

Ảnh hưởng của sodium humate và sodium lignosulfonate tới tính dẻo của phối liệu in 3D sản xuất sứ dân dụng

Nguyễn Thị Luyện*, Mai Văn Dương, Nguyễn Thu Hà

Viện Nghiên cứu Sành sứ Thủy tinh Công nghiệp, 132 Nguyễn Tuấn, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/10/2023; ngày chuyển phản biện 13/10/2023; ngày nhận phản biện 29/10/2023; ngày chấp nhận đăng 3/11/2023

Tóm tắt:

Tính dẻo là một tính chất vật lý quan trọng của vật liệu gốm, thể hiện khả năng tạo hình trong sản xuất gốm sứ truyền thống - được làm từ hỗn hợp chứa đất sét, cao lanh - trường thạch - thạch anh. Bài báo trình bày ảnh hưởng của phụ gia sodium humate và sodium lignosulfonate tới tính dẻo - đặc trưng bởi chỉ số dẻo và cường độ uốn mội của phối liệu in 3D sản xuất sứ dân dụng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng sodium humate hàm lượng 0,1-0,5% khối lượng thì cường độ uốn mội của phối liệu tăng trong khi chỉ số dẻo không có sự thay đổi đáng kể so với mẫu không có phụ gia; hàm lượng sodium lignosulfonate 0,2-0,9% khối lượng thì cường độ uốn mội của phối liệu cũng có xu hướng tăng dần và bắt đầu có dấu hiệu giảm khi tăng hàm lượng phụ gia đến 1,0%, chỉ số dẻo của phối liệu tăng lên sau khi thêm 0,2% phụ gia sodium lignosulfonate nhưng sau đó có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng. Trong khoảng hàm lượng khảo sát, cả 2 loại phụ gia đều làm tăng cường độ uốn mội và không làm thay đổi nhiều chỉ số dẻo nhưng cường độ uốn mội của phối liệu khi sử dụng sodium humate tăng cao hơn sodium lignosulfonate.

Từ khóa: cường độ uốn mội, sodium humate, sodium lignosulfonate, tính dẻo.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5

1. Đặt vấn đề

Tính dẻo của phối liệu là khả năng tiếp nhận nước để hình thành một “trạng thái dẻo”, mà dưới tác dụng của lực cơ học trạng thái này bị biến dạng và hình dạng mới hình thành được giữ nguyên khi lực cơ học ngừng tác động. Tính dẻo trong quá trình xử lý vật liệu làm từ đất sét là một tính chất cơ bản vì nó xác định các thông số kỹ thuật để chuyển đổi phối liệu sứ thành một hình dạng nhất định bằng áp lực [1]. Nhờ tính dẻo mà phối liệu sứ có thể tạo hình bằng các phương pháp khác nhau như ép bán khô, tạo hình dẻo (ép dẻo, vuốt gắn ráp trong khuôn thạch cao) hay đổ rót hồ trong khuôn thạch cao. Tính dẻo của phối liệu sứ được đánh giá thông qua chỉ số dẻo, lượng nước tạo hình, cường độ uốn mội. Cường độ uốn mội của phối liệu là chỉ tiêu kỹ thuật rất quan trọng và biểu thị gián tiếp đặc tính dẻo của phối liệu sứ dân dụng. Thông thường, khi phối liệu có độ dẻo cao thì cường độ uốn mội cũng sẽ cao.

