

Nghiên cứu tổng hợp gốm monticelite CaO.MgO.SiO_2 và ảnh hưởng của oxit Fe_2O_3 , Cr_2O_3 đến cấu trúc và tính chất của gốm : Luận văn ThS. Hóa học: 60 44 25 \ Nguyễn Thu Hiền ; Nghd. : PGS.TS. Nghiêm Xuân Thung

Công nghiệp gốm sứ là một trong những ngành cổ truyền được phát triển rất sớm. Từ hơn 9000 năm trước công nguyên vật liệu gốm đã được con người biết đến và sử dụng. Ngày nay cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, vật liệu gốm càng ngày càng được sử dụng rộng rãi, đặc biệt sự ra đời của nhiều loại gốm mới với nhiều đặc tính ưu việt đang trở thành đề tài được rất nhiều nhà khoa học trên thế giới và trong nước quan tâm nghiên cứu.

Gốm Monticelite (CaO.MgO.SiO_2) [15,19,25] là một trong những loại gốm mới có nhiều tính chất vượt trội: như có độ bền cơ học cao, có tính đàn hồi, hệ số giãn nở nhiệt thấp, không phản ứng với axit, bazơ, với tác nhân oxy hóa, có hoạt tính sinh học, không có tính độc với sự phát triển của tế bào... Với những đặc tính như vậy nên gốm Monticelite được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghệ khác nhau: công nghệ xây dựng, công nghệ điện, điện tử, sinh học...

Do vậy, việc nghiên cứu tổng hợp gốm Monticelite sẽ góp phần vào sự phát triển của ngành công nghệ vật liệu gốm.

Hiện nay có rất nhiều phương pháp tổng hợp gốm Monticelite đã được các tác giả [10,12,13] nghiên cứu: Phương pháp truyền thống, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp khuếch tán pha rắn vào pha lỏng... Trong đó, phương pháp gốm truyền thống có nhiều ưu điểm về cách phối trộn nguyên liệu ban đầu dẫn đến sự đồng nhất cao về sản phẩm. Không những thế, xu thế hiện nay, người ta đi tổng hợp gốm Monticelite từ các khoáng chất có sẵn trong tự nhiên [23,28] như: đá vôi, khoáng talc, thạch anh... để thu được Monticelite có giá thành rẻ mà vẫn giữ được những đặc tính quan trọng.

Với mục đích sử dụng nguồn nguyên liệu khoáng sản sẵn có của Việt Nam để sản xuất các vật liệu gốm phục vụ cho sự phát triển kinh tế của đất nước, tôi chọn đề tài cho luận văn : ***“Nghiên cứu tổng hợp gốm Monticelite CaO.MgO.SiO_2 và ảnh hưởng của oxit Fe_2O_3 , Cr_2O_3 đến cấu trúc và tính chất của gốm ”.***

Chương 1- TỔNG QUAN

1.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ VẬT LIỆU GỐM

1.1.1. Vật liệu gốm [10]

Gốm là loại vật liệu có cấu trúc tinh thể bao gồm các hợp chất giữa kim loại và á kim đã được các nhà khoa học [6,10..] định nghĩa: kim loại với oxi (các oxit), kim loại với nitơ (các nitrua), kim loại với cacbon (các cacbua), kim loại với silic (các silixua), kim loại với lưu huỳnh (các sunfua)... Liên kết chủ yếu trong vật liệu gốm là liên kết ion, tuy nhiên cũng có trường hợp liên kết cộng hóa trị đóng vai trò chính.

Vật liệu gốm có nhiều đặc tính quý về cơ, nhiệt, điện, từ, quang... do đó đóng vai trò quan trọng trong hầu hết các ngành công nghiệp.

Về đặc tính cơ, vật liệu gốm có độ rắn cao nên được dùng làm vật liệu mài, vật liệu giá đỡ...

Về đặc tính nhiệt, vật liệu gốm có nhiệt độ nóng chảy cao, đặc biệt là hệ số giãn nở nhiệt thấp nên được dùng làm các thiết bị đòi hỏi có độ bền nhiệt, chịu được các xung nhiệt lớn (lót lò, bọc tàu vũ trụ...).

Về đặc tính điện, độ dẫn điện của vật liệu gốm thay đổi trong một phạm vi khá rộng từ dưới $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ đến $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Có loại vật liệu gốm trong đó phần tử dẫn điện là electron như trong kim loại, cũng có loại vật liệu gốm trong đó ion đóng vai trò là phần tử dẫn điện. Do đó ta có thể tổng hợp nhiều loại vật liệu gốm kỹ thuật khác nhau như gốm cách điện, gốm bán dẫn, gốm siêu dẫn điện...

Đặc tính từ của vật liệu gốm rất đa dạng. Ta có thể tổng hợp được gốm nghịch từ, gốm thuận từ, gốm sắt từ, gốm phản sắt từ với độ từ cảm thay đổi từ 0 đến 10 phụ thuộc rất đa dạng vào nhiệt độ cũng như từ trường ngoài.

