

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀU VÀNG $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ SỬ DỤNG CHO CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT GẠCH MEN

Đến Tòa soạn 15-11-2006

PHAN VĂN TƯỜNG, LÊ ĐÌNH QUÝ SƠN

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

SUMMARY

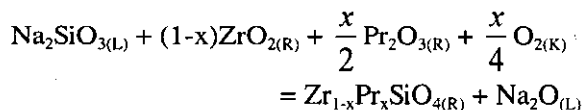
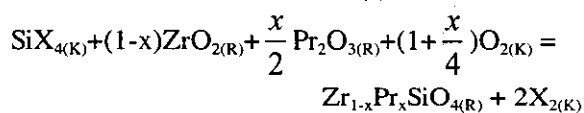
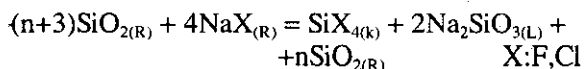
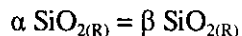
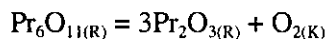
By using quartz sand in Thua-Thien-Hue and the necessary chemicals, we have determined the optimal conditions (firing temperature, composition) for the synthesis of the yellow pigment in the silicate zircon lattice with chromophore ion Pr^{4+} . The synthesized pigment is the same colour characterization in comparison with the European one on the glaze of ceramic tile.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chất màu trên cơ sở mạng tinh thể nền silicat zircon, có rất nhiều loại màu khác nhau (hồng, đỏ, nâu, xanh, vàng...) có đặc tính bền hoá, bền nhiệt, bền trong men... do đó đã được nhiều tác giả nghiên cứu [1, 2, 4, 5]. Trong báo cáo này chúng tôi giới thiệu kết quả tổng hợp chất màu vàng $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$.

Theo các tác giả trước [4 - 6] thì việc tổng hợp chất màu này là thực hiện phản ứng $ZrO_2 + SiO_2 = ZrSiO_4$ trong sự có mặt của chất gây màu là Pr_6O_{11} và hệ chất khoáng hóa là $NaF+NaCl$.

Trong khi nung phối liệu thì xảy ra một loạt quá trình biến hóa như sau:



Nhờ có sự xuất hiện pha khí, pha lỏng, chuyển dạng thù hình pha rắn nên các phản ứng trên xảy với tốc độ nhanh chóng ngay ở nhiệt độ không cao để tạo thành tinh thể sản phẩm.

Thành phần pha của chất màu được xác định theo phổ XRD (Máy SIEMEN D5005, ống phát tia X bằng Cu, $K= 1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40 KV, cường độ dòng 30 mA, góc quét 2θ từ 5° đến 70°).

Để đánh giá sắc thái màu chúng tôi lấy 6% màu sản phẩm trộn với men (84% frit Huế và 16% cao lanh Pháp). Mẫu gạch sau khi tráng men xong được đo màu trên thiết bị Micromatch Plus. Các giá trị đặc trưng sắc thái màu do Micromatch Plus cho biết gồm:

L đặc trưng cho độ sáng tối, có giá trị âm (ứng với màu đen) đến giá trị dương (ứng với màu trắng).

a đặc trưng cho sắc thái màu từ xanh lục (giá trị âm) đến màu đỏ (giá trị dương).

b đặc trưng cho sắc thái màu từ xanh nước biển (giá trị âm) đến vàng (giá trị dương).

Trong nghiên cứu tổng hợp chất màu vàng này chúng tôi quan tâm chủ yếu đến giá trị của b, giá trị b càng lớn thì cường độ màu vàng càng cao.

II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát vai trò chất khoáng hóa và nhiệt độ nung

Trong dãy thí nghiệm này chúng tôi cố định tốc độ nung nhiệt là 10°C/phút và thời gian giữ mẫu ở nhiệt độ cực đại là 60 phút, thay đổi thành phần chất khoáng hóa NaF, NaCl và nhiệt độ nung từ 900°C đến 1100°C.