Ngày nay, nguồn nguyên liệu đang cạn kiệt dần, chất lượng nguyên liệu sử dụng cho sản xuất sứ dân dụng cũng theo đó giảm xuống, tính dẻo của phối liệu sứ dân dụng cũng vì thế giảm dần. Việc nghiên cứu các biện pháp nâng cao độ dẻo cho phối liệu sứ dân dụng đặc biệt là việc sử dụng phụ gia hóa dẻo hiện nay ngày càng được quan tâm. Với phối liệu sứ dân dụng tạo hình bằng công nghệ in 3D theo phương pháp đùn đòi hỏi phối liệu phải có độ dẻo tốt

để không làm đứt dòng liệu khi đùn, phối liệu cần có sự kết dính tốt, cường độ mội cao. Điều này đòi hỏi sự cần thiết việc sử dụng phụ gia tăng độ dẻo cho phối liệu để có thể tạo mẫu theo yêu cầu thiết kế sản phẩm. Những yếu tố tác động chủ yếu là chủng loại và hàm lượng phụ gia. Phụ gia hóa dẻo trong sản xuất sứ dân dụng có thể kể tới như bentonite, sodium humate, methyl cellulose và các dẫn xuất của cellulose, lignosulfonate. Do có khả năng hấp thụ nước và trương nở thể tích, bentonite có khả năng sử dụng như phụ gia hóa dẻo cho phối liệu [2]. Tuy nhiên, do khả năng hấp thụ nước và trương nở thể tích lớn dẫn tới làm tăng độ co sấy. Phụ gia có nguồn gốc từ cellulose làm tăng chỉ số dẻo của phối liệu sứ đồng thời làm tăng độ nhớt dẫn tới khó đùn dẻo [3]. Nghiên cứu này đã chứng minh sự cải thiện khả năng đùn của phối liệu thông qua chỉ số dẻo tăng và giúp quá trình đùn diễn ra dễ dàng. Việc bổ sung sodium lignosulfonate vào phối liệu sứ có thể làm giảm độ nhớt, giảm độ co ngót, giảm thời gian sấy và tăng độ bền cơ học của phối liệu [4]. Phụ gia sodium humate khi thêm vào phối liệu sứ có ảnh hưởng tích cực đến các đặc tính lưu biến, mang lại những cải thiện rõ rệt về cường độ uốn mội [5].

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của sodium humate và sodium lignosulfonate tới độ dẻo và cường độ uốn mội của phối liệu in 3D sản xuất sứ dân dụng được nghiên cứu và thảo luận.

*Tác giả liên hệ: Email: luyen205@gmail.com

Effects of sodium humate and sodium lignosulfonate additives on the plasticity of 3D printing materials for ceramic tableware production

Thi Luyen Nguyen*, Van Duong Mai, Thu Ha Nguyen

Vietnam National Research Institute for Industrial Ceramic and Glass,
132 Nguyen Tuan Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 10 October 2023; revised 29 October 2023; accepted 3 November 2023

Abstract:

Plasticity is an important physical property of ceramic materials. It demonstrates the ability to shape in traditional ceramic production - made from a mixture containing clay, kaolin-gypsum-quartz. In this article, the effects of sodium humate and sodium lignosulfonate additives on plasticity - characterised by the plasticity index and green flexural strength of 3D printing materials for ceramic tableware production are examined. The results show that when adding sodium humate content from 0.1-0.5 wt.%, the green flexural strength of the mixture increases while the plasticity index does not change significantly compared to the sample without additives. When adding sodium lignosulfonate additive from 0.2-0.9 wt.%, the green flexural strength of the mixture also tends to gradually increase and begins to decrease when increasing the additive content to 1.0 wt.%, the plasticity of the mixture increases after adding 0.2 wt.% sodium lignosulfonate but then tends to decrease with increasing content. Within the testing content range, both additives increase the green flexural strength and do not change the plasticity index much, but the green flexural strength of the mixture when using sodium humate increased higher than sodium lignosulfonate.

Keywords: green flexural strength, plasticity, sodium humate, sodium lignosulfonate.

Classification numbers: 1.3, 2.5

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Các hóa chất, nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Sodium humate dạng bột đen hàm lượng 45%, độ hòa tan trong nước $\geq 80\%$; sodium lignosulfonate dạng bột màu vàng nâu, hàm lượng $\geq 95\%$, độ hòa tan trong nước $\geq 98\%$; phối liệu sứ trắng dân dụng có thông số như ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật của phối liệu sứ trắng dân dụng.