Về đặc tính quang, ta có thể tổng hợp được các loại vật liệu có các tính chất quang học khác nhau như vật liệu phát quang dưới tác dụng của dòng điện (chất điện phát quang), vật liệu phát quang dưới tác dụng của ánh sáng (chất lân quang) hoặc các loại gốm sử dụng trong thiết bị phát tia laze.

Vật liệu gốm đã góp phần đặc biệt quan trọng đối với sự phát triển của mọi ngành khoa học kỹ thuật và công nghiệp cuối thế kỉ XX như công nghệ vật liệu xây dựng, công nghệ chế tạo máy, giao thông vận tải, công nghệ thông tin, kỹ thuật điện, từ, quang, công nghệ chinh phục vũ trụ...

1.1.2. Các phương pháp tổng hợp gốm [10]

1.1.2.1. Phương pháp sol-gel

Ưu điểm :

- Có thể tổng hợp được gốm dưới dạng bột với cấp hạt cỡ micromet, nanomet.
- Có thể tổng hợp gốm dưới dạng màng mỏng, dưới dạng sợi đường kính <1mm.
- Nhiệt độ tổng hợp không cần cao.

Nguyên tắc của phương pháp [10,21] này là tạo ra các dung dịch theo đúng tỉ lệ hợp thức của sản phẩm và trộn lẫn với nhau tạo thành hệ sol, sau đó chuyển từ dạng sol thành gel rồi sấy khô để thu được sản phẩm .

Phương pháp này cũng mắc phải một số khó khăn đó là chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như thành phần nguyên liệu ban đầu, cách thức thực hiện quá trình thủy phân các hợp chất của Si, Ca và Al rất nhạy cảm với những thay đổi (xúc tác axit-bazơ, sử dụng nhiệt duy trì trong quá trình thủy phân, thời gian thủy phân, chất phân tán, chất chống keo tụ...).

Là quá trình tổng hợp rất phức tạp, phải sử dụng dung môi để thủy phân các hợp chất cơ kim (thường là các alkoxide) rất đắt tiền, nên hạn chế phần nào ứng dụng của nó trong thực tế.

1.1.2.2. Phương pháp đồng kết tủa

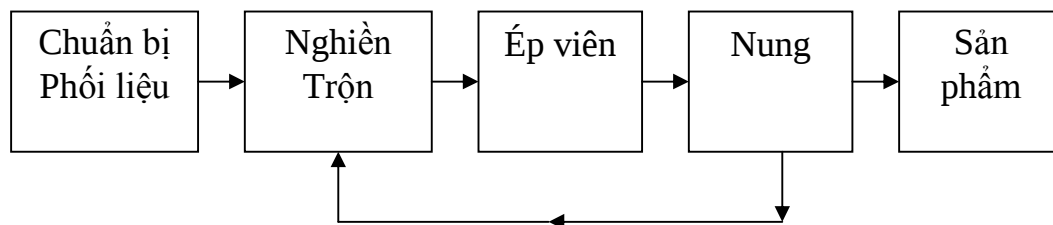
Các chất ở dạng dung dịch rồi tiến hành kết tủa đồng thời, sản phẩm thu được tiến hành lọc, rửa rồi sấy, nung. Phương pháp này cho phép khuếch tán các chất tham gia phản ứng khá tốt, tăng đáng kể diện tích bề mặt tiếp xúc của các chất phản ứng. Nhưng với phương pháp này gặp khó khăn là phải đảm bảo tỉ lệ hợp thức của các chất trong hỗn hợp kết tủa đúng với sản phẩm gốm mong muốn.

1.1.2.3. Phương pháp phân tán rắn - lỏng

Nguyên tắc của phương pháp này là phân tán pha rắn ban đầu vào pha lỏng, rồi tiến hành kết tủa pha rắn thứ hai. Khi đó, các hạt pha kết tủa sẽ bám xung quanh hạt pha rắn ban đầu, làm cho mức độ phân bố của chúng đồng đều hơn, tăng diện tích tiếp xúc cũng như tăng hoạt tính của các chất tham gia phản ứng, do đó làm giảm nhiệt độ phản ứng xuống thấp hơn nhiều so với phương pháp gôm truyền thống. Vì vậy, phương pháp này được sử dụng khá nhiều trong kỹ thuật tổng hợp vật liệu. Tuy nhiên nhược điểm lớn của phương pháp này rất khó khăn trong việc đảm bảo tỷ lệ hợp thức của sản phẩm.

1.1.2.4. Phương pháp điều chế gôm truyền thống

Có thể mô tả phương pháp gôm truyền thống theo dạng sơ đồ sau:



Hình 1.1. Phương pháp gôm truyền thống để sản xuất vật liệu gôm

Trong sơ đồ:

Giai đoạn chuẩn bị phối liệu: tính toán thành phần của nguyên liệu ban đầu (đi từ các ôxit, hidroxit, hoặc các muối vô cơ...) sao cho đạt tỷ lệ hợp thức của sản phẩm muốn điều chế.

