

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP ĐÁ QUÝ NHÂN TẠO TỪ BỘT THỦY TINH

Hồ Thị Ngọc Sương*, Nguyễn Thị Lương, Phan Thị Hồng Thủy, Lê Ngọc Huyền

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM

*Email: suonghtn@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài 12/12/2016; Ngày chấp nhận đăng: 09/02/2017

TÓM TẮT

Kim cương (C), ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$) và emerald ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{:Cr}$) là các loại đá quý được biết đến do có độ trong suốt cao, độ cứng lớn và màu sắc đẹp,... Bên cạnh đó còn tồn tại các loại đá quý giá trị khác như đá kết tinh có độ bóng và thẩm mỹ cao cũng rất được quan tâm. Trong bài báo này, nghiên cứu tổng hợp đá quý từ bột thủy tinh cho ra loại sản phẩm có giá trị cao và được sử dụng trong lĩnh vực trang sức. Đặc tính của sản phẩm được phân tích bởi phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và được công ty vàng bạc đá quý kiểm chứng.

Từ khoá: Đá quý nhân tạo, ruby, sapphire, emerald, phương pháp tổng hợp, đá kết tinh.

1. GIỚI THIỆU

Đá quý rất có giá trị bởi vẻ đẹp, độ bền và tính quý hiếm đặc biệt để làm trang sức như kim cương, ruby, sapphire, cẩm thạch... Thành phần chính của đá quý là đơn tinh thể, bên cạnh đó cũng tồn tại những loại đá quý với cấu trúc vô định hình như đá opal [1]. Các khoáng tự nhiên có chất lượng cao ngày càng trở nên khan hiếm. Do nhu cầu và giá trị của đá quý trong lĩnh vực trang sức ngày càng tăng đã thúc đẩy con người tìm kiếm nhiều phương pháp để tổng hợp chúng. Đá quý nhân tạo và đá quý tự nhiên có cùng thành phần và cấu trúc tinh thể. Sự sao chép lại vẻ đẹp của đá quý tự nhiên là mục đích chính của nhiều nhà khoa học.

Một số phương pháp tổng hợp đá quý lần lượt ra đời như phương pháp Verneuil, phương pháp flux và phương pháp thủy nhiệt... Các loại đá quý được tổng hợp nhiều nhất là ruby, sapphire, kim cương, emerald, spinel và opal. Tinh thể ruby được tổng hợp theo phương pháp flux bởi nhà khoa học Gaudin năm 1837. Phương pháp tổng hợp tinh thể emerald được phát triển vào năm 1888 bởi hai nhà khoa học Hauteville và Perrey [2,3]. Phương pháp sử dụng ngọn lửa được phát triển vào năm 1902 bởi Verneuil [1,4]. Phương pháp kéo từ hợp chất nóng chảy được phát minh vào năm 1918 bởi Czochralski [5]. Kim cương được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1955 bởi Bundy và cộng sự [1,6]. Nhiều loại đá quý như tinh thể spinel (MgAl_2O_4) và rutile (TiO_2) cũng đã được tổng hợp.

Hiện nay, đá quý tổng hợp có một thị trường rộng lớn, chúng cũng được dùng nhiều trong lĩnh vực điện tử. Sự phát triển tinh thể emerald bởi phương pháp flux đã tạo nên bộ sưu tập về

đá quý nhân tạo [3,7,8]. Hầu hết các phương pháp trên đều được thực hiện ở áp suất và nhiệt độ cao hay ở những điều kiện đặc biệt khắc nghiệt khác [9,10].

Đá quý nhân tạo hiện luôn là đề tài thu hút sự chú ý của rất nhiều nhà khoa học, địa chất học và ngọc học trên thế giới, với mong muốn có thể thay thế được nguồn đá quý tự nhiên. Tại Việt Nam, hầu hết các tập đoàn đá quý nổi tiếng hay các công ty đá quý vừa và nhỏ chỉ dừng lại ở việc khai thác và gia công đá quý tự nhiên, còn các loại đá quý nhân tạo thường được nhập từ nước ngoài như Pháp, Mỹ, Brazil và Ấn Độ... Thị trường đá quý nhân tạo còn phụ thuộc nhiều vào nước ngoài vì việc sản xuất đá quý nhân tạo tại Việt Nam vẫn còn hạn chế.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Các hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng bao gồm:

Bảng 1. Nguyên liệu sử dụng.