Độ mịn d_{95} (μm)	Chỉ số dẻo P. Fefferkorn (%)	Cường độ uốn mội (N/mm^2)
18,01	21,48	1,82

2.2. Quy trình thí nghiệm

Phối liệu sứ sau khi ép lọc khung bản được sấy khô, tán nhỏ và cho qua sàng 1 mm. Hòa tan phụ gia hóa dẻo sodium humate, sodium lignosulfonate theo tỷ lệ ở bảng 2 và 3 vào lượng nước cần thiết để đạt độ ẩm đo độ dẻo. 20 mẫu với hàm lượng sodium humate 0,1-0,5% khối lượng được trộn với phối liệu khô đạt độ ẩm 19,5, 20, 20,5 và 21%. 32 mẫu với hàm lượng sodium lignosulfonate 0,2-1,0% khối lượng được trộn với phối liệu khô để đạt độ ẩm 19, 20, 21 và 22%. 4 mẫu phối liệu không có phụ gia được trộn với lượng nước cần thiết để đạt độ ẩm 20, 21, 22 và 23%.

Bảng 2. Chỉ số dẻo, độ ẩm tạo hình và cường độ uốn mội của phối liệu sử dụng sodium humate.

Mẫu	Hàm lượng sodium humate (% khối lượng)	Độ ẩm tạo hình (%)	Chỉ số dẻo P. Fefferkorn (%)	Cường độ uốn mội (N/mm^2)
S00	-	20,96	21,48	1,82
SH01	0,1	20,55	21,10	3,18
SH02	0,2	20,22	21,35	3,19
SH03	0,3	19,98	21,38	3,63
SH04	0,4	20,31	21,04	4,13
SH05	0,5	20,26	21,11	4,20

Bảng 3. Chỉ số dẻo, độ ẩm tạo hình và cường độ uốn mội của phối liệu sử dụng sodium lignosulfonate.

Mẫu	Hàm lượng phụ gia (% khối lượng)	Độ ẩm tạo hình (%)	Chỉ số dẻo P. Fefferkorn (%)	Cường độ uốn mội (N/mm^2)
S00	-	20,96	21,48	1,82
SL02	0,2	21,05	22,56	1,83
SL04	0,4	20,98	21,69	1,89
SL05	0,5	20,96	21,66	2,57
SL06	0,6	20,76	21,53	2,65
SL07	0,7	20,67	21,47	2,76
SL08	0,8	20,43	21,43	2,97
SL09	0,9	20,31	21,34	3,10
SL10	1,0	20,17	21,25	2,80

Các mẫu phối liệu sau khi trộn được luyện, bọc kín khí và ủ trong điều kiện thiếu sáng 24 h. Sau khi ủ, các mẫu được luyện lại, tạo mẫu và đo độ dẻo, cường độ uốn dọc.

2.3. Thực nghiệm xác định độ dẻo

Độ dẻo của phối liệu được xác định bằng phương pháp P. Fefferkorn. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc biến dạng mẫu do va chạm. Mẫu thử được tạo hình bằng khuôn kim loại có đường kính 33 mm và chiều cao ban đầu là 40 mm, bị biến dạng bởi một tấm rơi tự do có khối lượng 1,192 kg từ độ cao 186 mm. Các tỷ lệ biến dạng (γ) giữa h_0 (chiều cao ban đầu) với h_f (chiều cao sau biến dạng, $f=1 \div n$) được gọi là hệ số biến dạng tương ứng là:

$$\gamma_1 = \frac{h_0}{h_1}, \gamma_2 = \frac{h_0}{h_2}, \gamma_3 = \frac{h_0}{h_3}, \gamma_4 = \frac{h_0}{h_4}, \dots \gamma_n = \frac{h_0}{h_n} \quad (1)$$