Giai đoạn nghiền, trộn: nghiền mịn nguyên liệu để tăng diện tích tiếp xúc giữa các chất phản ứng và khuếch tán đồng đều các chất trong hỗn hợp. Khi nghiền ta có thể cho một lượng ít dung môi vào cho dễ nghiền [12,18,22] . Phải chọn loại dung môi nào để trong quá trình nghiền dễ thoát ra khỏi phối liệu (có thể dùng rượu etylic, axeton...).

Giai đoạn ép viên: nhằm tăng độ tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Kích thước và độ dày của viên mẫu tùy thuộc vào khuôn và mức độ dẫn nhiệt của phối liệu. Áp lực nén tùy thuộc vào điều kiện thiết bị có thể đạt tới vài tấn/cm². Dung thiết bị nén tới hàng trăm tấn thì trong viên phối liệu vẫn chứa khoảng 20% thể tích là lỗ

xốp và các mao quản. Để thu được mẫu phối liệu có độ xốp thấp cần phải sử dụng phương pháp nén nóng (tức là vừa nén vừa gia nhiệt). Việc tác động đồng thời cả nhiệt độ và áp suất đòi hỏi phải có thời gian để thu được mẫu phối liệu có độ chắc đặc cao.

Giai đoạn nung: là thực hiện phản ứng giữa các pha rắn đây là công đoạn được xem là quan trọng nhất. Phản ứng giữa các pha rắn không thể thực hiện hoàn toàn, nghĩa là sản phẩm vẫn còn có mặt chất ban đầu chưa phản ứng hết nên thường phải tiến hành nghiền trộn lại rồi ép viên, nung lại lần hai. Đôi lúc còn phải tiến hành nung vài lần như vậy.

Bên cạnh các phương pháp tổng hợp đã trình bày ở trên còn có một số phương pháp tổng hợp khác như: kết tinh từ dung dịch, điện hoá, tự bốc cháy, thủy nhiệt ...

Phương pháp gốm truyền thống thuận lợi trong khâu trộn phối liệu. Vì vậy chúng tôi lựa chọn phương pháp gốm truyền thống để tổng hợp gốm Monticelite.

1.2. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ HỆ BẠC BA CaO-MgO-SiO₂

1.2.1. Khái quát về các oxit trong hệ CaO-MgO-SiO₂

1.2.1.1. Canxi oxit (CaO) [29]

Phân tử gam : 56,08 g/mol.

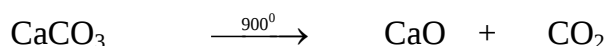
Tỷ trọng : 3,35 g/cm³

Điểm nóng chảy : 2572⁰C

Điểm sôi : 2850⁰C

Độ tan trong nước : có phản ứng với nước.

Canxi oxit là chất rắn màu trắng, dạng tinh thể lập phương tâm mặt. Về mặt hóa học canxi oxit là một oxit bazơ, có thể bị kim loại kiềm, nhôm, silic khử về kim loại. Canxi oxit chủ yếu được điều chế từ canxi cacbonat (CaCO₃) bằng cách phân hủy nhiệt ở khoảng 900⁰C.



1.2.1.2. Magie oxit (MgO) [29]

Phân tử gam : 40,30 g/mol

Tỷ trọng : 1,5 g/cm³

Điểm nóng chảy : 2852⁰C

Điểm sôi : 3600⁰C

Cũng giống như canxi ôxit, magiê ôxit là chất bột hoặc cục màu trắng, dạng bột tan ít và tan rất chậm trong nước. Nguồn MgO là khoáng talc [17,18,20], đolômit, cacbonat magiê... Magiê oxit có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt, có nhiệt độ nóng chảy cao. Tuy nhiên MgO dễ dàng tạo pha otecti với các ôxit khác và nóng chảy ở nhiệt độ rất thấp. Độ giãn nở nhiệt thấp và khả năng chống rạn men là hai đặc tính quan trọng của ôxit magiê.

1.2.1.3. Silic oxit (SiO₂) [4, 29]

Ở điều kiện thường, SiO₂ thường tồn tại ở các dạng thù hình là : thạch anh, tridimit và cristobalit. Mỗi một dạng thù hình này lại có hai dạng : dạng α bền ở nhiệt độ thấp và dạng β bền ở nhiệt độ cao.

Tất cả các dạng tinh thể này đều bao gồm các nhóm tứ diện SiO₄ nối với nhau qua nguyên tử oxi chung. Trong tứ diện SiO₄ , nguyên tử Si nằm ở tâm tứ diện liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử oxi nằm ở đỉnh của tứ diện.

Ở nhiệt độ thường chỉ có thạch anh α bền nhất còn các tinh thể khác là giả bền. Thạch anh nóng chảy ở 1600-1670⁰C nhiệt độ nóng chảy của nó không thể xác định chính xác được vì sự biến hóa một phần sang những dạng đa hình khác với tỉ lệ khác nhau tùy theo điều kiện bên ngoài [3.,8,23]

Về mặt hóa học SiO₂ rất trơ, nó không tác dụng với oxi, clo, brom và các axit kể cả khi đun nóng. Nó chỉ tác dụng với flo và HF ở điều kiện thường.

