nung và làm nóng chảy trên các tấm đế gạch nóng cho tới khi tan hoàn toàn các muối và sau đó tiến hành nung. Trong quá trình nóng chảy đã trộn đều các nguyên liệu tới trạng thái nóng chảy và loại bỏ một phần nước tinh thể. Nung các picmen ở nhiệt độ 1200°C trong môi trường thay đổi và lưu ở nhiệt độ cao nhất trong vòng 2 giờ. Picmen sau nung được nghiền nhỏ trong máy nghiền bi trong vòng 6 giờ và rửa trong máy quay ly tâm. Độ sạch được kiểm tra việc không có ion SO_4^{2-} bằng $BaCl_2$. Để thu được các chất mẫu trên men, các picmen được trộn với các chất trợ dung thích hợp. Trong bảng 50 - 51 cho các thành phần chất mẫu đen trên men.

Bảng 50. Các chất mẫu đen của nhà máy chất mẫu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần chất màu, phần khối lượng | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | N ^o 110 | N ^o 111 | N ^o 112 | N ^o 113 | N ^o 114 | N ^o 115 | N ^o 116 | N ^o 117 |
| Chất trợ dung N ^o 3 | - | - | 41,87 | 75,00 | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 4 | - | - | 41,87 | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 6 | - | 25,00 | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 7 | - | - | - | - | - | - | - | 66,67 |
| Chất trợ dung N ^o 15 | - | 46,67 | - | - | 66,67 | - | - | - |

Bảng 50. (tiếp theo)

| Thành phần chất | Thành phần chất màu, phần khối lượng | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | N ^o 110 | N ^o 111 | N ^o 112 | N ^o 113 | N ^o 114 | N ^o 115 | N ^o 116 | N ^o 117 |
| Chất trợ dung N ^o 17 | 71,43 | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 20 | - | - | - | - | - | - | 75,00 | - |
| Picmen N ^o 11 | - | - | - | 3,13 | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 84 | - | 23,33 | - | - | 33,33 | - | - | 33,33 |
| Picmen N ^o 90 | 28,57 | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 92 | - | 5,00 | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chất màu N ^o 114 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ôxít sắt | - | - | - | - | - | 3,35 | - | - |
| Ôxít coban | - | - | 4,64 | 6,25 | - | 6,75 | - | - |
| Ôxít iridi | - | - | - | - | - | - | 25,00 | - |
| Ôxít đồng | - | - | - | 6,25 | - | - | - | - |
| Borác | - | - | - | - | - | 8,64 | - | - |
| Thạch anh | - | - | - | - | - | 18,78 | - | - |
| Điôxít mangan | - | - | 6,97 | 9,37 | - | 5,08 | - | - |
| Minium | - | - | - | - | - | 57,40 | - | - |
| Crômát sắt | - | - | 4,65 | - | - | - | - | - |

Bảng 51. Các chất màu đen của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Đen xanh | Đen | | |
| | | N ^o 215 | N ^o 216 | N ^o 217 |
| Chất trợ dung N ^o 22 | 25,805 | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 23 | 25,805 | - | - | 12,62 |
| Chất trợ dung N ^o 24 | - | 71,43 | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 31 | 11,187 | - | 69,23 | 46,33 |
| Chất trợ dung N ^o 37 | - | - | - | 11,30 |
| Picmen N ^o 98 | 32,260 | - | - | 6,21 |
| Picmen N ^o 131 | - | 28,57 | - | - |
| Picmen N ^o 132 | 4,903 | - | 30,77 | 23,54 |

3.5.12. Các picmen và chất màu xám

Picmen màu xám được sản xuất từ những nguyên liệu ban đầu như cho picmen màu đen. Khác nhau chỉ vì tỉ lệ khối lượng từng phần một. Các

picmen này cũng có thể thu được bằng con đường làm loãng các picmen màu đen bằng Al_2O_3 , ZnO hoặc các picmen màu sáng khác. Để thu được chất màu xám bền vững, đặc biệt cho nhiệt độ cao, sử dụng bạch kim và ôxít iridi, nhưng giá cả các chất màu này rất cao. Thành phần các picmen màu xám cho ở bảng 52.

Để sản xuất các chất màu xám trên men thì các picmen màu xám được trộn với các chất trợ dung thích hợp. Trong bảng 53 - 54 cho thành phần các chất màu xám trên men.

Bảng 52. Các picmen của nhà máy chất màu Đulép

| N ^o Picmen | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|--------------------------|-----------------------------|------------|-------------|----------|------------|--------------|-------------|----------------------|
| | Ôxít nhôm | Ôxít côban | Ôxít mangan | Ôxít kềm | Sunfát sắt | Sunfát côban | Crômát kali | |
| 92 | 50,0 | 2,4 | - | 47,6 | - | - | - | - |
| 93 | - | - | - | 27,3 | 45,4 | 27,3 | - | 1150 - 1200 |
| 94 | - | - | - | 23,1 | 38,4 | 30,8 | 7,7 | 1150 - 1200 |
| 95 | - | - | 3,2 | 19,4 | 51,6 | 25,8 | - | 1150 - 1200 |

Bảng 53. Các chất màu xám trên men của nhà máy chất màu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | Màu sẫm | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|-------|
| | Màu sáng | | | Màu | | | | | |
| | N ^o 118 | N ^o 119 | N ^o 120 | N ^o 120 | N ^o 122 | N ^o 123 | N ^o 124 | | |
| Chất trợ dung N ^o 23 | - | 66,68 | - | - | 44,00 | 58,33 | - | - | - |
| Chất trợ dung N ^o 24 | - | 8,32 | - | - | 27,06 | - | - | 64,13 | - |
| Chất trợ dung N ^o 31 | - | 6,66 | - | - | 9,14 | 20,00 | - | 15,39 | - |
| Chất trợ dung N ^o 37 | 84,38 | - | - | 85,47 | - | - | - | - | 84,37 |
| Picmen N ^o 98 | - | 13,35 | - | - | - | 11,67 | - | - | - |
| Picmen N ^o 131 | - | - | - | - | 1,02 | - | - | 1,56 | - |
| Picmen N ^o 132 | - | 1,66 | - | - | - | - | - | - | - |
| Picmen N ^o 132 | - | 3,33 | - | - | 4,57 | 10,00 | - | 7,66 | - |
| Picmen N ^o 132 | 3,12 | - | - | 8,55 | - | - | - | - | 12,05 |
| Màu trên men N ^o 132 | - | - | 80,00 | - | - | - | 70,00 | - | - |
| Màu trên men N ^o 132 | - | - | 10,00 | - | - | - | - | - | - |
| Màu trên men N ^o 132 | - | - | 10,00 | - | - | - | 30,00 | - | - |
| Ôxít nhôm | 12,50 | - | - | 5,98 | 14,21 | - | - | 11,26 | 3,58 |