Từ các hệ số biến dạng của γ_i đối với từng độ ẩm W_i tương ứng ta xác định được các điểm: $[\gamma_1, W_1]$; $[\gamma_2, W_2]$; $[\gamma_3, W_3]$... $[\gamma_n, W_n]$. Qua các điểm đó ta vẽ được 1 đường cong trên đồ thị tương quan giữa độ ẩm tương đối (của các mẫu xác định được sau lúc tạo mẫu hình trụ, %) và trị số γ_{th} (ứng với các độ ẩm khác nhau của nguyên liệu). Đường cong càng dốc, chiều dài (đường cong) càng ngắn, tức là nguyên liệu sẽ phản ứng mạnh hơn với sự thay đổi của độ ẩm. Kết quả về hạn dẻo và độ ẩm tạo hình được xác định bằng phương pháp nội suy chỉ số dẻo (tương ứng với trị số $\gamma=3,3$) và độ ẩm tạo hình (tương ứng với trị số $\gamma=2,5$).

2.4. Thực nghiệm xác định cường độ uốn dọc

Cường độ uốn dọc được kiểm tra trên máy kéo nén gồm một dầm thép cứng nằm ngang, trên dầm có hai gối đỡ, có thể điều chỉnh khoảng cách giữa hai gối đỡ. Mẫu thử uốn được đặt trên các gối này. Lực uốn được truyền từ máy nén xuống mẫu nhờ một dầm thép phụ và gối truyền tải. Cường độ uốn dọc của mẫu được tính theo công thức sau:

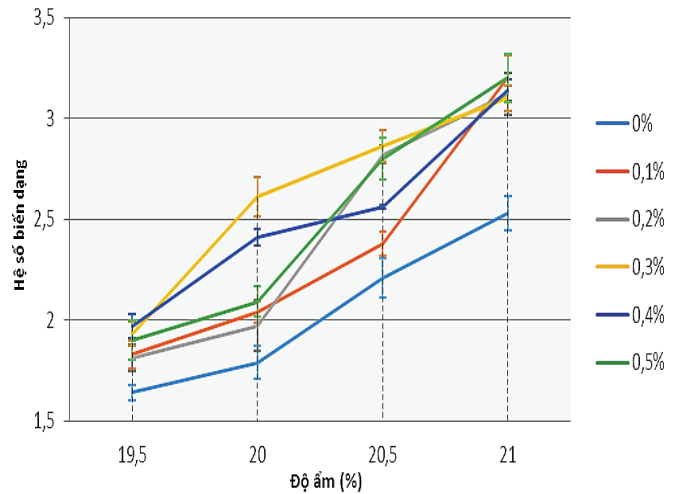
$$R_u = \frac{3}{2} \times \frac{P \times l}{b \times h^2} \quad (2)$$

trong đó: P là lực tối đa đạt được khi thử uốn là tải trọng uốn gây mẫu (N); l là khoảng cách giữa hai gối đỡ đặt mẫu (mm); b là chiều rộng tiết diện ngang của mẫu tại mặt gãy (mm); h là chiều cao tiết diện ngang của mẫu tại mặt gãy (mm). Mẫu thử nghiệm là các thanh mẫu được tạo từ phối liệu ở độ ẩm tạo hình. Các thanh mẫu có tiết diện hình chữ nhật với kích thước chiều dài 120-150 mm, chiều rộng 15-25 mm, chiều dày 8-12 mm. Các thanh mẫu được sấy khô trong tủ sấy đến nhiệt độ 105-110°C để xác định cường độ uốn dọc.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của phụ gia sodium humate

Hệ số biến dạng của phối liệu thay đổi theo hàm lượng phụ gia sodium humate sử dụng được tổng hợp ở hình 1.