1.2.2. Khái quát về các oxit Fe₂O₃, Cr₂O₃

1.2.2.1. Sắt (III) oxit (Fe₂O₃)[29]

Phân tử gam : 159,69 g/mol.

Tỷ trọng : 5,242 g/cm³

Điểm nóng chảy : 1566⁰C

Bán kính nguyên tử Fe 0,124Å, bán kính ion Fe³⁺ 0,067Å

Độ tan trong nước : không phản ứng với nước.

Sắt (III) oxit là chất rắn màu đỏ nâu, dạng tam tà. Về mặt hóa học sắt (III) oxit là một oxit bazơ nên dễ dàng tan trong các dung dịch axit mạnh, bền nhiệt, không phản ứng với nước, hidrat amoniac. Thể hiện lưỡng tính: phản ứng với axit, kiềm, bị hidro, cacbonmonoxit, sắt khử. Sắt (III) oxit có thể điều chế bằng phản ứng phân hủy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ở nhiệt độ cao. Sắt (III) oxit có trong tự nhiên dưới dạng quặng hematit.

1.2.2.2. Crom (III) oxit (Cr_2O_3)[29]

Phân tử gam : 151,99 g/mol

Tỷ trọng : 5,21 g/cm³

Điểm nóng chảy : 2340⁰C

Điểm sôi : 3000⁰C

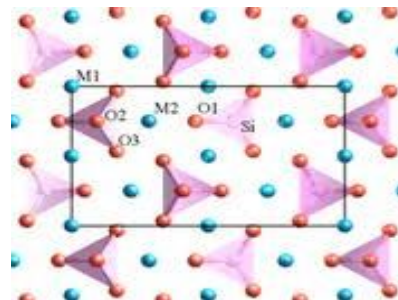
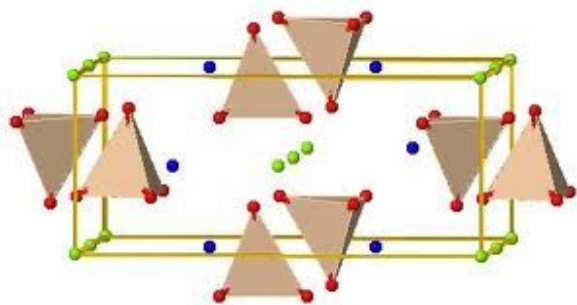
Bán kính nguyên tử crom 0,145Å, bán kính ion Cr^{3+} 0,057Å

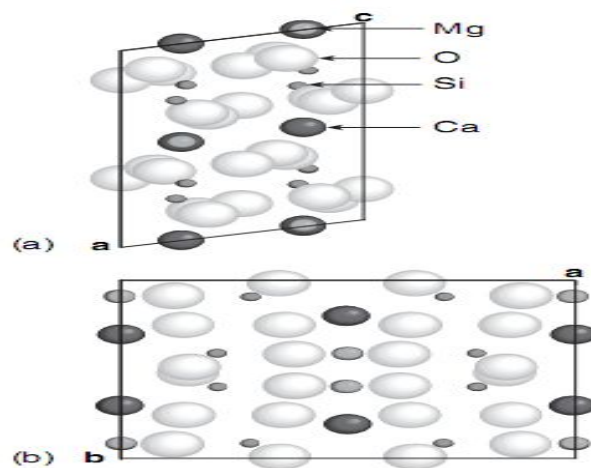
Crom (III) oxit là chất rắn, màu lục thẫm, không tan trong nước. Về mặt hóa học Crom (III) oxit là một oxit lưỡng tính, tan được trong dung dịch axit và dung dịch kiềm. Được dùng tạo màu lục cho đồ sứ, đồ thủy tinh.

1.3. GIỚI THIỆU VỀ GÓM MONTICELITE

1.3.1. Cấu trúc của Monticelite

Monticelite có công thức CaO.MgO.SiO_2 hay CaMgSiO_4 . Theo lý thuyết gồm có 25,64% MgO; 35,9% CaO và 38,46% SiO_2 về khối lượng. Monticelite thuộc họ Olevin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ xếp chặt theo luật 6 phương ABABAB, tinh thể hệ trục thoi, được thể hiện trên hình 1.4





Hình 1.4. cấu trúc Monticelite CaO.MgO.SiO_2 : (a) tế bào đơn vị chiếu xuống trục b; (b) tế bào đơn vị chiếu xuống trục c.

Monticelite thuộc hệ tinh thể hệ trục thoi, có thông số mạng $a = 0,4815 \text{ nm}$, $b = 1,108 \text{ nm}$, $c = 0,637 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$.