**Bảng 54. Các chất màu xám trên men
của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp**

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Xám sáng | Xám | | |
| | N ^o 219 | N ^o 220 | N ^o 221 | N ^o 222 |
| Chất trợ dung N ^o 23 | 21,219 | 30,322 | 10,61 | 30,77 |
| Chất trợ dung N ^o 24 | - | - | - | 6,15 |
| Chất trợ dung N ^o 31 | 40,864 | 30,322 | 20,43 | 19,23 |
| Chất trợ dung N ^o 37 | 27,112 | 24,952 | 13,56 | - |
| Chất trợ dung N ^o 37 | - | - | 37,50 | - |
| Picmen N ^o 98 | 1,925 | 3,838 | 0,98 | 3,85 |
| Picmen N ^o 132 | - | - | - | 1,54 |
| Picmen N ^o 131 | 3,929 | 5,758 | 1,96 | - |
| Chất màu N ^o 131 | - | - | - | 38,46 |
| Ôxít nhôm | 4,911 | 4,838 | 2,46 | - |
| Ôxít kẽm | - | - | 12,50 | - |

3.5.13. Chất màu trắng

Màu trắng thu được bằng cách liên kết các dung dịch nóng chảy bo - chì với các ôxít thiếc, ôxít kẽm, ôxít zircon, axít antimon và các chất khác hoặc bằng cách trộn ấm các dung dịch nóng chảy bo - chì với xương sứ trắng mịn. Chất màu trắng tốt với khả năng che phủ lớn là hỗn hợp thiếc với ôxít kẽm. Chất màu này sử dụng chủ yếu để làm mềm hóa tông màu của các chất màu khác và che phủ các khuyết tật nhỏ của men.

3.6. YÊU CẦU KỸ THUẬT ĐỐI VỚI PICMEN VÀ CHẤT MÀU TRÊN MEN

Các picmen cho chất màu trên men có chất lượng phải phù hợp với các yêu cầu sau đây :

1. Màu phải phù hợp với mẫu mẫu chuẩn.
2. Độ ẩm không lớn hơn 1%.
3. Phần tồn tại trên sàng 10.000 lỗ/cm² không lớn hơn 0,5%.
4. Phản ứng kéo nước - trung tính.

Màu và tông màu được thể hiện trên sản phẩm bằng một lớp vừa phải và nung trong môi trường ôxy hóa với nhiệt độ phù hợp và lưu ở nhiệt độ cuối

cùng trong vòng 10 - 12 phút phải phù hợp với mẫu và tông mẫu chuẩn của nhà máy sản xuất.

Chú ý :

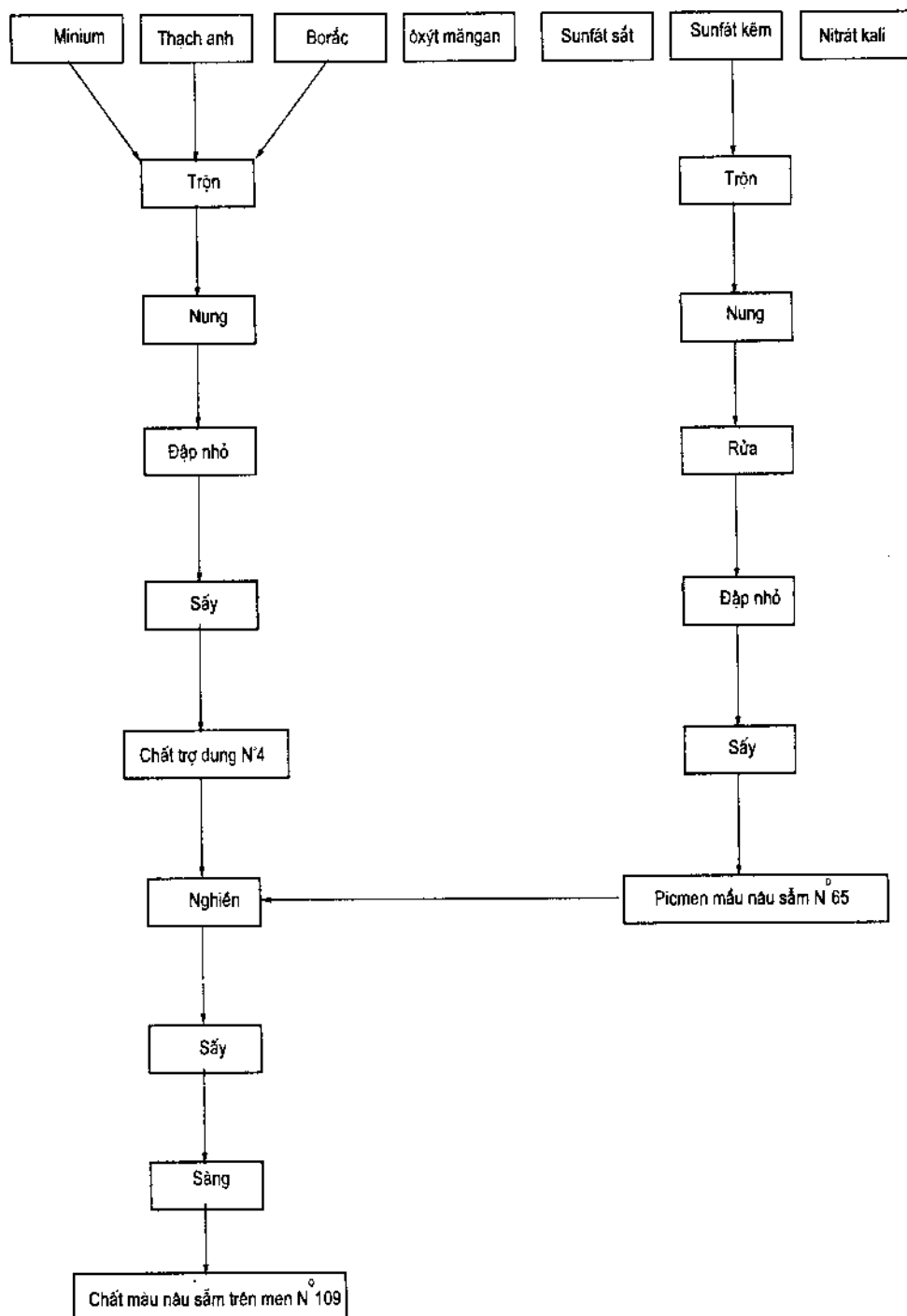
1. Lớp chất màu vừa phải là lớp của chất màu phủ lên tấm kim loại.
2. Tầng lớp màu phủ không cho phép nhưng giảm lớp màu cho phép trong giới hạn bảo đảm màu và độ bóng sau khi nung.
3. Độ ẩm bột màu không vượt quá 0,3%. Phần còn lại trên sàng 10.000 lỗ/cm² không quá 0,02% nhiệt độ nung chất màu không phải vượt quá giới hạn cho phép cho nhóm chất màu đỏ.

3.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỬ PICMEN VÀ CHẤT MÀU TRÊN MEN

Màu và tông màu picmen được so sánh bằng mắt với mẫu chuẩn của nhà máy sản xuất. Xác định độ ẩm và độ mịn xem ở trang 34. Để xác định phản ứng kéo nước, lấy 10gr picmen đun nóng với 150 - 200ml nước cất trong 15 phút trong bình cô. Sau đó cân lắng gạn qua giấy lọc, phản ứng kéo nước được kiểm tra cho raknuye. Màu và tông chất màu trên men nung được xác định bằng cách dùng mắt so nó với mẫu chuẩn của nhà máy sản xuất.

Khi thử độ bền axit lấy một phần sản phẩm có màu thử quét một lớp paraffin bằng chổi. Sau đó nhúng mẫu này vào axit phù hợp cho từng nhóm nồng độ. Theo thời gian để xác định cho từng nhóm chất màu về độ bền axit. Lấy mẫu ra khỏi axit làm sạch axit và so sánh trạng thái độ bóng và màu các mẫu được phủ paraffin và không phủ paraffin.