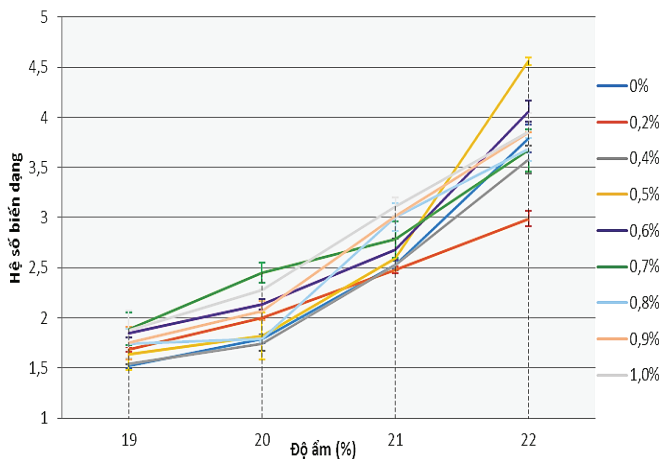
Hình 1. Sự phụ thuộc của hệ số biến dạng vào độ ẩm và hàm lượng sodium humate.

Hình 1 cho thấy, ở cùng một độ ẩm, độ chênh lệch giữa hệ số biến dạng của các mẫu có xu hướng tăng dần, sau đó dần thu hẹp khi tăng độ ẩm đến 21%. Mẫu phối liệu sử dụng 0,3% sodium humate có sự biến dạng lớn nhất so với các mẫu còn lại.

Độ ẩm tạo hình, chỉ số dẻo và cường độ uốn dọc của các mẫu phối liệu được tổng hợp ở bảng 2. Từ kết quả bảng 2 cho thấy, lượng nước tạo hình của phối liệu có xu hướng giảm rồi sau đó tăng trở lại khi thêm dần hàm lượng phụ gia sodium humate có mặt trong phối liệu sứ. Độ ẩm tạo hình thấp nhất là 19,98% khi hàm lượng sodium humate là 0,3%. Như vậy, sodium humate không ảnh hưởng nhiều tới chỉ số dẻo. Khoảng làm việc của phối liệu mở rộng lên tới 1,4% khi hàm lượng sodium humate sử dụng là 0,3%. Khi sử dụng phụ gia sodium humate, cường độ uốn dọc của phối liệu có xu hướng tăng dần. Cường độ uốn dọc của phối liệu tăng hơn 2 lần lên tới 4,2 N/mm² khi hàm lượng sodium humate sử dụng là 0,5%. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đó của C. Piribauer và cs (2020) [5] khi nghiên cứu về ảnh hưởng của sodium humate đến cường độ uốn dọc.

3.2. Ảnh hưởng của phụ gia sodium lignosulfonate

Hệ số biến dạng của phối liệu thay đổi theo hàm lượng sodium lignosulfonate được tổng hợp ở hình 2.



Hình 2. Sự phụ thuộc của hệ số biến dạng vào độ ẩm và hàm lượng sodium lignosulfonate.

Hình 2 cho thấy, chênh lệch giữa hệ số biến dạng của các mẫu phối liệu chứa phụ gia sodium lignosulfonate tăng khi so sánh tại cùng một độ ẩm. Điều này cho thấy, sodium lignosulfonate làm thay đổi độ ẩm của phối liệu sứ, làm giảm lượng nước tạo hình cần sử dụng cho mẫu phối liệu. Chỉ số dẻo, lượng nước tạo hình và cường độ uốn mội của các mẫu phối liệu được xác định ở bảng 3. Kết quả cho thấy, khi thêm phụ gia sodium lignosulfonate vào phối liệu thì độ dẻo ban đầu tăng lên đồng thời tăng lượng nước tạo hình. Nhưng sau khi tăng dần hàm lượng phụ gia sodium lignosulfonate lên 0,4% thì chỉ số dẻo giảm từ 22,56 xuống 21,69%, sau đó tiếp tục có xu hướng giảm nhẹ và không có sự thay đổi quá nhiều về độ dẻo. Lượng nước tạo hình có xu hướng giảm dần tương tự. Khi sử dụng phụ gia sodium lignosulfonate, cường độ uốn mội của phối liệu sứ có xu hướng tăng dần và đạt cao nhất là 3,1 N/mm² với hàm lượng phụ gia sodium lignosulfonate là 0,9%. Sau khi tiếp tục thêm sodium lignosulfonate là 1% vào phối liệu sứ thì cường độ uốn mội của phối liệu giảm xuống còn 2,8 N/mm². Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của A. Albertazzi và cs (2010) [4]. Tăng cường độ khi sử dụng sodium lignosulfonate là do sự tạo thành chuỗi polyme giữa các hạt liệu và hình thành liên kết giữa chúng, làm tăng độ dính của phối liệu [6, 7].