STT	Nguyên liệu	Công dụng	Xuất xứ
1	Bột thủy tinh	Flux	Trung Quốc
2	MoO ₃	Flux	Hàn Quốc
3	V ₂ O ₅	Flux	Hàn Quốc
4	Fe ₂ O ₃	Tạo màu	Trung Quốc
5	CuO	Tạo màu	Trung Quốc
6	TiO ₂	Tạo mầm kết tinh	Việt Nam
7	ZnO	Tạo mầm kết tinh	Trung Quốc
8	ZrSiO ₄	Tạo mầm kết tinh	Nhật Bản

- Cối và chày nghiền, cân 2 số, tủ sấy, lò nung.

2.2. Chuẩn bị phối liệu

Phối liệu gồm bột thủy tinh, ZrSiO₄, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuO, MoO₃, V₂O₅ được cân chính xác và phối trộn với các tỉ lệ khác nhau, sau đó được đưa vào cối nghiền tay và nghiền trong thời gian 1 giờ nhằm mục đích làm tăng độ mịn và đồng nhất phối liệu, Hình 1.

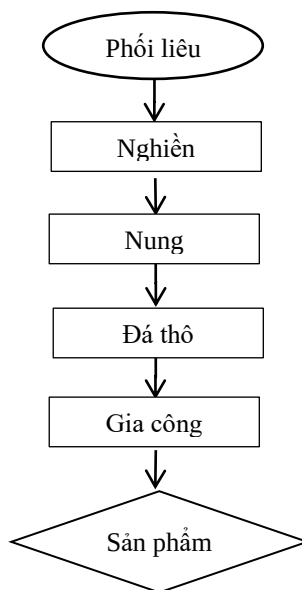
2.4. Phương pháp phân tích

Sản phẩm đá quý sau khi ra khỏi lò nung được đem đo tỷ trọng, đo độ cứng, chụp XRD, SEM để xác định thành phần và cấu trúc tinh thể.

Cấu trúc vật liệu được xác định bởi phương pháp XRD, bề mặt vật liệu được đo SEM, độ cứng, chiết suất...thăm định bởi công ty vàng bạc đá quý.

Bảng 2. Phối liệu được chuẩn bị.

Mẫu	Bột thủy tinh (g)	ZrSiO ₄ (g)	TiO ₂ (g)	ZnO (g)	Fe ₂ O ₃ (g)	CuO (g)	MoO ₃ (g)	V ₂ O ₅ (g)
M ₁	93	5	-	-	-	2	-	-
M ₂	91	7	-	-	-	2	-	-
M ₃	86	12	-	-	-	2	-	-
M ₄	80	-	9,5	9,5	-	1	-	-
M ₅	89,5	-	5	5	-	0,5	-	-
M ₆ , M _{6A}	93,5	-	1	5	-	0,5	-	-
M ₇ , M _{7A}	93,5	-	1	5	0,5	-	-	-
M ₈	94	-	-	5	-	-	1	-
M ₉	94	-	-	5	-	-	-	1



Hình 1. Quy trình thực nghiệm tổng hợp đá quý.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính nguyên liệu

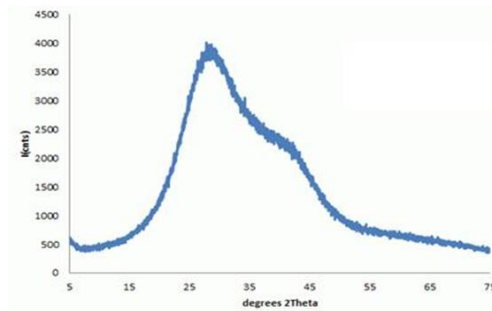
Bột thủy tinh được chuẩn bị với thành phần hóa học theo Bảng 3.

Ở đây B₂O₃ có thành phần rất lớn làm cho thủy tinh dễ chảy và đóng vai trò là “flux”. PbO có hàm lượng rất nhỏ, an toàn trong chế biến và sử dụng.

Ngoài bột thủy tinh, các loại hóa chất nhằm mục đích tạo màu và đóng vai trò xúc tác kết tinh cũng được sử dụng điển hình là các chất như ZrSiO₄, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuO, MoO₃, V₂O₅.

Bảng 3. Thành phần hóa học của bột thủy tinh.

Số thứ tự	Oxit	Thành phần (%)
1	Al_2O_3	12,30
2	B_2O_3	7,83
3	SiO_2	55,00
4	PbO	0,01
5	Na_2O	4,42
6	CaO	10,30
7	Oxit khác	10,14



Hình 2. Kết quả đo XRD của mẫu thủy tinh.

