

Ảnh hưởng tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ và chế độ nung đến men kết tinh hệ TiO_2 khi tráng phủ trên đồng

Đào Thu Thảo^{1*}, Trần Đoàn Trường², Nguyễn Thành Đông¹

¹ Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

² Viện Nghiên cứu Sành sứ Thuỷ tinh Công nghiệp

TỪ KHOÁ

Men kết tinh
 TiO_2
Đồng
Kim loại tráng men
Mỹ nghệ

TÓM TẮT

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ và chế độ nung đến mức độ kết tinh TiO_2 trong hệ men borosilicat–kiềm ($\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$) phủ trên sản phẩm đồng mỹ nghệ. Hệ men chứa 15% TiO_2 được chế tạo và đánh giá thông qua phân tích XRD kết hợp quan sát đặc trưng lớp phủ sau nung. Kết quả cho thấy TiO_2 kết tinh dưới dạng tinh thể rutile màu trắng, tạo độ che phủ tốt cho lớp men. Trong hệ men này, tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ảnh hưởng rõ rệt đến nhiệt độ chảy, trạng thái bề mặt và mức độ kết tinh của hệ men. Việc tăng nhiệt độ nung và thời gian lưu giúp cải thiện tốt độ đồng nhất và độ bóng của lớp men phủ nhưng lại làm suy giảm mức độ kết tinh của TiO_2 , đồng thời thúc đẩy sự hoà tan và khuếch tán Cu từ nền đồng vào lớp men phủ, làm giảm độ trắng của men. Những kết quả này sẽ góp phần cho việc tối ưu hóa hệ men kết tinh TiO_2 phủ trên sản phẩm đồng mỹ nghệ.

KEYWORDS

Crystalline glaze
 TiO_2
Copper
Glazed metal
Handicraft

ABSTRACT

This study investigates the influence of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and firing conditions on the degree of TiO_2 crystallization in an alkali-borosilicate glaze system ($\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$) applied to copper art products. A glaze system containing 15% TiO_2 was prepared and evaluated through XRD analysis combined with observation of the coating characteristics after firing. The results showed that TiO_2 crystallized as white rutile crystals, providing good coverage for the glaze. In this glaze system, the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio significantly affected the melting temperature, surface state, and degree of crystallization. Increasing the firing temperature and heat retention time significantly improves the uniformity and gloss of the glaze coating but reduces the crystallization of TiO_2 , and promoting the dissolution and diffusion of Cu from the copper substrate into the glaze, thus reducing the whiteness of the glaze. These results will contribute to the optimization of the TiO_2 crystalline glaze system for coating on copper art products.

1. Mở đầu

Đồng đồng và hợp kim đồng tráng men đã xuất hiện từ thiên niên kỷ thứ ba trước Công nguyên, khởi nguồn tại khu vực Tây Á và sau đó lan rộng sang nhiều khu vực khác trên thế giới như châu Mỹ, châu Âu (Nga, Italia, Pháp, Hà Lan...) và châu Á (Nhật Bản, Trung Quốc, Việt Nam...) [1]. Trải qua nhiều thập niên phát triển, kỹ thuật tráng men trên chất liệu đồng không chỉ phục vụ mục đích bảo vệ vật liệu khỏi sự oxi hoá mà còn hình thành lên dòng sản phẩm mỹ nghệ có giá trị cao trong lĩnh vực nghệ thuật trang trí. Bởi vậy, trong những năm gần đây, xu hướng tráng phủ men sứ trên nền kim loại đồng nhằm tạo ra các sản phẩm mỹ nghệ cao cấp ngày càng được quan tâm.

Về bản chất, men tráng trên nền đồng và hợp kim đồng là một lớp thủy tinh silicat có nhiệt độ nóng chảy thấp, giãn nở nhiệt lớn, thường được frit hoá trước. Nguyên liệu sản xuất hệ men này chủ yếu bao gồm cát thạch anh, kali nitrat, kali cacbonat, borax, cùng với các phụ gia như chất tạo đục, chất tạo màu cho men [2]. Men thường được

frit hoá thông qua quá trình nấu chảy thành thủy tinh, sau đó làm nguội đột ngột để thu được frit dưới dạng các hạt nhỏ [3].