Cấu trúc mạng lưới tinh thể Monticelite đều có ion Mg^{2+} nằm ở vị trí bát diện còn Ca^{2+} và Si^{4+} nằm ở vị trí tứ diện là chính. Vì vậy Monticelite có thể thay thế đồng hình các ion M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} vào mạng lưới cấu trúc của nó tạo nên các dung dịch rắn thay thế hay xâm nhập. Theo nguyên tắc thay thế đồng hình Goldsmit, với cấu trúc của Monticelite có thể thay thế Fe^{3+} , Co^{2+} và Cr^{3+} , bằng những cation có bán kính ion chênh lệch không quá 15% và điện tích chênh lệch không quá 1 đơn vị.

Các dung dịch rắn thu được bằng các thay thế hay xâm nhập làm thay đổi cấu trúc mạng lưới, tạo ra lỗ trống làm cho vật liệu có những tính chất đặc biệt và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Theo các tác giả [4, 10, 11, 16]. Khi sử dụng nguyên liệu đầu để điều chế gốm, nếu có lẫn thêm các oxit Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , các chất này sẽ phản ứng để tạo các khoáng khác nhau hay tạo màu. Trong môi trường oxi hóa magie oxit với các oxit trên sẽ tạo thành tinh thể ferit. Magie oxit và ferit sẽ hòa tan lẫn nhau để

tạo thành dung dịch rắn ở nhiệt độ thấp. Khi sử dụng các phụ gia là oxit M_2O_3 sẽ làm tăng quá trình kết khối và tái kết tinh tinh thể trong gốm.

1.3.2. Tính chất của gốm Monticelite

Các tính chất của gốm Monticelite được thể hiện trên bảng 1.3

Bảng 1.3 : Tính chất của Monticelite

Mẫu gốm	Độ cứng Morh	d g/cm ³	R _n Kg/cm ²	$\alpha(10^{-6}K^{-1})$	Bền nhiệt T ⁰ C	Hằng số điện môi $\epsilon(50Hz)$
Monticelite	5,5	3,17	300	3,5 – 4,5	1100	6

1.3.3. Ứng dụng của gốm Monticelite

Monticelite dựa trên nền gốm và gốm thủy tinh có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ khác nhau như y học, gốm phủ, gốm cách điện, bán dẫn, chịu nhiệt....Đặc biệt là trong lĩnh vực vật liệu sinh học.

Monticelite ($CaO.MgO.SiO_2$) đôi khi được sử dụng trong lĩnh vực đá quý[3] như là một mẫu vật khoáng sản.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. THỰC NGHIỆM

2.1.1. Chuẩn bị mẫu

Nghiên cứu này nhằm chế tạo gốm Monticelite dựa trên hệ bậc ba $CaO-MgO-SiO_2$ có sử dụng các chất phụ gia. Các kết quả được so sánh với các kết quả của gốm dựa trên hệ $CaO-MgO-SiO_2$ để tìm ra cách chế tạo sản phẩm có chất lượng mà lại ít tiêu tốn năng lượng.

Các mẫu được chuẩn bị theo tỷ lệ mol $CaO : MgO : SiO_2 = 1 : 1 : 1$ và thêm phụ gia Cr_2O_3 và Fe_2O_3 có thành phần hóa học được trình bày trong bảng 2.1

Bảng 2.1: Thành phần các khoáng trong các mẫu

	% Bột talc	% MgO	% $CaCO_3$	% Cr_2O_3	% Fe_2O_3
M1	46,69	3,96	49,35	0	0
M2	46,69	3,96	49,35	1,00	0

M3	46,69	3,96	49,35	1,50	0
M4	46,69	3,96	49,35	2,00	0
M5	46,69	3,96	49,35	2,50	0
M6	46,69	3,96	49,35	3,00	0
M7	46,69	3,96	49,35	0	1,00
M8	46,69	3,96	49,35	0	1,50
M9	46,69	3,96	49,35	0	2,00
M10	46,69	3,96	49,35	0	2,50
M11	46,69	3,96	49,35	0	3,00

Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng crom(III) oxit , sắt(III) oxit đến sự hình thành Monticelite và tính chất của gốm

3.1.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (X- Ray)

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy hầu hết các mẫu đều xuất hiện pha Monticelite và pha Akermanite , một số mẫu xuất hiện cả pha Merwinite.

Các pha được hình thành với cường độ pic đặc trưng của các mẫu được trình bày trong bảng 3.1 và hình 3.4 và hình 3.5.