Sơ đồ công nghệ sản xuất màu nâu trên men N^o109



Chương IV

CÁC PICMEN VÀ CHẤT MÀU DƯỚI MEN CHO GỐM XỐP

Các chất màu dưới men cho sản phẩm gốm xốp là các hỗn hợp picmen với các nguyên liệu dễ cháy, trong đó dễ chảy nhất là fenspát hoặc các frít tương ứng. Để chuẩn bị các chất màu dưới men chỉ sử dụng được một số hợp chất hỗn hợp các ôxít của kim loại mà khi nung không bị phân hủy, không tan trong men và không gây khuyết tật cho men, cũng như phải bảo đảm sau khi nung giữ được hình ảnh rõ nét nhất. Đối với các ôxít, sử dụng chủ yếu các ôxít sau :

- Ôxít coban - cho màu xanh và xanh da trời.
- Ôxít niken - cho màu nâu và tím.
- Ôxít sắt - cho màu vàng, đỏ và nâu.
- Ôxít đồng - cho màu xanh lá cây và xanh đen.
- Ôxít mangan - cho màu nâu, tím và hồng.
- Ôxít uran - cho màu vàng.
- Ôxít crôm - cho màu xanh lá cây và đỏ.

Còn kim loại vàng, bạch kim và ôxít iridi cho các màu đỏ và xám. Ngoài ra trong thành phần của picmen cho thêm các chất mà bản thân chúng là không có màu, nhưng khi có mặt chúng sẽ ảnh hưởng tới sắc thái và độ bền của màu. Những chất đó là ôxít thiếc, ôxít kẽm, axit antimon, đá phấn, cao lanh v.v...

Để thu được các chất màu dưới men, các picmen được trộn với men và nghiền chúng theo phương pháp ướt, có khi cho thêm đất sét, fenspát. Các chất cho thêm này làm cho men dẻo hơn và bảo đảm khả năng nóng chảy tốt giữa xương gốm và men.

Đặc trưng của xương gốm và men có ảnh hưởng lớn tới tính chất của chất màu dưới men. Sắc thái của ngay một loại chất màu cũng thay đổi phụ thuộc vào sự có mặt trong xương gốm các hợp chất của canxi, kiềm, chì, H_3BO_3 cũng như kiềm có trong men và mức độ chảy của chúng.

Các chất màu dưới men cho gốm xốp thường nung ở nhiệt độ 1050°C - 1150°C (cho gốm mềm) cho tới nhiệt độ 1150°C - 1250°C (cho gốm cứng). Các chất màu dưới men được phủ ngay lên mặt xương gốm xốp và sau đó phủ tiếp bằng lớp men.

4.1. Các picmen và chất màu xanh

Các nguyên liệu chính để sản xuất các picmen màu xanh là oxít coban và photphát coban. Để thu nhận được các tông và sắc thái màu khác nhau thường đưa thêm vào thành phần các picmen các chất như oxít crôm, oxít nhôm, oxít niken, oxít magiê, oxít kẽm. Thành phần phân tử các picmen màu xanh như sau :

| | |
|--------------------|---|
| Xanh : | 1 - 3 CoO. Al ₂ O ₃ . |
| Xanh sẫm : | 1 - 2 CoO. Al ₂ O ₃ . 1 - 2 Co ₃ (PO ₄) ₂ . Al ₂ O ₃ . |
| Xanh da trời : | 0,5 Co O } Al ₂ O ₃ 0,5 ZnO } |
| Xanh da trời xám : | 0,6 - 0,8 CoO } Al ₂ O ₃ 0,4 - 1,2 NiO } |
| Tím : | 0,5 - 1,2 CoO } Al ₂ O ₃ 0,5 - 1 MgO } |
| Xanh sẫm : | 2 - 3 Co O. SnO ₂ |

Thành phần các picmen màu xanh cho ở bảng 55.

Để chuẩn bị picmen màu xanh N⁰7, hỗn hợp các oxít được định lượng được hòa tan trong HNO₃, sau đó bay hơi cho tới khi khô và nung ở nhiệt độ 800°C - 900°C. Để chuẩn bị picmen số 8, phèn amôniac và oxít kẽm trộn với nhau và tráng bằng dung dịch cacbônát coban trong axit HNO₃, sau đó cho bay hơi tới khi khô và nung ở nhiệt độ 800°C - 900°C và rửa sạch.

Picmen N⁰9 được chuẩn bị như sau : hydrôxít nhôm và oxít coban trộn với nước và cho thêm nitrát kali, cho bay hơi và nung ở nhiệt độ 800°C - 900°C để thu được các chất màu dưới men cho gốm xốp, picmen này được trộn với 20 - 50% khối lượng men gốm xốp phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Thành phần các chất màu xanh dưới men cho ở bảng 56, 57.

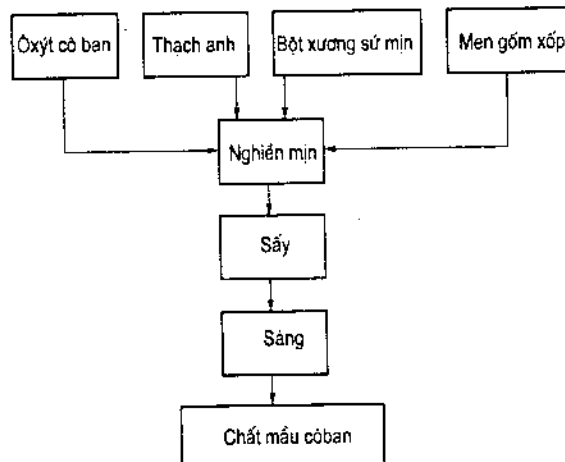
Bảng 56. Các chất mẫu dưới men cho gốm xốp của nhà máy chất mẫu Đulép

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | |
|-------------------|-----------------------------|------|--------------|
| | Xanh | | Xanh da trời |
| | Nº1 | Nº2 | Nº3 |
| Ôxít coban | - | 46,7 | - |
| Picmen Nº15 | 50,0 | - | - |
| Ôxít nhôm | - | - | 76,6 |
| Fenspát | 50,0 | - | - |
| Thạch anh mịn | - | 13,3 | - |
| Bột xương gốm mịn | - | 26,7 | - |
| Men gốm xốp | - | 13,3 | - |
| Ôxít kẽm | - | - | 4,1 |
| Sunfát coban | - | - | 19,3 |

Bảng 57. Các chất mẫu dưới men cho gốm xốp của nhà máy gốm sứ mỹ nghệ Kiếp

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | | | |
|-------------------|-----------------------------|-------|-------|--------|
| | Xanh da trời | | Xanh | Tím |
| | Nº219 | Nº31 | Nº44 | Nº230 |
| Ôxít nhôm | 80,00 | 53,82 | - | - |
| Ôxít coban | 5,60 | 4,38 | 29,7 | - |
| Ôxít coban | - | - | - | 88,203 |
| Ôxít kẽm | 11,40 | 38,63 | - | - |
| Axit boric | 3,00 | 3,17 | - | 8,822 |
| Cácbonát coban | - | - | - | 1,652 |
| Crômát chì | - | - | - | 1,323 |
| Bột xương gốm mịn | - | - | 70,93 | - |