3.2. Quá trình hình thành tinh thể

3.2.1. Ảnh hưởng của ZrSiO_4 đến quá trình hình thành tinh thể

Cho ZrSiO_4 với những tỉ lệ khác nhau (5 - 12%) vào phối liệu. Sau khi nung ở nhiệt độ 1120°C và thời gian lưu nhiệt là 1 giờ 30 phút, kết quả cho thấy mẫu chưa đạt. Cụ thể là các mẫu M_1 , M_2 , M_3 chưa đạt về độ bóng, bề mặt vật liệu có bột khí, có xuất hiện những đốm trắng nhỏ rải rác khắp bề mặt và trong lòng vật liệu. Kết quả được thể hiện trên Hình 3. Ở nhiệt độ cao, khi phối liệu nóng chảy thì ZrSiO_4 sẽ tan hết trong khối thủy tinh nóng chảy và sẽ kết tinh lại khi làm nguội, do đó các mẫu có các đốm trắng nhỏ li ti. Mẫu M_3 được chọn cho các khảo sát tiếp theo. Khi tăng nhiệt độ lên 1130°C , thời gian lưu vẫn giữ nguyên thì vật liệu có độ bóng cao, tuy nhiên số lượng đốm màu trắng giữ nguyên (Hình 4b). Khi nhiệt độ nung được giữ ở 1120°C và thời gian lưu được tăng lên đến 2 giờ 30 phút, kết quả vẫn chưa đạt về chất lượng, được thể hiện trên Hình 4c. Cụ thể thì đốm trắng nhỏ xuất hiện với mật độ cao hơn nhưng không phát triển về kích thước.

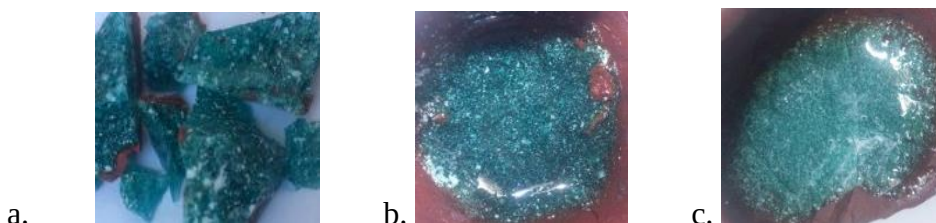
Như vậy, khi tăng nhiệt độ nung hay thời gian lưu thì kết quả vẫn chưa được khả quan. Với kết quả này đã kết tinh hình thành không đẹp, độ thẩm mỹ chưa cao. Nghiên cứu tiếp theo sẽ hướng đến sự hình thành tinh thể của TiO_2 , ZnO .

3.2.2. Ảnh hưởng của TiO_2 , ZnO đến quá trình hình thành tinh thể

Ở đây TiO_2 , ZnO được sử dụng để làm xúc tác kết tinh. Nhiệt độ nung ở đây là 1110°C , thời gian lưu nhiệt 1 giờ 30 phút. Khi cho TiO_2 , ZnO vào với tỉ lệ 1:1, kết quả cho thấy M_4 , với



Hình 3. Sử dụng $ZrSiO_4$ với những tỉ lệ khác nhau.



Hình 4. Khảo sát mẫu M_3 với nhiệt độ nung và thời gian lưu khác nhau. a) $T=1120^{\circ}C$, $t_{lưu}=1$ giờ 30 phút, b) $T=1130^{\circ}C$, $t_{lưu}=1$ giờ 30 phút, c) $T=1120^{\circ}C$, $t_{lưu}=2$ giờ 30 phút.

bề mặt có bông đen xuất hiện dày đặc, số lượng bông rất nhiều, bông xanh đen xen lẫn. M_5 với bề mặt sản phẩm thu được bông rất nhiều, nhạt hơn, tuy nhiên sản phẩm còn đục, chưa bóng (Hình 5a). Tiếp tục khảo sát với tỉ lệ TiO_2 và ZnO là 1:5, kết quả thu được khả quan hơn. Cụ thể, bề mặt M_6 , M_7 xuất hiện những bông trong suốt xen lẫn với nền thủy tinh có màu trắng sữa, bề mặt sản phẩm bóng (Hình 5b). Từ kết quả trên, M_6 , M_7 được sử dụng cho khảo sát tiếp theo. Khi nâng thời gian lưu nhiệt lên 3 giờ 30 phút nhằm mục đích phát triển kích thước tinh thể, kết quả thu được thể hiện trên Hình 5c. Tại đây, M_{6A} , M_{7A} với bề mặt có bông lớn lên rõ rệt, nền thủy tinh màu trắng sữa còn lại rất ít. Với kết quả này, M_{6A} được chọn để đem phân tích xác định cấu trúc. Khảo sát tiếp theo sẽ khảo sát đến quá trình hình thành tinh thể của V_2O_5 , MoO_3 .