Bảng 3.1. Các pic đặc trưng của các pha tinh thể

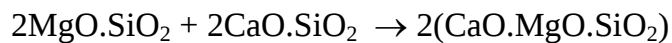
Mẫu	Pha tinh thể								
	Monticelinite			Akermanite			Merwinite		
	2 θ ($^{\circ}$)	d	I	2 θ ($^{\circ}$)	D	I	2 θ ($^{\circ}$)	d	I
M ₁	36	2,519	120	31,2	2,868	415	33,5	2,675	390
M ₂	36 43,5 62,7	2,509 2,080 1,472	295 145 90	31,2	2,865	280	33,5	2,668	350
M ₃	36 43,5 62,7	2,508 2,079 1,471	560 270 240	31,2	2,863	320	33,5	2,669	250
M ₄	36 43,5 62,7	2,503 2,077 1,471	610 290 250	31,2	2,860	480	-	-	-
M ₅	36 43,5 62,7	2,503 2,078 1,470	710 390 310	31,2	2,861	280	-	-	-
M ₆	36 43,5 62,7	2,506 2,080 1,471	650 370 290	-	-		-	-	-
M ₇	36 43,5 62,7	2,518 2,102 1,480	400 110 125	31,2	2,865	410	33,5	2,668	310
M ₈	36 43,5 62,7	2,518 2,091 1,479	560 90 170	31,2	2,862	430	33,5	2,668	175
M ₉	36 43,5 62,7	2,518 2,092 1,478	690 120 180	31,2	2,865	425	-	-	-
M ₁₀	36 43,5 62,7	2,511 2,086 1,476	710 110 200	31,2	2,875	370	-	-	-
M ₁₁	36 43,5 62,7	2,515 2,088 1,477	865 120 260	31,2	2,865	220	-	-	-

Từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, chúng tôi cho rằng đã xảy ra phản ứng giữa SiO_2 và CaO để tạo thành canxisilicat $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$.

Giữa MgO và SiO_2 xảy ra phản ứng để tạo thành magiesilicat $\text{MgO}.\text{SiO}_2$ theo các tác giả [4, 16] nhận xét thì phản ứng này xảy ra từ sớm, sau đó tạo thành forterite $2\text{MgO}.\text{SiO}_2$ ở nhiệt độ cao hơn. Giữa $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ có phản ứng với MgO để tạo thành akermanite ($2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$)

Và đã có phản ứng giữa talc, $\text{CaO}.\text{MgO}$ và CaO hoặc MgO để tạo thành diopside.

Giữa forterite và $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ hình thành ở trên lại có khả năng phản ứng với nhau để tạo ra Monticelite ($\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$).



3.1.2. Kết quả ảnh SEM

Chúng tôi tiến hành chụp SEM các mẫu M_3 , M_6 , M_7 , M_{11} . Kết quả được trình bày trên hình 3.6, 3.7, 3.8, 3.9.

Nhìn vào kết quả ảnh SEM chúng ta thấy sự phân bố hạt của mẫu M_{11} là đồng đều và chắc đặc hơn cả, cỡ hạt đạt trung bình $1\text{-}3\mu\text{m}$. Xét về hình thái học chúng ta thấy các hạt tinh thể có hình lăng trụ sắp xếp rất chặt chẽ với nhau.

3.1.3. Ảnh hưởng của crom (III) oxit và sắt (III) oxit đến các tính chất của vật liệu

3.1.3.1. Độ co ngót

Kết quả xác định độ co ngót được trình bày trong các bảng 3.2, 3.3.

Bảng 3.2. Kết quả xác định độ co ngót của các mẫu với hàm lượng crom (III) oxit khác nhau.

Tên mẫu	D_0	D	H_0	H	Độ co ngót (%)
M1	3,542	3,400	0,435	0,377	5,05
M2	3,542	3,320	0,472	0,436	6,43
M3	3,542	3,326	0,454	0,396	6,85

M4	3,542	3,334	0,454	0,373	7,25
M5	3,542	3,346	0,478	0,376	7,42
M6	3,542	3,302	0,54	0,468	7,65

Bảng 3.3. Kết quả xác định độ co ngót của các mẫu với hàm lượng sắt (III) oxit khác nhau.

Tên mẫu	D ₀	D	H ₀	H	Độ co ngót (%)
M1	3,542	3,400	0,435	0,377	5,05
M7	3,542	3,380	0,43	0,341	6,32
M8	3,542	3,310	0,510	0,482	6,42
M9	3,542	3,346	0,43	0,364	6,58
M10	3,542	3,312	0,510	0,447	7,24
M11	3,542	3,312	0,455	0,373	7,80

D₀,D: đường kính mẫu trước và sau khi nung (cm)

H₀,H: Chiều cao mẫu trước và sau khi nung (cm)

Ảnh hưởng của hàm lượng Cr₂O₃, Fe₂O₃ đến độ co ngót của vật liệu được biểu diễn rõ hơn dưới dạng đồ thị (hình 3.10, 3.11).

Nhìn trên đồ thị 3.10, 3.11 chúng ta thấy độ co ngót nhìn chung tăng khi hàm lượng Cr₂O₃, Fe₂O₃ tăng. Điều này có thể do vai trò Cr₂O₃, Fe₂O₃ cho thêm vào dễ phản ứng với các chất SiO₂, MgO, CaO có trong mẫu tạo nên các hợp chất mới như spinel, silicat dễ nóng chảy tạo pha lỏng sớm ở nhiệt độ thấp và thúc đẩy cho các chất phản ứng với nhau tạo nên pha mới và thúc đẩy phát triển các tinh thể mới sinh lớn nhanh, sắp xếp hoàn thiện cấu trúc tinh thể ổn định và sắp xếp chặt chẽ làm cho độ co ngót mẫu tăng lên, đồng thời khối lượng riêng của mẫu gốm tăng lên và độ rỗng giảm, điều này cũng phù hợp với tác giả [3,4,16] đã thông báo.