Sự tương thích về hệ số giãn nở nhiệt giữa hai hệ vật liệu và nhiệt độ chảy của men là các yếu tố quyết định đến độ che phủ, độ bám dính và độ bền của lớp men. Nếu lớp men sứ và nền đồng có sự chênh lệch lớn về hệ số giãn nở nhiệt, đồng thời hai lớp vật chất này có sự khác biệt lớn về mô-đun đàn hồi thì dễ dẫn đến hiện tượng tập trung ứng suất dư tại lớp tiếp giáp trong quá trình làm nguội, gây ra hiện tượng nứt vỡ hoặc bong tróc lớp phủ dưới tác động của nhiệt hoặc tải trọng cơ học [4]. Bài men cần thiết kế đảm bảo hệ số giãn nở nhiệt trong khoảng $(9,3 \div 10,5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ở dải nhiệt độ $25 \div 400^\circ\text{C}$, phù hợp với hệ số giãn nở nhiệt của nền kim loại đồng [5]. Khi đó trong thành phần men phải tăng cường tỷ lệ của các cấu tử làm tăng hệ số giãn nở nhiệt của men như K_2O , Na_2O . Các oxit này khi đưa vào làm yếu đi cấu trúc mạng lưới của SiO_2 giúp hạ nhiệt độ nóng chảy, đồng thời làm tăng hệ số giãn nở nhiệt [6]. Tuy nhiên, do bán kính ion K^+ lớn hơn Na^+ , K_2O thường làm tăng độ nhớt của pha nóng chảy nhiều

*Liên hệ tác giả: daothuthao0607@gmail.com

Nhận ngày 13/05/2026, sửa xong ngày 09/06/2026, chấp nhận đăng ngày 10/06/2026

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2026.1358>

hơn Na_2O ở cùng hàm lượng, nhờ đó góp phần ổn định quá trình nung, hạn chế hiện tượng chảy quá mức của men đồng thời hiệu quả trợ chảy của K_2O thường thấp hơn Na_2O . Vì vậy, trong cùng điều kiện thành phần, Na_2O là yếu tố chi phối rõ rệt hơn đến độ chảy và độ nhớt của men nóng chảy. Nhiệt độ chảy bán cầu đến chảy bệt của men cần thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của đồng (1085 °C) [7] khoảng 200 ÷ 300 °C nhằm hạn chế sự biến dạng nền kim loại và sự oxy hóa bề mặt khi nung men. Các cấu tử có tác dụng trợ chảy mạnh thường được bổ sung trong men như B_2O_3 , ZnO ... [6]. Tỷ lệ giữa SiO_2 và các oxit kiềm có ảnh hưởng lớn đến nhiệt độ chảy và hệ số giãn nở nhiệt men. Hàm lượng các oxit kiềm (K_2O , Na_2O) càng cao thì men càng dễ chảy, hệ số giãn nở nhiệt càng cao. Ngược lại hàm lượng SiO_2 cao giúp men tăng độ bền hóa nhưng men chảy ở nhiệt độ cao hơn và hệ số giãn nở nhiệt của men sẽ giảm đi [6].

Để tạo đục cho men, các cấu tử có khả năng kết tinh được lựa chọn đưa vào phối liệu để hình thành lên hệ vật liệu hai pha, bao gồm pha thủy tinh nền và pha tinh thể phân tán. Cấu trúc này không chỉ tạo ra các hiệu ứng trang trí đặc trưng mà còn cải thiện độ cứng, độ bền mài mòn và độ đàn hồi của lớp men so với hệ men thuần pha thủy tinh [8, 9]. Trong các hệ men tạo màu trắng đục, TiO_2 được đánh giá là cấu tử có hiệu quả cao do khả năng kết tinh vi tinh ở điều kiện nhiệt độ thấp, bền hóa học, thân thiện môi trường, đồng thời có chỉ số chiết suất cao nên có hiệu quả tạo đục tốt ngay cả khi lớp phủ mỏng. Các oxit khác có hiệu quả tạo đục cao như As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 hoặc ZrO_2 thì lại có nhược điểm là có độc tính cao, kém ổn định trong điều kiện nung hoặc gây ảnh hưởng lớn đến độ nhớt của men khi nóng chảy.