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất mẫu coban dưới men



4.2. Các picmen và chất màu xanh lá cây

Nguyên liệu chính để sản xuất các picmen màu xanh lá cây là oxít crôm. Để cho các tông màu sáng hơn cho thêm vào thành phần các picmen này các chất như oxít nhôm, đá phấn, oxít bari, cho tông màu xanh lá cây xám cho thêm một ít oxít kẽm, cho tông màu nâu - oxít sắt, cho tông màu xanh lá cây sẫm - oxít niken. Thành phần phân tử của các picmen màu xanh lá cây crôm như sau:

Xanh lá cây - Cr_2O_3

Xanh lá cây sáng : 1) Cr_2O_3 . 0,2 - 1 Al_2O_3

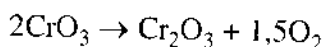
2) 0,2 K_2O } 0,1 - 1 Cr_2O_3 . 1 - 2 SiO_2
0,4 - 1 CaO } 0,2 Al_2O_3

Xanh lá cây xám : Cr_2O_3 . 0,05 - 1 CoO

Xanh lá cây nâu : Cr_2O_3 . 0,05 - 0,3 Fe_2O_3 .

Thành phần các picmen xanh lá cây cho ở bảng 58.

Để thu được oxít crôm từ anhydric crôm thì nung anhydric crôm tới nhiệt độ 200°C , nó phân hủy theo phương trình :



Sự phân hủy này thường có thêm chất phụ có màu đen $\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3$ rất khó phân hủy khi nung. Để ngăn ngừa hiện tượng này thì anhydric crôm được nung ở nhiệt độ cao hơn và cho thêm vào các chất khử thì chất phụ nói trên sẽ không hình thành.

Quá trình chuẩn bị oxít crôm theo phương pháp này gồm nung anhydric crôm, rửa, nghiền, rửa và sấy picmen. Khi nung thì các chén nung được nạp đầy 3/4 thể tích hạt mịn anhydric crôm, trước khi nạp nó các chén nung được trát một lớp mỏng oxít nhôm. Nung anhydric crôm trong môi trường khử ở nhiệt độ 1300°C trong 20 - 22 giờ. Cho tới 600°C nung được nâng nhiệt từ từ để khỏi nứt chén nung tới nhiệt độ 1250°C cần lưu giữ trong 1,5 - 2 giờ sau đó tăng lên tới 1300°C và kết thúc nung. Picmen sau khi nung lấy ra khỏi chén nung và cho vào bể để rửa. Rửa theo phương pháp gạn tới 8 - 10 lần sau đó cho vào máy nghiền bi để nghiền 2 giờ. Tiếp đó cho vào rửa bằng máy ly tâm. Rửa trong máy ly tâm bằng nước nóng cho tới khi picmen được sạch tuyệt đối. Độ sạch của rửa được kiểm tra bằng dung dịch 5% BaCl và 5% dung dịch axétát chì. Trong cả hai trường hợp để cho phản ứng âm và rửa được kết thúc, oxít crôm được lấy ra khỏi máy ly tâm và nạp vào các chén nung sạch để sấy.

Bảng 58. Các picmen màu xanh lá cây cho chất màu dưới men

| N ^o picmen | Mẫu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|-----------------------------|---------------|---------------|-------------|--------------|----------------|----------------|----------------------|-----------------|--------------|--------|----------------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|------|
| | | Ôxit crôm | Ôxit côban | Ôxit niken | Ôxit kẽm | Ôxit nhôm | Crômát kali | Crômát bari | Anhy đric crôm | Crômát côban | Thạch anh | Đá vôi | | Fenpát natri | Fenspát canxi | Fenspát canxi | A xít boric | Cacbo nat canxi | | | | | | | | | | | |
| 18 | Xanh lá cây sáng | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 19 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | - | - | 37,6 | - | - | - | - | - | - | 20,8 | 20,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1250 |
| 20 | Xanh lá cây sáng | 16,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 21 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | - | - | 36,0 | - | - | - | - | - | - | 20,0 | 12,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1300 |
| 22 | Xanh lá cây sáng | 34,0 | - | - | - | - | - | 20,0 | - | - | - | - | - | 46,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 670 |
| 23 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | - | - | - | 46,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1000 |
| 24 | Xanh lá cây crôm | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 25 | Xanh lá cây crôm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 130 |
| 26 | Xanh lá cây sẫm | 34,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 27 | Xanh lá cây sáng | - | - | - | 37,6 | 54,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 28 | Xanh lá cây đen | - | - | - | 20,2 | 51,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 29 | Xanh lá cây crôm | 19,2 | 41,9 | - | - | 38,9 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1230 |

Để chuẩn bị picmen N⁰19 thì hỗn hợp từ crômát, thạch anh, đá vôi và fenspát natri được nung ở nhiệt độ 1250°C và sau đó cho rửa sạch.

Để thu được picmen N⁰21 các nguyên liệu thạch anh, đá vôi và fenspát natri được định lượng theo phối liệu cho trước, nạp vào máy nghiền bi ướt. Sau đó cho lắng đọng và tháo nước, còn hỗn hợp này được trộn nóng với dung dịch CaCl₂ và crômát bão hòa và sấy khô.

Phối liệu khô được nung trong môi trường khử ở nhiệt độ 1200°C. Ngọn lửa khử cho một màu xanh lá cây sáng rất đẹp, nếu có ngọn lửa oxy hóa thì màu xanh lá cây sẫm hơn.

Để thu được picmen N⁰23 thì hỗn hợp gồm crômát, đá vôi và H₃BO₃ tinh thể được nung ở nhiệt độ 1000°C trong môi trường khử, crômát bari được thu nhận khi lắng đọng 104 phần khối lượng BaCl₂ bằng dung dịch, 98 phần khối lượng crômát kali. Cặn được rửa kỹ và nung nhẹ, để chuẩn bị các chất mẫu dưới men, picmen được trộn với 20 - 50% men theo khối lượng phụ thuộc và nhiệt độ nung.

4.3. Các picmen và chất mẫu vàng

Cho các chất mẫu nung ở nhiệt độ 900°C - 1040°C, hợp chất chì trong picmen thường sử dụng là Pb₃(SbO₄)₂. Để tăng độ bền chì thêm một ít ôxít nhôm. Cho nhiệt độ nâng cao hơn 1050°C - 1100°C sử dụng các picmen đi từ ôxít titan có cho thêm ôxít sắt và ôxít kẽm. Cho thêm vào các picmen mẫu vàng, ôxít sắt sẽ cho tông màu vàng đỏ và vàng da cam. Các chất mẫu vàng khi nung cần loại trừ khỏi tác dụng của khói. Thành phần phân tử của các picmen vàng như sau :

| | | | | |
|------------------|------------------------------------|---|---|---|
| Màu vàng : | 0,4 - 1,0 PbO } 0,6 - 0,0 CaO } | 0,1 - 0,3 Al ₂ O ₃ | { | 0,2 - 0,5Sb ₂ O ₅ 0,5 - 0,0 SnO ₂ |
| Màu vàng titan : | 0,7 - 1 ZnO } 0,3 - 0,0 CaO } | 0,1 - 0,5 Al ₂ O ₃ 0,0 - 0,2 Fe ₂ O ₃ | { | 1 TiO ₂ 0 - 0,3 SnO ₂ |
| Màu da cam : | 0,4 - 1 PbO } 0,6 - 0,0 CaO } | 0,0 - 0,3 Al ₂ O ₃ 0,15 - 0,3 Fe ₂ O ₃ | { | 0,2 - 0,5Sb ₂ O ₃ 0,6 - 0,0 SnO ₂ |

Thành phần các picmen mẫu vàng cho ở bảng 59.