3.1.3.2. Độ hút nước

Mẫu nghiên cứu thu được sau khi nung thiêu kết tiến hành xác định độ hút nước kết quả thu được trình bày trên bảng 3.4, 3.5 và đồ thị hình 3.12, 3.13.

Bảng 3.4. Kết quả đo độ hút nước của các mẫu với hàm lượng Cr_2O_3 khác nhau

Mẫu	Độ hút nước (%)
M1	22,44
M2	16,47
M3	14,42
M4	12,82
M5	8,79
M6	7,28

Bảng 3.5. Kết quả đo độ hút nước của các mẫu với hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau

Mẫu	Độ hút nước (%)
M1	22,44
M7	13,80
M8	9,86
M9	6,82
M10	6,63
M11	5,014

Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn độ hút nước phụ thuộc vào hàm lượng Cr_2O_3

Từ kết quả trên cho thấy độ hút nước nhìn chung giảm khi tăng hàm lượng Cr_2O_3 , Fe_2O_3 . Mẫu 11 có độ hút nước thấp nhất 5,014 %. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả ảnh SEM.

3.1.3.3. Độ xốp, khối lượng riêng

Kết quả xác định khối lượng riêng và độ xốp của các mẫu với hàm lượng Cr_2O_3 , Fe_2O_3 khác nhau được trình bày lần lượt trong bảng 3.6, 3.7 và hình 3.14, 3.15.

Bảng 3.6. Độ xốp và khối lượng riêng của các mẫu với hàm lượng crom (III) oxit khác nhau nung ở 1200^0C trong 1h

Mẫu	d (g/cm^3)	Độ xốp (%)
-----	----------------	------------

M1	2,54	14,12
M2	2,67	13,95
M3	2,73	13,53
M4	2,84	12,63
M5	2,96	11,00
M6	3,05	10,24

Bảng 3.7. Độ xốp và khối lượng riêng của các mẫu với hàm lượng sắt (III) oxit khác nhau nung ở 1200⁰C trong 1h

Mẫu	d (g/cm ³)	Độ xốp (%)
M1	2,54	14,12
M7	2,62	13,58
M8	2,69	12,12
M9	2,82	12,35
M10	3,01	9,54
M11	3,11	7,85

Bảng kết quả 3.6, 3.7, cho thấy có sự tương quan giữa khối lượng riêng và độ xốp, khi khối lượng riêng tăng độ xốp có xu hướng giảm. Điều này khá phù hợp với kết quả ảnh SEM, khi độ chắc đặc của vật liệu càng cao thì khối lượng riêng của vật liệu càng lớn và độ xốp của vật liệu càng nhỏ.

3.1.3.4. Cường độ kháng nén

Bảng 3.8. Kết quả đo cường độ nén

Mẫu	F _N (KN)	R _n (N/cm ²)
M1	214,5	20825,20
M2	239,7	23732,67
M7	245,6	24316,83
M8	252,6	25412,47
M9	247,3	22179,37

M10	265,8	26580,00
M11	282,3	30551,94

Từ bảng kết quả trên cho thấy. Trong các mẫu: M_1 , M_2 , M_7 thì mẫu M_7 có cường độ nén tốt nhất. Trong dãy mẫu từ M_7 , M_8 , M_9 , M_{10} , M_{11} cho thấy cường độ kháng nén nhìn chung là tăng khi hàm lượng Fe_2O_3 tăng. Mẫu M_{11} có cường độ kháng nén tốt nhất. Kết quả này cũng phù hợp với sự tạo thành pha Monticelitte và sự sắp xếp tinh thể tạo độ chắc đặc (theo kết quả phân tích tia X và hình ảnh SEM).

3.1.3.5. Hệ số giãn nở nhiệt

Kết quả xác định hệ số giãn nở nhiệt của các mẫu M_1 , M_4 , M_6 , M_9 , M_{11} được trình bày trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Hệ số giãn nở nhiệt của các mẫu

Mẫu	M1	M4	M6	M9	M11
Hệ số trung bình ($10^{-6}/^{\circ}C$)	2,6867	1,6685	0,7225	0,4257	0,3117

Nhìn vào bảng kết quả trên chúng ta thấy các mẫu ứng với hàm lượng Cr_2O_3 , Fe_2O_3 khác nhau có hệ số giãn nở nhiệt khác nhau. Điều này hoàn toàn dễ hiểu khi hàm lượng Cr_2O_3 , Fe_2O_3 thay đổi thành phần pha cũng thay đổi. đồng thời khi thêm Cr_2O_3 hoặc Fe_2O_3 vào sản phẩm có hệ số giãn nở nhiệt α nhỏ hơn so với mẫu không cho phụ gia. Qua bảng kết quả trên chúng ta nhận thấy mẫu M_{11} có hệ số giãn nở nhiệt trung bình thấp nhất $0,3117.10^{-6}/^{\circ}C$, Mẫu M_1 có hệ số giãn nở nhiệt trung bình cao nhất $2,6867.10^{-6}/^{\circ}C$.