Bảng 1 trình bày thành phần phối liệu. Bảng 2 trình bày kết quả đo màu men của các mẫu chất màu thu được. Trong phần dưới của bảng 2 chúng tôi trình bày thêm kết quả đo màu của các mẫu khi thay đổi tốc độ nung (5°C/phút đến 20°C/phút) thời gian lưu mẫu (1 giờ và 2 giờ) và lượng chất sinh màu Pr₆O₁₁ (từ 3% đến 9%) của mẫu PNII để tìm điều kiện tối ưu. Phía cuối bảng 2 có đưa ra kết quả đo màu men của một số màu vàng tốt nhất đang nhập ngoại.

Bảng 1: Thành phần phối liệu các chất màu

| Thành phần, % | Ký Hiệu | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | PN I | PN II | PNIII | PN IV | PN V | PN VI | PNVII | PNIX |
| NaF | 3 | 4 | 4 | 4 | 5 | 3 | 4 | - |
| NaCl | 4 | 3 | 4 | 2 | 3 | 2 | - | 4 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| ZrO ₂ | 58,48 | 58,48 | 57,81 | 59,16 | 57,81 | 59,83 | 60,5 | 60,5 |
| SiO ₂ | 28,52 | 28,52 | 28,19 | 28,84 | 28,19 | 29,17 | 29,5 | 29,5 |
| Tổng | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Bảng 2: Kết quả đo màu men của các chất màu

| STT | Ký hiệu màu | Kết quả đo màu men | | |
|-----|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| | | L (+ trắng - đen) | a (+ đỏ - xanh lục) | b (+ vàng - xanh mực) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | PNI-900°C/1h | 80,4 | -3,38 | 73,56 |
| 2 | PNI-1000°C/1h | 84,74 | -7,09 | 69,43 |
| 3 | PNI-1100°C/1h | 84,98 | -7,39 | 67,08 |
| 4 | PNII-900°C/1h | 80,09 | -2,76 | 79,29 |
| 5 | PNII-1000°C/1h | 83,93 | -5,68 | 73,76 |
| 6 | PNII-1100°C/1h | 84,25 | -6,42 | 72,45 |
| 7 | PNIII-900°C/1h | 78,96 | -4,43 | 72,57 |
| 8 | PNIII-1000°C/1h | 85,09 | -7,59 | 65,91 |
| 9 | PNIII-1100°C/1h | 85,14 | -8,06 | 65,48 |
| 10 | PNIV-900°C/1h | 80,14 | -4,24 | 68,58 |
| 11 | PNIV-1000°C/1h | 85,14 | -7,35 | 67,09 |
| 12 | PNIV-1100°C/1h | 85,5 | -8,16 | 63,02 |
| 13 | PNV-900°C/1h | 81,86 | -7,45 | 60,32 |
| 14 | PNV-1000°C/1h | 85,65 | -8,4 | 61,3 |
| 15 | PNV-1100°C/1h | 86,31 | -9,1 | 56,12 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--|-------|-------|-------|
| 16 | PNVI-900°C/1h | 80,08 | -5,3 | 72,07 |
| 17 | PNVI-1000°C/1h | 84,4 | -6,99 | 69,36 |
| 18 | PNVI-1100°C/1h | 85,01 | -7,69 | 65,95 |
| 19 | PNVII-900°C/1h | 83,09 | -4,76 | 68,09 |
| 20 | PNVII-1000°C/1h | 84,25 | -6,56 | 63,47 |
| 21 | PNVII-1100°C/1h | 84,48 | -7,8 | 61,94 |
| 22 | PNII-800°C/1h | 82,32 | -2,2 | 74,24 |
| 23 | PNII-900°C/2h | 84,56 | -7,42 | 61,77 |
| 24 | PNII-900°C/1h - 5°C/Phút | 84,5 | -6,73 | 63,88 |
| 25 | PNII-900°C/1h - 20°C/Phút | 82,99 | -3,54 | 74,4 |
| 26 | PNII-900°C/1h (Pr ₆ O ₁₁ = 3%) | 84,46 | -6,85 | 66,94 |
| 27 | PNII-900°C/1h (Pr ₆ O ₁₁ = 9%) | 82,93 | -4,81 | 73,14 |
| PNIX nung ở 900 đến 1100°C đều có màu trắng ngà, không có màu vàng. | | | | |
| Màu của châu Âu (có giá trị b _{TB} = 77) | | | | |
| 28 | KT2431 (Hãng CCT) | 77,78 | -3,55 | 76,49 |
| 29 | KT2451 (Hãng CCT) | 77,84 | -1,4 | 79,17 |
| 30 | CT1301 (Hãng Johson) | 78,31 | -4,23 | 75,23 |