Bảng 59. Các picmen màu vàng cho chất màu dưới men

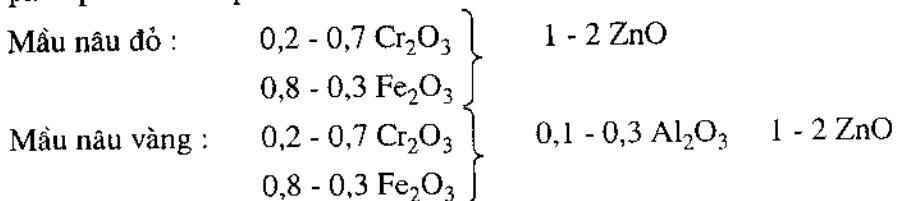
| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|--------------------------|-----------|-----------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|--------|----------------|------------------|------------|--------------|----------------------------|
| | | Oxit antimon | Oxit sắt | Oxit nhôm | Oxit kẽm | Oxit thiếc | Oxit titan | Axit antimon | Nitrat chì | Minium | Nitrat kali | Fenspat canxi | Muối ăn | Thạch anh | |
| 30 | Đa cam | 26,2 | 14,3 | - | - | - | - | - | - | 39,7 | 19,8 | - | - | - | 100 |
| 31 | Vàng sáng | 26,0 | - | 11,0 | - | 12,0 | - | - | - | 38,0 | - | 13,0 | - | - | 959 |
| 32 | Vàng sáng | 15,2 | - | 5,5 | - | - | - | - | 33,5 | - | - | - | 445,8 | - | - |
| 33 | Vàng | 35,0 | - | 14,0 | - | - | - | - | - | 51,0 | - | - | - | - | 950 |
| 34 | Vàng | - | - | - | - | - | - | 14,3 | 28,6 | - | - | - | 57,1 | - | - |
| 35 | Vàng | - | - | - | 50,0 | - | 50,0 | - | - | - | - | - | - | - | 1000 |
| 36 | Vàng | 8,2 | - | - | 9,6 | 5,5 | - | - | - | 67,4 | - | - | - | 9,3 | - |

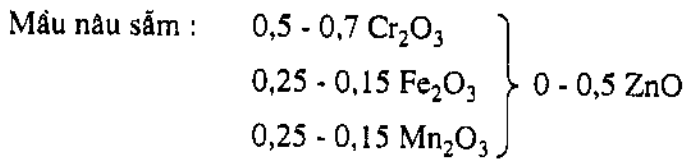
Khi chuẩn bị các picmen màu vàng N^o32 và 34, trước tiên cần chuẩn bị dung dịch gồm 75 phần khối lượng oxít thiếc và 50 phần khối lượng đá vôi. Khi nung oxít antimon cần phải oxy hóa, vì vậy trong hỗn hợp cần cho thêm chì ở dạng muối nitrat chì để cho thừa khí oxy. Cần cho thêm ít muối ăn để làm sạch và giòn chất nóng chảy và sau đó chất nước hoàn toàn để có picmen màu vàng N^o35 từ TiO₂, hỗn hợp được nghiền mịn, nung ở nhiệt độ 1000°C trong môi trường oxy hóa mạnh, sau đó nghiền lại và rửa sạch. Chất màu vàng titan cần phải sạch khỏi oxít sắt.

4.4. Các picmen và chất màu nâu

Trộn theo tỉ lệ phù hợp các oxít sắt, mangan, crôm và kẽm thu được các picmen màu nâu có các tông màu nâu khác nhau. Thay thế cho oxít sắt có thể sử dụng sunfat sắt, còn thay cho oxít crôm - crômát kali, oxít nhôm - phen nhôm.

Cho thêm vào thành phần các picmen, các oxít nhôm và kẽm có dư cho tôn màu nâu sáng. Tăng hàm lượng Cr₂O₃ làm cho picmen bền hơn. Tông màu nâu sẫm thu được khi nung hỗn hợp oxít crôm và oxít mangan. Còn picmen màu nâu tím thu được khi nung phốt phát mangan và oxít kẽm. Thành phần phân tử các picmen màu nâu như sau :





Thành phần các picmen màu nâu cho ở bảng 60.

Để thu được picmen N⁰4, hỗn hợp định lượng theo đơn phối liệu cho trước được nghiền mịn trong máy nghiền bi có nước, sau đó sấy, nung trong môi trường oxy hóa. Sau đó hỗn hợp này nghiền lại và rửa kỹ.

Picmen màu nâu N⁰50 chuẩn bị bằng cách lắng đọng dung dịch được chuẩn bị theo đơn phối liệu. Cặn lắng được rửa, sấy và nung nhẹ.

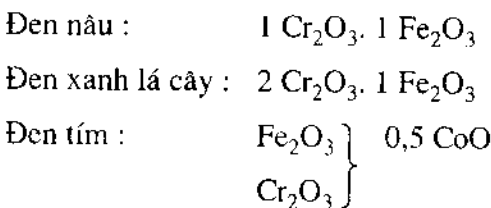
Picmen màu nâu tím N⁰51 chuẩn bị bằng cách lắng đọng khi nung nhẹ 41,6 phần khối lượng sunphát mangan bằng dung dịch 35,8 phần khối lượng photphát natri và 5,3 phần khối lượng xôđa. Sau đó hỗn hợp được rửa và cặn được nung nhẹ.

Để thu được các chất màu dưới men cho gốm xốp, các picmen được trộn với 20 - 50% men gốm xốp phụ thuộc vào nhiệt độ nung.

4.5. Các picmen và chất màu đen

Để sản xuất các picmen màu đen với tông nâu và xanh lá cây sử dụng các hỗn hợp có tỉ lệ khác nhau của ôxít sắt và ôxít crôm. Để có picmen màu đen có tông nâu thì tăng hàm lượng ôxít sắt, còn tông màu xanh lá cây thì tăng hàm lượng ôxít crôm. Thêm ôxít coban cho màu đen tím.