Với vai trò là chất tạo đục cho men, TiO_2 sau khi hoà tan vào trong men sẽ tái kết tinh, hình thành lên các mầm kết tinh ở nhiệt độ thích hợp, tạo các pha tinh thể chính là rutile, đôi khi có sự xuất hiện của anatase. Rutile có chỉ số chiết suất 2,76, cao hơn so với anatase (chỉ số chiết suất 2,52) [10], đồng thời rutile là pha ổn định hơn về mặt nhiệt động học so với anatase [11, 12]. Hàm lượng và loại tinh thể kết tinh trong ma trận thủy tinh là những yếu tố quyết định đến độ đục, độ trắng và màu sắc của men. Đối với các loại men trắng đục như men zircon, chỉ số độ trắng tỷ lệ thuận với hàm lượng của các tinh thể kết tinh [13]. Hàm lượng tinh thể càng cao, khả năng tán xạ và phản xạ ánh sáng càng lớn, giúp tăng độ đục và khả năng che phủ của lớp men [13, 14]. Với men trắng đục titan, độ phản xạ cao nhất thường đạt được khi hàm lượng TiO_2 khoảng 15 % [15]. Nếu hàm lượng tinh thể quá cao (ví dụ trên 20 % TiO_2), bề mặt men có thể trở nên mờ và thô ráp do kết tinh quá mức [13, 15]. Màu sắc của men titan phụ thuộc mật thiết vào tỷ lệ giữa hai dạng thù hình anatase và rutile. Sắc trắng xanh gắn liền với các tinh thể anatase có kích thước nhỏ (tối ưu từ 0,10 đến 0,30 micron). Ở hàm lượng và kích thước này, các hạt tinh thể gây ra hiện tượng tán xạ Rayleigh mạnh mẽ đối với ánh sáng xanh, mang lại màu trắng xanh đặc trưng [15]. Sắc ngà vàng xuất hiện khi hàm lượng tinh thể rutile tăng lên hoặc khi anatase chuyển pha sang rutile. Rutile thường có kích thước hạt lớn hơn (chiều dài tới 1,0 micron), làm giảm cường độ tán xạ Rayleigh và hấp thụ mạnh tia cực tím, dẫn đến sắc vàng [15].

Với những vấn đề tổng quan như trên, để thiết lập được 1 bài men kết tinh hệ TiO_2 phù hợp tráng phủ lên đồng cần đi sâu vào nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái chảy của men, hệ số giãn nở nhiệt của men, hàm lượng TiO_2 tối ưu cho quá trình kết tinh, lựa chọn hệ men, lựa chọn quy trình phù hợp... Nghiên cứu này lựa chọn hệ men $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, hàm lượng TiO_2 được cố định ở mức 15 % khối lượng trên cơ sở tham khảo các công bố trước đây về men tráng đục titan, men có nhiệt độ nóng chảy thấp, hệ số giãn nở nhiệt lớn, chuẩn bị men theo quy trình frit hoá, tập trung vào khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ đến trạng thái chảy của men và chế độ nung đến trạng thái bề mặt của lớp men phủ trên nền kim loại đồng. Trong nghiên cứu này, hệ men kết tinh TiO_2 được định hướng sử dụng làm lớp men lót cho sản phẩm phay lam trên nền đồng. Lớp men có vai trò tạo nền trắng đục, tăng độ bám dính và tính tương thích nhiệt giữa nền đồng với lớp men trang trí. Do độ bóng của sản phẩm hoàn thiện chủ yếu được quyết định bởi lớp men phủ ngoài cùng, độ bóng của lớp men lót chỉ được sử dụng như một chỉ tiêu hỗ trợ đánh giá trạng thái chảy của men.

2. Nguyên liệu và quy trình thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Các nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu được chọn lọc từ những loại có lượng tạp chất gây màu thấp, độ tinh khiết > 99 %, bao gồm nguồn cung từ Ấn Độ (thạch anh); Mỹ (Borax); Trung Quốc (Na_2CO_3 , KNO_3 , NaF , ZnO); CaCO_3 và MgCO_3 có nguồn gốc từ Việt Nam; TiO_2 được nhập từ Hàn Quốc, dạng bột mịn, có kích thước hạt trung bình là 0,6635 μm .

2.2. Quy trình thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm được tiến hành gồm các bước cụ thể như sau:

Bước 1: Lựa chọn nguyên liệu và tính toán phối liệu đảm bảo nhiệt độ nấu chảy khoảng 1250 °C, hệ số giãn nở nhiệt khoảng $9-10 \times 10^{-6}$ (1/K).

Bước 2: Cân và trộn đồng nhất phối liệu, sau đó nấu chảy bằng lò điện ở nhiệt độ 1250 °C, lưu 2h. Phối liệu sau khi nóng chảy và đồng nhất được đổ vào nước để làm lạnh đột ngột, tạo thành frit dạng hạt nhỏ.

Bước 3: Frit được nạp vào cối nghiền với tỷ lệ 95,5 % cùng với một lượng nhỏ (4,5 %) các phụ gia điều chỉnh để đảm bảo độ ổn định của hồ men và một lượng khoảng 0,1 % chất kết dính hữu cơ để tăng độ bám dính của men khi tráng. Hồ men sau nghiền được kiểm tra độ mịn bằng sàng 45 μm ; lượng sót sàng được khống chế trong khoảng 0,1-0,3 % trước khi sử dụng cho các thí nghiệm tráng men.