Bảng 3: Giá trị b của các mẫu PNI+PNIX

| Mẫu | PNI | PNII | PNIII | PNIV | PNV | PNVI | PNVII | PNIX |
|----------------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| 900°C/ lưu 1h | 73,56 | 79,29 | 72,57 | 68,58 | 60,32 | 72,07 | 68,09 | Không thu được màu vàng |
| 1000°C/ lưu 1h | 69,43 | 73,76 | 65,91 | 67,09 | 61,3 | 69,36 | 63,47 | |
| 1100°C/ lưu 1h | 67,08 | 72,45 | 65,48 | 63,02 | 56,12 | 65,95 | 61,94 | |

Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy:

1) Chỉ dùng NaCl làm chất khoáng hóa (PNIX) thì sản phẩm không có màu vàng, nghĩa là không tạo được dung dịch rắn Pr⁴⁺ thay thế vào vị trí Zr⁴⁺.

2) Chỉ dùng NaF (PNVII) sản phẩm cũng không có màu vàng với chỉ số cao của giá trị b.

3) Phải dùng hỗn hợp chất khoáng hóa có tỷ lệ (%) của NaF/NaCl = 4/3 (PNII) cho sản phẩm có cường độ màu vàng cao nhất (b có giá trị 79,29).

4) Nhiệt độ nung thích hợp là 900°C.

2. Ảnh hưởng của tốc độ nâng nhiệt và thời gian lưu mẫu

Khi giữ giá trị nhiệt độ nung là 900°C và

thời gian lưu nhiệt là 1 giờ với mẫu PNII thì tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút (mẫu số 4) có giá trị b lớn nhất (79,29) so với tốc độ nâng nhiệt là 5°C/phút (mẫu số 24) và so với tốc độ nâng nhiệt là 20°C/phút (mẫu số 25).

Cùng với mẫu PNII, tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút và nhiệt độ cực đại là 900°C nhưng lưu mẫu 2h (mẫu số 23) cho màu có giá trị b bé hơn so với lưu mẫu 1 giờ (mẫu số 4).

3. Ảnh hưởng của lượng chất sinh màu:

So sánh giữa các mẫu số 4 (6% Pr₆O₁₁) số 26 (3% Pr₆O₁₁) và số 27 (9% Pr₆O₁₁) cho thấy mẫu số 4 có giá trị b lớn nhất, điều này có thể cho rằng mẫu số 4 ứng với lượng tối đa của Pr⁴⁺ trong dung dịch rắn Zr_{1-x}Pr_xSiO₄. Ở phần khảo

sát phổ XRD dưới đây chúng tôi sẽ nói kỹ hơn.

4. Tìm điều kiện tối ưu về thành phần cho tổng hợp chất màu vàng $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$

Mẫu số 4 (PNII) cho màu có giá trị b cao hơn màu ngoại. Tuy nhiên thành phần của mẫu này chưa hẳn đã tối ưu về mặt kinh tế. Vì vậy chúng tôi khảo sát tìm điều kiện tối ưu về thành phần cho tổng hợp chất màu vàng với hàm mục tiêu là giá trị b và yêu cầu thu được chất màu có giá trị b tương đương màu ngoại ($b_{TB} = 77$). Thực hiện theo phương án trực giao bậc hai, số biến khảo sát gồm: Phần trăm khối lượng của NaF, NaCl, Pr_6O_{11} . Số thí nghiệm lặp lại ở tâm là 2 ($K = 3, \alpha^2 = 1,65$)[7]. Trên cơ sở các thành

phần phối liệu khảo sát ở bảng 1 và kết quả đo màu men ở bảng 2, chúng tôi đã chọn thành phần phối liệu của mẫu số 4 làm mức gốc, vùng tối ưu về thành phần phối liệu chất màu vàng như bảng 4.