4. Kết luận

Nghiên cứu ảnh hưởng của sodium humate và sodium lignosulfonate tới độ dẻo và cường độ uốn mội của phối liệu sứ đã kết luận rằng: khi tăng dần hàm lượng sodium humate 0,1-0,5% khối lượng thì cường độ uốn mội của phối liệu sứ dân dụng in 3D có xu hướng tăng dần, nhưng chỉ

số dẻo không có sự thay đổi đáng kể so với mẫu không có phụ gia; khi tăng dần hàm lượng sodium lignosulfonate 0,2-0,9% khối lượng thì cường độ uốn mội của phối liệu sứ có xu hướng tăng dần. Tuy nhiên, khi thêm 1,0% sodium lignosulfonate thì cường độ uốn mội của phối liệu giảm, chỉ số dẻo của phối liệu có tăng lên sau khi thêm 0,2% phụ gia sodium lignosulfonate. Khi tiếp tục tăng dần đến 1,0% thì chỉ số dẻo của mẫu phối liệu có xu hướng giảm. Như vậy, phụ gia sodium humate mang lại nhiều ưu điểm hơn phụ gia sodium lignosulfonate khi sử dụng trong phối liệu sứ dân dụng in 3D bằng phương pháp dẻo. Mặc dù sodium humate và sodium lignosulfonate không làm thay đổi tính dẻo của phối liệu quá nhiều nhưng sodium humate với hàm lượng sử dụng trong mẫu phối liệu thấp hơn sodium lignosulfonate mà vẫn mang lại cho phối liệu sứ cường độ mội cao.

LỜI CẢM ƠN

Nội dung của bài báo là kết quả thực hiện nhiệm vụ: “Nghiên cứu chế tạo vật liệu in 3D sản xuất gốm sứ”, mã số KC-4.0.27/19-25 do Bộ Khoa học và Công nghệ quản lý, Viện Nghiên cứu Sành sứ Thủy tinh Công nghiệp chủ trì thực hiện. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F.A. Andrade, H.A.A. Qureshi, D. Hotza (2011), “Measuring the plasticity of clays: A review”, *Applied Clay Science*, **51**(1-2), pp.1-7, DOI: 10.1016/j.clay.2010.10.028.
- [2] W. Ryan, C. Radford (1999), *Whiteware: Production, Testing and Quality Control*, The Institute of Material, 3rd Edition, 333pp.
- [3] S. Sales, M.C. Bordes, M. Prudent, et al. (2018), *Improvement of Behaviour in The Extrusion of Low Plasticity Ceramics*, Qualicer, 4pp.
- [4] A. Albertazzi, L. Esposito, E. Rastelli, et al. (2010), “Evaluation of performance of modified sodium lignosulfonate additives as reinforcing agent in porcelain stoneware tiles”, *Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, **49**(4), pp.265-270.
- [5] C. Piribauer, R. Knodt, S. Link, et al. (2020), “Humic substances as additives in ceramic clay and bodies”, *Ceramic Forum International*, **97**(1-2), pp.36-42.
- [6] B. Ta'negonbadi, R. Noorzad (2018), “Physical and geotechnical long-term properties of lignosulfonate-stabilized clay: An experimental investigation”, *Transportation Geotechnics*, **17A**, pp.41-50, DOI: 10.1016/j.trgeco.2018.09.001.
- [7] A.K. Singh, J.P. Sahoo (2021), “Undrained cyclic loading response of lignosulfonate treated high plastic clay”, *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, **150**, DOI: 10.1016/j.soildyn.2021.106943.