Bước 4: Mẫu kim loại đồng nguyên chất, dày 0,6 mm, được cắt thành các mảnh nhỏ phù hợp cho mục đích nghiên cứu. Bề mặt tráng men được làm sạch thông qua các bước rửa trong dung dịch axit loãng để loại bỏ lớp màng oxit, trung hòa axit dư bằng dung dịch kiềm, rửa sạch bằng nước và sấy khô sau đó được tráng men ngay, tránh trường hợp để lâu bề mặt đồng bị oxy hoá trở lại.

Bước 5: Tráng phủ men trên nền đồng, sau đó sấy khô và nung trong lò điện ở các nhiệt độ và thời gian lưu theo từng khảo sát cụ thể. Lò nung được gia nhiệt trước đến nhiệt độ khảo sát và lưu nhiệt tối thiểu 30 phút để ổn định nhiệt. Mẫu sau khi sấy được đưa trực tiếp vào lò trên giá đỡ đã gia nhiệt trước; thời gian nung được tính từ thời điểm đưa mẫu vào lò.

2.3. Các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng lớp men

Chất lượng của frit được đánh giá thông qua quan sát ngoại quan và phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), thực hiện trên máy D2 PHASER của hãng Bruker đối mẫu được nghiền mịn qua sàng 45 μm . Phương pháp XRD cũng được sử dụng để đánh giá mức độ kết tinh của TiO_2 trong nền men trên mẫu đồng tráng men có kích thước $2 \times 4 \text{ cm}$, phép đo được thực hiện trực tiếp trên bề mặt lớp men sau nung. Phổ nhiễu xạ được ghi nhận trong khoảng góc 2θ từ 10° đến 80° bằng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Hệ số giãn nở nhiệt dài của các mẫu frit được đo trên thiết bị dilatomet L76PT/1400 (Đức), dùng để khảo sát ảnh hưởng của thành phần phối liệu đến sự giãn nở nhiệt của hệ men, qua đó đánh giá sự tương thích giãn nở nhiệt giữa lớp men và nền kim loại. Mẫu frit sau nung được cắt gọt mài nhẵn có kích thước $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}$. Phép đo được

thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 25 đến 400°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút .

Trạng thái chảy của men được đánh giá thông qua phương pháp thử độ chảy bệt của mẫu hình trụ, qua đó đánh giá khả năng nóng chảy của men ở điều kiện nhiệt độ nung nhất định. Độ trắng và độ bóng được xác định bằng thiết bị HY-BDY và SAMA Tools SA0833, dùng để khảo sát về trạng thái bề mặt của men.

Thành phần hóa học của các nguyên tố trong lớp men được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị tích hợp cùng kính hiển vi điện tử quét (SEM/EDX) Jeol JMS 6490–Jeol (Nhật Bản). Kết quả phân tích giúp làm rõ hàm lượng các nguyên tố và ảnh hưởng của chúng đến đặc tính quang học của hệ men.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đánh giá quá trình nấu frit

Quá trình nấu Frit được thực hiện trên 5 bài phối liệu như trong Bảng 1, thiết lập trên cơ sở tăng/giảm tương ứng hàm lượng của Na_2O và SiO_2 nhằm tìm ra bài phối liệu phù hợp dùng để tráng phủ lên bề mặt đồng. Các mẫu frit thu được đều có trạng thái màu vàng nhạt, trong, có dạng hạt sắc cạnh như tại Hình 1. Sự tương đồng của các mẫu cho thấy quá trình nấu đều đạt được mức độ thủy tinh hoá và độ đồng nhất cao.

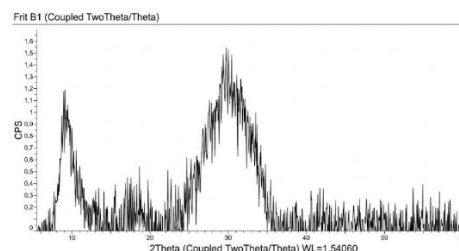
Bảng 1. Các bài phối liệu frit.

Bài phối liệu	Tỷ lệ các oxit, %khối lượng									
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	NaF	CaO	MgO	ZnO	TiO_2
B1	54	13	1	6	3	4	1	2	1	15
B2	52	13	1	8	3	4	1	2	1	15
B3	50	13	1	10	3	4	1	2	1	15
B4	48	13	1	12	3	4	1	2	1	15
B5	46	13	1	14	3	4	1	2	1	15



Hình 1. Các mẫu frit thu được sau khi nấu.