Như vậy chuẩn bị 16 thí nghiệm với công thức phối liệu và kết quả đo màu men sau tổng hợp được trình bày ở bảng 5. Trong đó tiến hành bổ sung 3 thí nghiệm tại tâm để đánh giá phương sai tái hiện S_{th} [7]. Từ các giá trị $Y (L^*, a^*, b^*)$ của 3 mẫu bổ sung tương ứng: (79,92; -1,57; 80,53); (80,65; -1,44; 79,63); (80,72; -0,56; 79,88) đã tính được $S_{th(L)}^2 = 0,2$; $S_{th(a)}^2 = 0,30$; $S_{th(b)}^2 = 0,22$.

Bảng 4: Các biến trong ma trận trực giao bậc hai

| Biến | Thành phần % khối lượng | | | | |
|-------------------|-------------------------|-------------|-------------------|---------|---------|
| | $Z_1(NaF)$ | $Z_2(NaCl)$ | $Z_3(Pr_6O_{11})$ | ZrO_2 | SiO_2 |
| Mức gốc (Z_0) | 4 | 3 | 6 | 58,48 | 28,52 |
| ΔZ | 0,5 | 0,5 | 1,5 | | |
| Min -1 | 3,5 | 2,5 | 4,5 | | |
| Max +1 | 4,5 | 3,5 | 7,5 | | |
| -1,285 | 3,358 | 2,358 | 4,073 | | |
| +1,285 | 4,642 | 3,642 | 7,927 | | |

Bảng 5: Phương án trực giao bậc 2 với $k=3, no=2$

| STT | Ký hiệu | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | Kết quả đo màu men | | |
|-----|-------------|-------|--------|--------|--------|--------------------|-------|--------------|
| | | | | | | L | a | b |
| 1 | PN1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 82,09 | -3,61 | 74,21 |
| 2 | PN2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 80,60 | -2,23 | 79,31 |
| 3 | PN3 | 1 | 1 | -1 | -1 | 81,23 | -3,89 | 76,27 |
| 4 | PN4 | 1 | -1 | 1 | -1 | 80,54 | -2,4 | 78,94 |
| 5 | PN5 | 1 | 1 | -1 | 1 | 81,78 | -3,05 | 76,26 |
| 6 | PN6 | 1 | -1 | 1 | 1 | 80,85 | -1,24 | 81,93 |
| 7 | PN7 | 1 | 1 | 1 | -1 | 81,21 | -2,95 | 77,64 |
| 8 | PN8 | 1 | -1 | -1 | -1 | 80,93 | -2,57 | 78,59 |
| 9 | PN9 | 1 | 1,285 | 0 | 0 | 80,89 | -2,99 | 77,04 |
| 10 | PN10 | 1 | -1,285 | 0 | 0 | 79,54 | 0,28 | 81,26 |
| 11 | PN11 | 1 | 0 | 1,285 | 0 | 80,24 | -1,36 | 78,35 |
| 12 | PN12 | 1 | 0 | -1,285 | 0 | 79,68 | -0,62 | 82,25 |
| 13 | PN13 | 1 | 0 | 0 | 1,285 | 79,71 | -1,73 | 79,94 |
| 14 | PN14 | 1 | 0 | 0 | -1,285 | 82,27 | -3,98 | 77,00 |
| 15 | PN15 | 1 | 0 | 0 | 0 | 79,92 | -1,57 | 80,53 |
| 16 | PN16 | 1 | 0 | 0 | 0 | 80,65 | -1,44 | 79,63 |

Ghi chú: $X_j = (Z_j - Z_0) / \Delta Z$

Từ các giá trị b ở bảng 5, ta lập được phương trình hồi qui tổng quát (1).