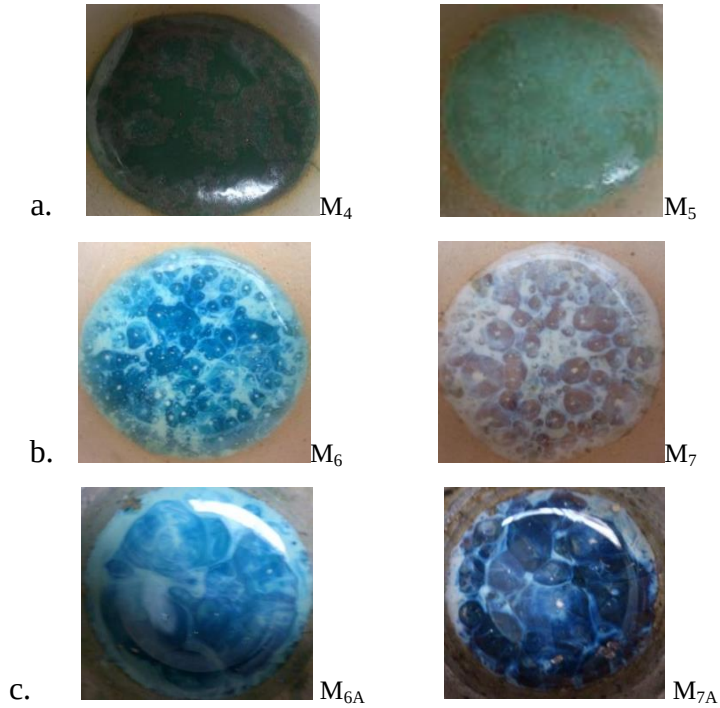
3.2.3. Ảnh hưởng của V_2O_5 , MoO_3 đến quá trình hình thành tinh thể

Khi thay TiO_2 bằng MoO_3 , V_2O_5 thì kết quả không đạt. Cụ thể, M_8 và M_9 xuất hiện những đốm trắng như trường hợp của $ZrSiO_4$ ban đầu. Kết quả được thể hiện trên Hình 6.

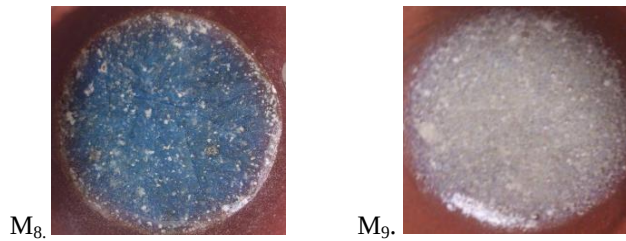
Như vậy, với việc nghiên cứu đá quý – đá kết tinh thì việc sử dụng TiO_2 , ZnO để làm xúc tác kết tinh là hiệu quả nhất. Qua thời gian nghiên cứu, sản phẩm thu được có độ trong, độ bóng cao, màu sắc đẹp, được đem đi phân tích bởi các phương pháp SEM, XRD...

3.3. Đặc tính của sản phẩm

Từ kết quả trên, mẫu M_{6A} thu được với điều kiện lưu nhiệt 3 giờ 30 phút, được đem đi xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD, SEM và được đưa vào kiểm định đá quý. Kết quả được thể hiện trong Hình 5, Hình 6.

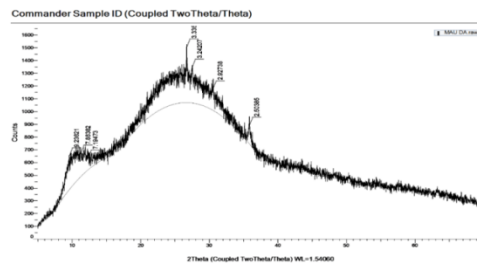


Hình 5. Sử dụng TiO_2 , ZnO làm xúc tác kết tinh. a) $TiO_2:ZnO = 1:1$, $T=1110^0C$, $t_{lưu} = 1$ giờ 30 phút, b) $TiO_2:ZnO = 1:5$, $T=1110^0C$, $t_{lưu} = 1$ giờ 30 phút, c) $TiO_2:ZnO = 1:5$, $T=1110^0C$, $t_{lưu} = 3$ giờ 30 phút.