Thành phần phân tử các picmen màu đen sau đây :

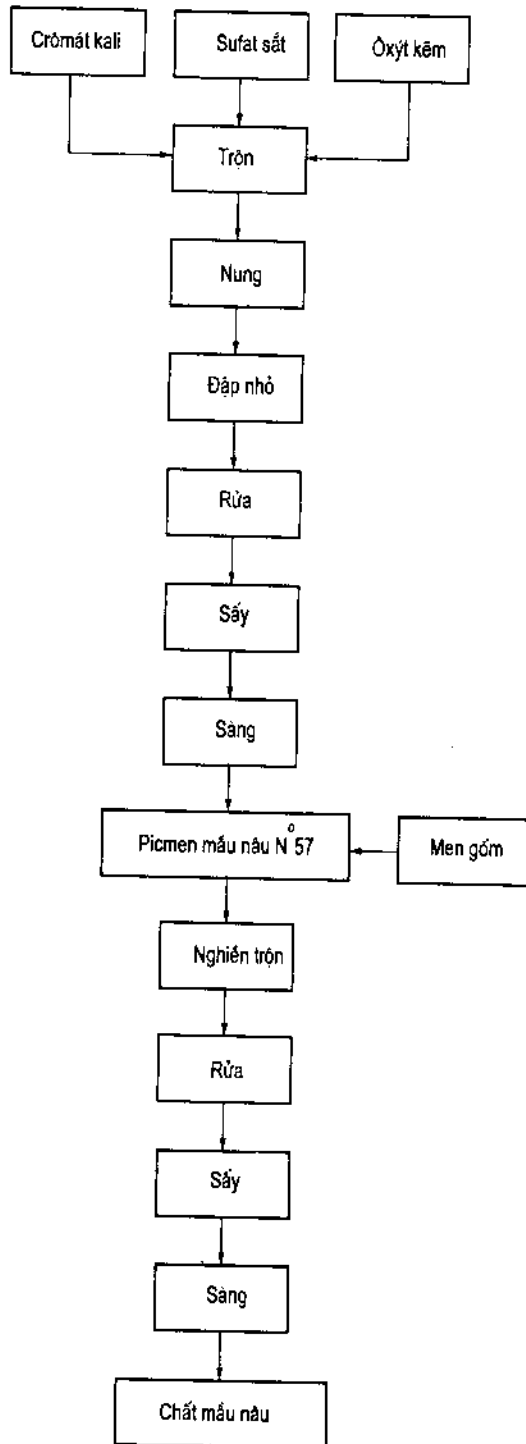


Trong bảng 61 cho thành phần các picmen đen, trong bảng 62 là thành phần các chất màu đen dưới men cho gốm xốp.

Bảng 60. Các picmen màu nâu cho chất màu dưới men

| N ^o picmen | Màu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C | | | |
|-----------------------|----------|-----------------------------|-----------|-------------|------------|----------|------------|-----------|------------|---------------|----------------|-----------------|-----------|-------------------|------|--------------|----------|
| | | Ôxít sắt | Ôxít crôm | Ôxít mangan | Ôxít niken | Ôxít kẽm | Ôxít thiếc | Ôxít nhôm | Sunfat sắt | Sunfat mangan | Bicrô mạt kali | Anthy đric crôm | Phèn kali | | Xôđa | Fôfát mangan | Cao lanh |
| 46 | Nâu đỏ | 17,8 | 16,9 | - | - | 53,9 | - | 11,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 47 | Nâu đỏ | 22,8 | 21,7 | - | - | - | - | 55,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 48 | Nâu đỏ | 22,8 | 21,7 | - | - | 55,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 49 | Nâu vàng | 13,7 | 13,1 | - | - | 55,6 | - | 17,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1410 |
| 50 | Nâu | - | - | - | - | - | - | - | - | 15,4 | - | - | - | 51,6 | 33,0 | - | - |
| 51 | Nâu tím | - | - | - | - | - | - | - | 29,8 | - | - | - | - | - | - | 70,2 | - |
| 52 | Nâu | 30,0 | 28,0 | 17,0 | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 53 | Nâu | - | - | - | - | 44,8 | - | - | - | 36,5 | - | - | 18,7 | - | - | - | - |
| 54 | Nâu | - | - | - | - | 32,3 | - | - | - | 48,3 | - | - | - | - | - | - | 1260 |
| 55 | Nâu | - | - | - | - | 38,0 | - | - | - | 38,0 | - | - | - | - | - | - | 1260 |
| 56 | Nâu sẫm | - | 51,1 | 51,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1230 |

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu nâu dưới men



Bảng 61. Các picmen màu đen

| N ^o picmen | Mẫu | Thành phần, phần khối lượng | | | | | | | | | Nhiệt độ nung, °C |
|--------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|-------------------|---------------|-----------------|----------------------|
| | | Ôxít sắt | Ôxít crôm | Ôxít mangan | Ôxít coban | Sunfát sắt | Crômát kali | Perôxít mangan | Crômát sắt | Sunfát coban | |
| 57 | Đen | 44,0 | 44,0 | - | 2,0 | - | - | 10,0 | - | - | - |
| 58 | Đen | - | 2,5 | - | - | 50,6 | 29,6 | - | - | 17,3 | - |
| 59 | Đen | - | - | 10,0 | 5,0 | - | - | - | 85,0 | - | - |
| 60 | Đen xanh | 45,4 | 43,2 | - | 11,4 | - | - | - | - | - | 1400 |
| 61 | Đen xanh lá cây | 34,4 | 65,6 | - | - | - | - | - | - | - | 1400 |
| 62 | Đen nâu | 51,2 | 48,8 | - | - | - | - | - | - | - | 1400 |
| 63 | Đen | - | 10,8 | - | 4,5 | 85,7 | - | - | - | - | - |

Bảng 62. Các chất màu đen cho gốm xốp

| Thành phần chất | Thành phần, phần khối lượng | |
|-----------------|-----------------------------|------|
| Picmen | 50,0 | - |
| Ôxít iriđi | - | 10,0 |
| Xương gốm | - | 90,0 |
| Fenspát | 50,0 | - |

Phương pháp sản xuất các picmen N^o60, 61, 62 : hỗn hợp định lượng theo đơn phối liệu, nghiền ướt trong máy nghiền bi, sấy và nung trong môi trường khử ở nhiệt độ 1410°C và sau đó rửa sạch. Để thu được chất màu đen, các picmen này được trộn với men gốm.

Để thu được chất màu xám, các picmen màu đen được trộn với bột mịn xương gốm xốp.

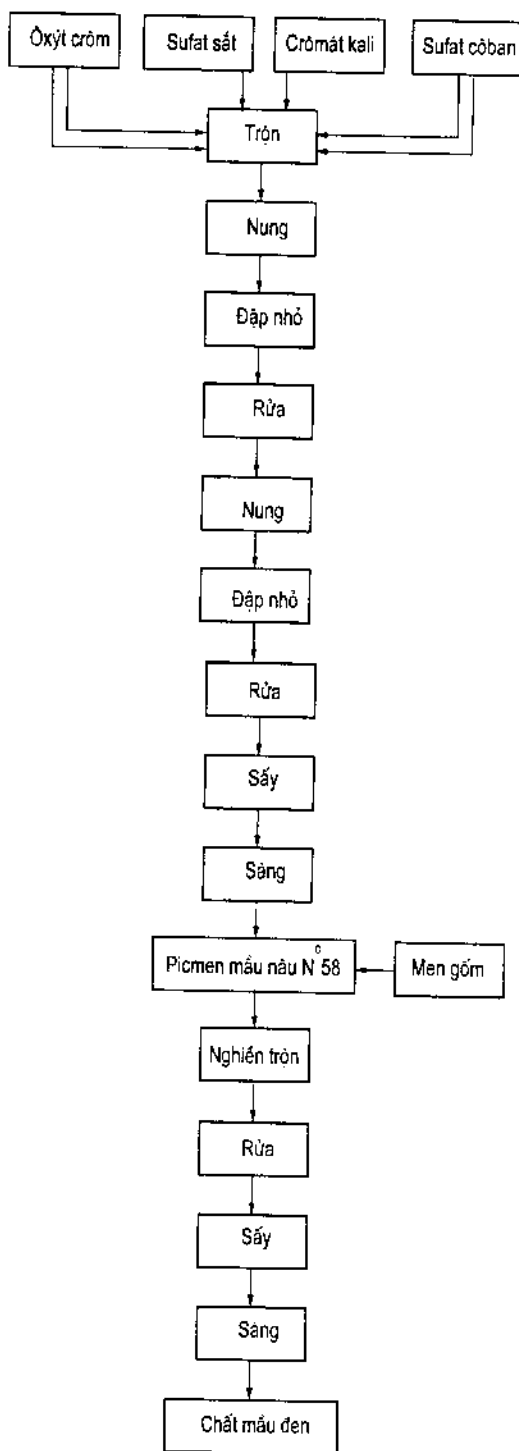
Để cho các sản phẩm có giá trị mỹ thuật cao thì sử dụng hỗn hợp từ 5 phần khối lượng ôxít iriđi và 95 phần khối lượng xương gốm đã nung ở nhiệt độ 900°C.