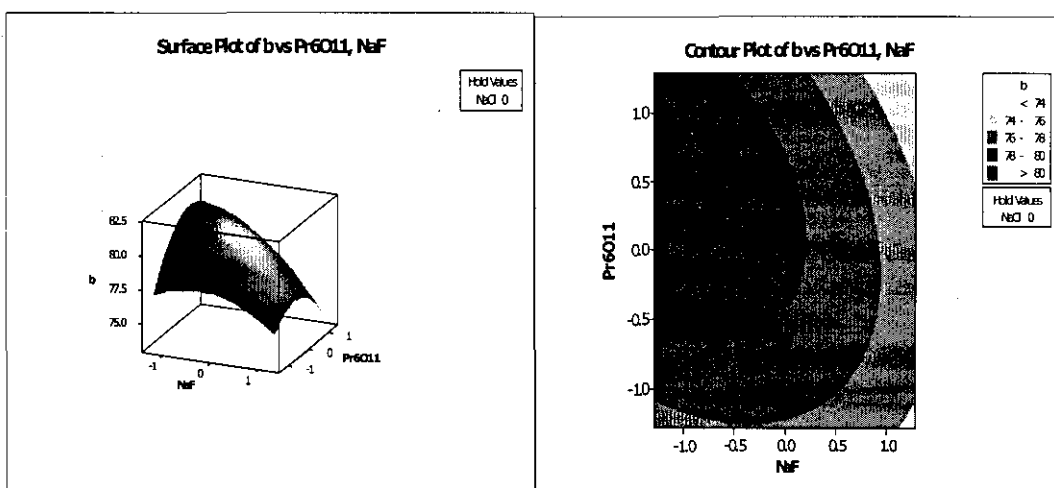
$$\hat{b} = 80,41 - 1,75X_1 - 0,24X_2 + 0,36X_3 - 0,46X_1X_2 - 0,89X_1X_3 - 0,14X_2X_3 - 0,9X_1^2 - 0,21X_2^2 - 1,31X_3^2 \quad (1)$$

Phương trình thu gọn sau khi đã loại các hệ số không có ý nghĩa:

$\hat{b} = 80,26 - 1,75X_1 - 0,89X_1X_3 - 0,9X_1^2 - 1,31X_3^2$ (2). Phương trình (2) có chỉ số Fishser $F = S_{du(b)}^2 / S_{th(b)}^2 = 1,8/0,22 = 8,32 < F_{1-p}(f_1 = 11, f_2 = 2; P = 0,05) = 19,4$ cho nên phương trình (2) là tương thích với thực nghiệm. Qui đổi phương trình (2) về các biến Z1, Z2, Z3 (thành phần % khối lượng của NaF, NaCl, Pr_6O_{11}) thu được phương trình (3):

$$b = -12,78 + 32,42Z_1 + 11,73Z_3 - 1,19Z_1Z_3 - 3,6Z_1^2 - 0,58Z_3^2 \quad (3)$$

Phương trình hồi qui (1) và phương trình (3) cho thấy cường độ màu vàng (giá trị b) là một hàm bậc 2, phụ thuộc chính vào hàm lượng NaF (Z_1) và Pr_6O_{11} (Z_3). Riêng hàm lượng NaCl (Z_2) thay đổi trong vùng tối ưu (2,5% - 3,5%) thì hầu như ảnh hưởng không đáng kể đến giá trị b.



Hình 1: Bề mặt bậc 2 biểu diễn ảnh hưởng của X_1 (NaF), X_3 (Pr_6O_{11}) đến giá trị b

Từ phương trình (3) ta có thể xác định được thành phần phối liệu cho tổng hợp chất màu có cường độ màu vàng (b^*) từ thấp đến cao theo mong muốn. Tuy nhiên với mục tiêu tổng hợp chất màu có giá trị $b = 77$, thì chúng ta có thể chọn ngay mẫu PN14 là mẫu đạt yêu cầu. Vì mẫu này có $b = 77$ và hàm lượng chất sinh màu là thấp nhất (Pr_6O_{11} : 4,07%, NaF: 4%, NaCl: 3%, ZrO_2 : 58,48%, SiO_2 : 28,52%) (bảng 5 và hình 2).