3.1.3.6. Độ bền sốc nhiệt

Từ kết quả thu được và cấu trúc tinh thể của các mẫu gồm chúng tôi chọn hai mẫu ở điều kiện tối ưu là mẫu M_6 , M_{11} để xác định độ bền sốc nhiệt và độ chịu lửa kết quả trình bày bảng 3.10.

Bảng 3.10. Độ bền sốc nhiệt của các mẫu

Kí hiệu mẫu	Số lần
M6	25
M11	> 30

Từ bảng 3.10 cho thấy mẫu 11 có độ bền sốc nhiệt tốt. Vì pha Monticelite có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ, SiO₂ ở dạng cristobalite ít thay đổi về thể tích khi tăng nhiệt độ. Kết quả này phù hợp với kết quả đo hệ số giãn nở nhiệt của các mẫu.

3.1.3.7. Độ chịu lửa

Bảng 3.11. Độ chịu lửa của các mẫu

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ (°C)
M6	1180
M11	1180

Từ kết quả thu được cho thấy vật liệu gốm có độ chịu lửa không cao. Điều này có thể là do sản phẩm gốm thu được là đa pha Monticellite và Akermanite nên chúng ảnh hưởng đến độ chịu lửa vì vậy mà độ chịu lửa của gốm giảm hơn so với các đơn pha. Nhiệt độ nóng chảy của Monticelite là 1498⁰C và Akermanite là 1454⁰C. Từ kết quả này cho thấy ảnh hưởng không tốt đến độ chịu lửa của vật liệu khi đồng thời có mặt CaO, SiO₂ và Cr₂O₃ hay Fe₂O₃.

3.2.2. Xác định các tính chất của vật liệu

Từ các kết quả đã nghiên cứu ở trên chúng tôi chọn mẫu M11-1200 để tổng hợp gốm Monticelite. Các tính chất của vật liệu được trình bày trên bảng 3.14

Bảng 3.14. Các tính chất của mẫu M11- 1200⁰C

Tên Mẫu	M ₁₁
---------	-----------------

Độ co ngót (%)	7,80
Độ hút nước (%)	5,014
Độ xốp (%)	7,85
Khối lượng riêng (g/cm ³)	3,11
Hệ số giãn nở nhiệt (10 ⁻⁶ /°C)	0,3117
Cường độ nén (N/cm ²)	30551,94
Độ bền sốc nhiệt (chu kỳ)	> 30
Độ chịu lửa (°C)	1180

Nhìn vào bảng 3.14 cho chúng ta thấy khi thêm Fe₂O₃ với hàm lượng 3,00% nhiệt độ nung thiêu kết 1200°C thì sản phẩm gốm thu được có các đặc tính cơ lý tăng lên nhiều. Vì vậy chúng tôi chọn mẫu M11 với thành phần (46,69% talc, 3,96% MgO, 49,35% CaCO₃, 3,00% Fe₂O₃), để tổng hợp gốm Monticelite.

3.2.3. Quy trình điều chế gốm Monticelite

Từ các kết quả khảo sát trên chúng tôi đề xuất quy trình điều chế gốm Monticelite có sử dụng thêm oxit Fe₂O₃ quy mô phòng thí nghiệm bằng phương pháp gốm truyền thống cho hiệu quả.

KẾT LUẬN

Sau quá trình nghiên cứu chúng tôi đã thu được một số kết quả như sau:

1. Nhiệt độ nung ảnh hưởng đến sự hình thành pha tinh thể Monticelite và tính chất của vật liệu. Khi nhiệt độ nung tăng từ 1050°C đến 1200°C thì cường độ pha Monticelite. Nhiệt độ nung thiêu kết 1200°C thu được gốm có pha tinh thể monticelite nhiều nhất và độ chắc đặc cao.
2. Sản phẩm gốm thu được từ bột talc có bổ sung MgO, CaCO₃, Fe₂O₃ là đa pha tinh thể trong đó đã hình thành pha Monticelite là chính, ngoài ra còn có các pha như akermanite, merwinite và pha thủy tinh.
3. Ảnh hưởng của Fe₂O₃ và Cr₂O₃ đến cấu trúc và tính chất của gốm: Khi hàm lượng Fe₂O₃ và Cr₂O₃ tăng từ 1% đến 3% thì độ co ngót tăng, khối lượng riêng

tăng, độ xốp giảm, cường độ nén tăng lên. Khi hàm lượng Fe_2O_3 tăng đến 3% thì hàm lượng tinh thể Monticelite đạt được là lớn nhất.

4. Gốm Monticelite thu được có những đặc tính cơ lý tốt có thể sử dụng làm gốm bền sốc nhiệt, hay trong sản xuất gốm chịu lực, gốm lát sàn.