4.6. Các yêu cầu đối với các chất màu dưới men của gốm xốp

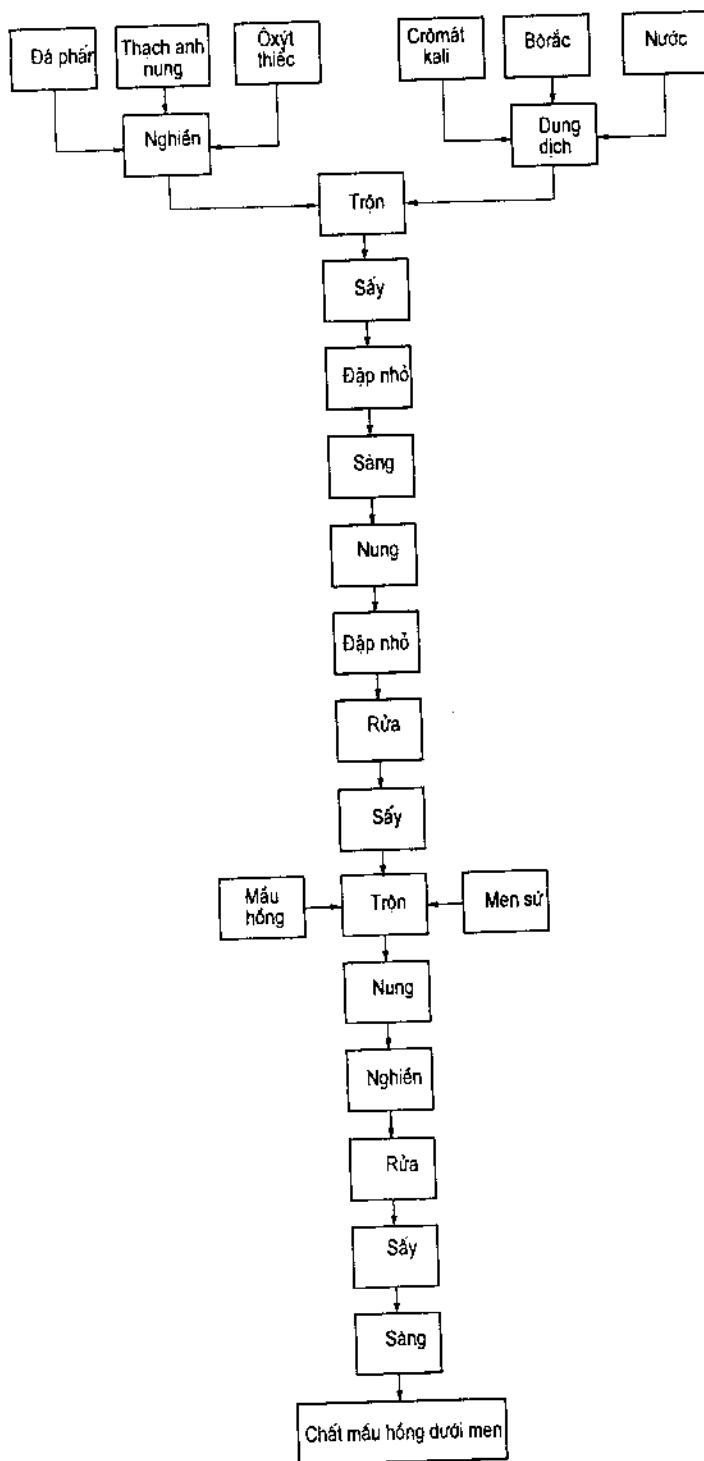
Các chất màu dưới men phủ cho các gốm xốp phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây :

- Màu và tông các chất màu dưới men được nung lại lần hai trong môi trường oxy hóa phải phù hợp với màu và tông màu theo mẫu cho trước.
- Độ ẩm bột chất màu không vượt quá 0,3%.
- Phần còn lại trên sàng 10,000 lỗ/cm² không quá 0,2%
- Phản ứng kéo nước của chất màu là trung tính
- Màu phải chịu được nhiệt độ 1160°C - 1180°C

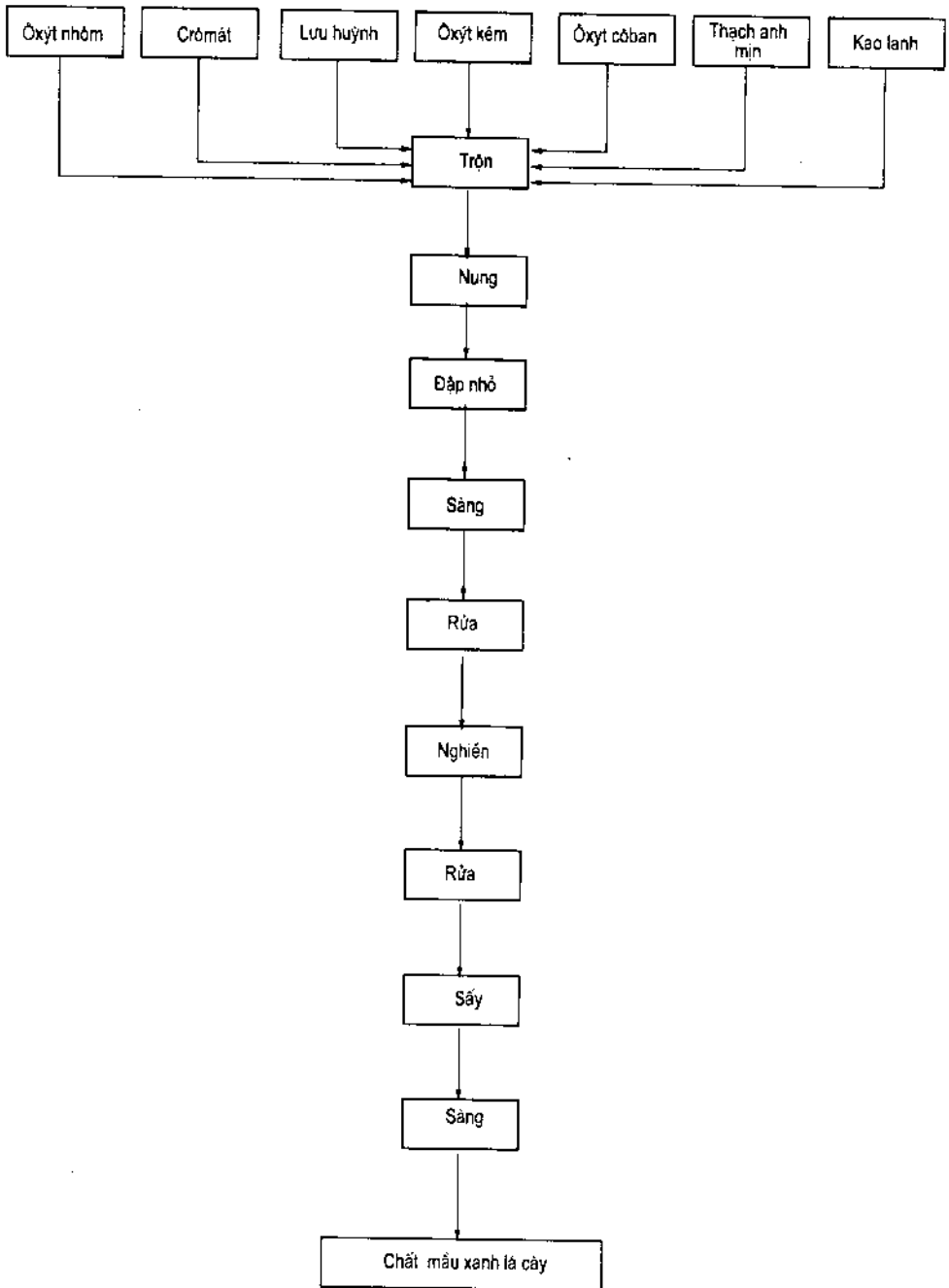
Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu đen dưới men