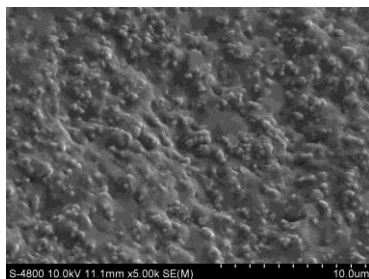


Hình 6. Ảnh hưởng của V_2O_5 , MoO_3 đến quá trình hình thành tinh thể.

So sánh với phổ XRD của mẫu thủy tinh ban đầu, kết quả trên Hình 7 thể hiện sản phẩm là pha vô định hình, bên cạnh đó xuất hiện vài đỉnh, thể hiện có sự xuất hiện tinh thể.



Hình 7. Phổ nhiễu xạ XRD.



Hình 8. Ảnh chụp SEM.

Ảnh chụp SEM (Hình 8) cho thấy pha tinh thể có tồn tại và phân bố đều trên nền pha thủy tinh như một thể thống nhất.

Kết quả chứng tỏ trên bề mặt có xuất hiện tinh thể nhưng phát triển tinh thể về chiều sâu còn ít do thời gian lưu còn ngắn. Với kết quả như vậy, sản phẩm được đem gia công và được sử dụng trong lĩnh vực trang sức (Hình 9).



Hình 9. Sản phẩm sau gia công.

4. KẾT LUẬN

Trong bài viết này, sản phẩm tạo ra là đá kết tinh, được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh từ pha thủy tinh cơ sở. Sản phẩm được tổng hợp ở điều kiện nhiệt độ nung là 1110°C, thời gian lưu nhiệt là 3 giờ 30 phút. Ở đây, các oxit TiO_2 , ZnO được sử dụng để làm xúc tác kết tinh. Sản phẩm có xuất hiện pha tinh thể, tuy nhiên chiều sâu tinh thể phát triển chưa đủ do thời gian lưu nhiệt còn ngắn. Đề tài được thực hiện ở điều kiện còn hạn chế nên kết quả đạt chưa cao. Đề tài nên được nghiên cứu tiếp để có kết quả hoàn thiện hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shuji Oishi (2003), Crystal Growth of gemstones, Department of Environmental Science and Technology, Shinshu University, Japan, Pages 561-580.
2. Pei lun Lee (2011), “Effects of Cr^{3+} impurity concentration on the crystallography of synthetic emerald crystals”, Journal of Crystal Growth, Pages 263 – 267.
3. S.N. Barilo et al (1999), “Controlled crystallization of emerald from the fluxed melt”, Journal of Crystal Growth (198/199), Pages 716 – 722.
4. Floricica Barvinschi et al. (1999), “Modelling of Verneuil process for the sapphire crystal growth”, Journal of Crystal Growth (198/199), Pages 239 – 245.

5. Jochen Friedrich et al. (2015), “Czochralski Growth of Silicon Crystals”, Handbook of Crystal Growth.
6. Hitoshi Sumiya (2014), “HPHT Synthesis of Large, high – quality, single crystal diamond”, Hard materials (Volume 3).
7. GMuller, J Friedrich (2005), “Crystal Growth, Bulk: Methods”, Science and Technology (2005), Pages 1866–1873.
8. J.Q.Yan (2015), “Flux growth utilizing the reacting between flux crucible”, Journal of Crystal Growth.
9. V.N. Kurllov, B.M. Epelbaum(1998), “EFG growth of sapphire tubes up to 85 mm in diameter”, Journal of Crystal Growth (187), Pages 107 – 110.
10. Ye.V. Kryvonosov (2005), “Growth of long sapphire crystals of optical quality”, Journal of Crystal Growth (275), Pages 691–696.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF GEMSTONES FROM GLASS POWDER

Ho Thi Ngoc Suong*, Nguyen Thi Luong, Phan Thi Hong Thuy, Le Ngoc Huyen

Ho Chi Minh city University of Food Industry

*Email: suonghtn@cntp.edu.vn

Diamond (C), ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$), and emerald ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{:Cr}$) are well-known gemstones. The gemstones are highly valued due to their transparency, hardness and beauty... Besides, there are many special types of crystalline rock due to their transparency and beauty. In this paper, synthesis of gemstones from glass powder for making gemstones that are highly valued, usually used for jewelry. Their characteristics were analyzed by X – ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and were tested by jewelry company.

Key words: Synthetic gemstones, ruby, sapphire, emerald, synthetic methods.