5. Thành phần pha và hình thái sản phẩm

Khảo sát phổ XRD (hình 3) mẫu màu tối ưu (PN14) cho thấy chỉ có pha silicat zircon, ngoài ra còn một ít ZrO_2 (baddeleyite), và hoàn toàn không có pic đặc trưng cho oxit praseodym. Chúng tỏ tất cả Pr_6O_{11} đã tham gia trong mạng

lưới silicat zircon (vì praseodym còn có mức oxy hóa Pr^{4+} với bán kính ở số phối trí 6 là 0,99 Å, còn của Zr^{4+} có bán kính 0,86 Å) nên dựa vào thành phần hóa học và thành phần pha có thể tính được công thức cấu tạo của chất màu sản phẩm là $Zr_{0,95}Pr_{0,05}SiO_4$.

III - KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được chất màu vàng trên cơ sở mạng lưới silicat zircon từ cát thạch anh Thừa-Thiên-Huế và các hóa chất cần thiết.

- Kết quả phân tích cấu trúc và thành phần hóa học cho thấy sản phẩm màu có công thức $Zr_{0,95}Pr_{0,05}SiO_4$.

- Chất màu tổng hợp được có đặc trưng màu sắc tương đương và cao hơn một số màu của Châu Âu là KT2431, KT2451 (Hãng CCT) & CT1301 (Hãng Johnson).

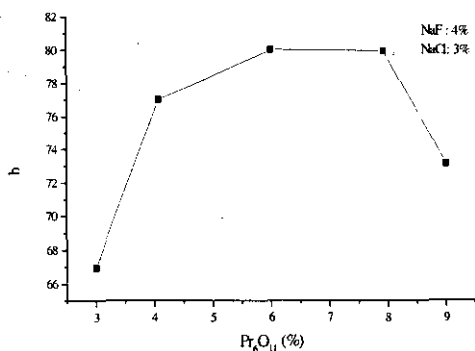
Các tác giả chân thành cảm ơn chương trình NCCB của nhà nước đã hỗ trợ kinh phí thực hiện công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

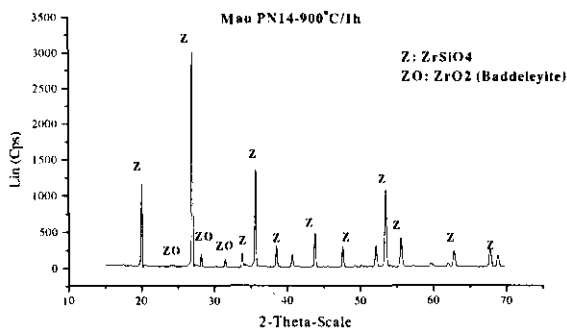
1. J. A. Badenes, M. Llusar, M. A.Tena, J. Calbo. Journal of the European Ceramic Society (22), P. 1981 - 1990 (2002).
2. J. K. Kar, R. Stevens, C. R. Bowen. Advances in Applied Ceramics, 104 (5), P.

233 - 238 (2005).

3. Stefan Stefanov. Ceramic Glazes. Bauverlag. Germany (1998).
4. M. Trojan. Dyes and Pigments, (9), P. 261 - 273 (1988).
5. M. Trojan. Dyes and Pigments, (13), P. 281 - 287 (1990).
6. K. M. Trappen, R. A. Eppler. Journal of American Ceramic Society, 72 (6), P. 882 - 885 (1989).
7. X. L. Akhnadarôva, V. V. Kapharóp. Tối ưu hóa thực nghiệm trong hóa học & kỹ thuật hóa học. Trường Đại học Kỹ thuật Tp. Hồ Chí Minh (biên dịch) (1994).



Hình 2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của % Pr₆O₁₁ đến cường độ màu b



Hình 3: Phổ XRD mẫu PN14 nung 900°C/1h