Sơ đồ công nghệ sản xuất chất màu hồng dưới men



Sơ đồ công nghệ sản xuất chất mẫu xanh lá cây dưới men



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. G. Tumanốp. *Tổng hợp chất màu gốm sứ*, Matxcova, 1956.
2. T.V. Kucôlêp. *Hóa học silic và hóa lý silicát*, Matxcova, 1966.
3. IU. M. Bút, G.N. Đuderốp, M.A. Mátvêep. *Công nghệ đại cương silicát*, Matxcova, 1976.
4. A.I. Avguxtinhít. *Các phương pháp nghiên cứu và kiểm tra trong sản xuất gốm sứ*, Matxcova, 1971.
5. Y. Đ. Kingery. *Dẫn nhập về gốm sứ*, Matxcova, 1967
6. P.P. Butnhicốp, V.L.Balkêvích, Đ.N.Pôlubôiarinốp. *Công nghệ hóa học gốm sứ và vật liệu chịu lửa*, Matxcova, 1972.
7. V.A. Vizir, M.A. Martunốp. *Chất màu gốm sứ*, Kiép, 1964.
8. Keneth Sô. *Chất màu gốm sứ và trang trí*, Luân đôn, 1968.
9. Keneth Sô - *Men gốm sứ*, Luân đôn, 1968.
10. A. X. Bêrêrnôi. *Các hệ nhiều cấu tử của các ôxyt*. Kiép, 1970.
11. G. V. Xaxônốp. *Các hợp chất khó nóng chảy*. Matxcova, 1963.
12. Nhiều tác giả. *Thí nghiệm về công nghệ gốm sứ và vật liệu chịu lửa*. Matxcova, 1970.
13. D. A. Nôxôva. *Men zircôn*. Matxcova, 1970.
14. IU. G. Steiber. *Men Strônxi*. Matxcova, 1970.
15. G. A. Matxlênhicôpva. *Picmen loại spinel*. Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N° 6/2001.
16. B. A. Gorenmukin, X. Iu. Panốp. *Sản xuất picmen gốm sứ theo công nghệ tiết kiệm năng lượng* - Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N° 4/2001.
17. M. B. Xedennhicôpva, V. M. Nevôlin - *Picmen gốm sứ với cấu trúc mulit trên cơ sở tôpa và cao lanh*, Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N°8/2002.
18. B. M. Pôgrebencốp, M. B. Xedennhicôpva - *Picmen gốm sứ trên cơ sở các khoáng tự nhiên*, Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N° 12/2002.
19. N. I. Radisepxkaia, L. A. Egôrôpva - *Picmen trên cơ sở phát phát môlipden sắt và coban cho men dễ chảy*, Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N°1/2003.
20. I. V. Pix, E. V. Radiôn. *Tổng hợp các picmen trên cơ sở titanát niken bằng phương pháp lắng đọng*, Tạp chí "Thủy tinh và gốm sứ" N°5/2003.

MỤC LỤC

| | <i>Trang</i> |
|---|--------------|
| Mở đầu | 3 |
| Chương I. NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT CÁC CHẤT MÀU GỐM SỨ | 8 |
| 1.1. Các hệ spinel cơ bản | 8 |
| 1.2. Nguyên liệu để sản xuất các chất màu gốm sứ | 11 |
| 1.3. Các nguyên liệu khác sử dụng để sản xuất chất màu gốm sứ | 21 |
| Chương II. THIẾT BỊ CHO SẢN XUẤT CHẤT MÀU GỐM SỨ | 24 |
| 2.1. Máy trộn | 24 |
| 2.2. Các bể chứa | 24 |
| 2.3. Máy nghiền trục con lăn | 25 |
| 2.4. Lò nung | 27 |
| 2.5. Máy nghiền bi | 29 |
| 2.6. Máy nghiền rung | 32 |
| 2.7. Máy ly tâm | 33 |
| 2.8. Sàng | 33 |
| Chương III. CÁC PICMEN VÀ CHẤT MÀU GỐM SỨ TRÊN MEN | 36 |
| 3.1. Chất màu gốm sứ trên men | 36 |
| 3.2. Chất trợ dung | 36 |
| 3.3. Sản suất các chất trợ dung | 39 |
| 3.4. Phương pháp thử chất trợ dung | 43 |
| 3.5. Sản suất các picmen và chất màu trên men | 44 |
| 3.6. Yêu cầu kỹ thuật đối với picmen và chất màu trên men | 84 |
| 3.7. Các phương pháp thử picmen và chất màu trên men | 85 |
| Chương IV. CÁC PICMEN VÀ CHẤT MÀU DƯỚI MEN CHO GỐM XỐP | 87 |
| 4.1. Các picmen và chất màu xanh | 88 |
| 4.2. Các picmen và chất màu xanh lá cây | 91 |
| 4.3. Các picmen và chất màu vàng | 93 |
| 4.4. Các picmen và chất màu nâu | 94 |
| 4.5. Các picmen và chất màu đen | 95 |
| 4.6. Các yêu cầu đối với các chất màu dưới men của gốm xốp | 98 |

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CHẤT MÀU GỐM SỨ

Chịu trách nhiệm xuất bản :
BÙI HỮU HẠNH

| | |
|-------------------------------|-----------------|
| <i>Biên tập kỹ, mỹ thuật:</i> | NGUYỄN TIẾN HỘI |
| <i>Chế bản:</i> | LÊ THỊ HƯƠNG |
| <i>Sửa bản in:</i> | NGUYỄN TIẾN HỘI |
| <i>Bìa:</i> | NGUYỄN HỮU TÙNG |

In 500 cuốn khổ 17 × 24cm, tại Xưởng in Nhà xuất bản Xây dựng. Giấy chấp nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số 136/XB-QLXB-8, ngày 13-2-2004. In xong nộp lưu chiểu tháng 4-2004.

6C7-6C7.7 136 - 2004
XD- 2004

Giá : 18.000^d