Phổ XRD của mẫu frit B1 đại diện cho 5 bài phối liệu cho thấy sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ rộng trong khoảng góc 2θ từ 15° đến 35° , đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của pha thủy tinh silicat [16]. Không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các pha tinh thể như anatase, rutile và các tinh thể khác, điều này chứng tỏ quá trình nấu frit đã được thủy tinh hoá hoàn toàn và bản thân TiO_2 với hàm lượng khá lớn cũng tồn tại ở trạng thái hòa tan trong mạng thủy tinh của frit.



Hình 2. Phổ XRD của mẫu frit B1.

3.2. Ảnh hưởng của Na_2O và SiO_2 đến các tính chất của men

* Nhiệt độ chảy men

Nhiệt độ chảy của men được xác định thông qua khảo sát sự biến đổi chiều cao mẫu ($\Delta = (H_0 - H_1)/H_0$) ở các nhiệt độ nung 800 °C và 850 °C và so sánh với mẫu đối chứng là men tráng phủ trên đồng của hãng Ninomiya (Nhật Bản). Các số liệu khảo sát được tổng hợp trong Bảng 2.

Bảng 2. Mức độ chảy của các mẫu ở 800 °C và 850 °C.

Bài phối liệu	Nhiệt độ nung 800 °C			Nhiệt độ nung 850 °C		
	H_0 (mm)	H_1 (mm)	Δ_{800} (%)	H_0 (mm)	H_1 (mm)	Δ_{850} (%)
B1	11,52	7,22	37,3	10,98	6,68	39,2
B2	11,68	6,67	42,9	12,06	6,62	45,1
B3	12,04	6,59	45,3	11,84	6,29	46,9
B4	10,96	5,76	47,4	11,68	5,77	50,6
B5	12,64	6,02	52,4	12,24	5,43	55,6
Men Ninomiya	10,98	6,03	45,1	11,64	6,18	46,9

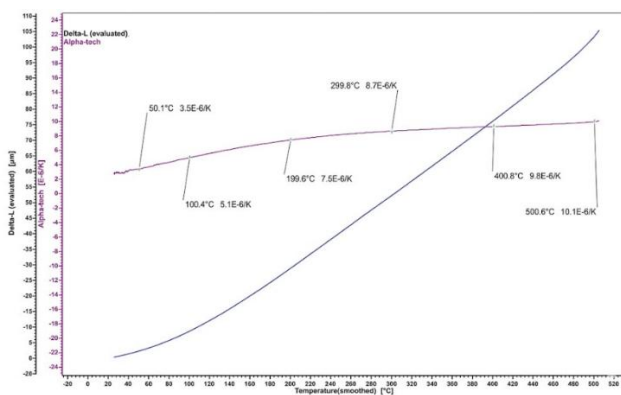
Ghi chú: H_0 và H_1 là chiều cao của mẫu men trước và sau khi nung, mm

Δ_{800} và Δ_{850} là tỷ lệ biến đổi chiều cao (tỷ lệ sụt) của mẫu men khi nóng chảy, %

* Hệ số giãn nở nhiệt

Bảng 3. Hệ số giãn nở nhiệt của các mẫu.

Tên mẫu	Hệ số giãn nở nhiệt trong khoảng 25-400°C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
B1	8,8
B2	9,3
B3	9,8
B4	10,3
B5	10,6



Hình 3. Biểu đồ hệ số giãn nở nhiệt dài của frit B3.

Hệ số giãn nở nhiệt của các mẫu men trong khoảng nhiệt độ 25-400 °C được tổng hợp trong Bảng 3. Số liệu khảo sát cho thấy sự tương đồng giữa lý thuyết và thực nghiệm từ mẫu B1 đến B5, tương ứng với sự tăng lên của hàm lượng Na_2O thì hệ số giãn nở nhiệt của men cũng tăng lên [6]. Trong số 5 mẫu phối liệu thì mẫu B3 và B4 có hệ số giãn

Số liệu trong bảng cho thấy khi tăng tỷ lệ Na_2O và giảm tương ứng tỷ lệ SiO_2 từ mẫu B1 đến B5 thì độ chảy của men tăng lên, kết quả này hoàn toàn phù hợp về mặt lý thuyết như đã nêu [6]. So với mẫu đối chứng của hãng Ninomiya (Nhật Bản) sử dụng men hệ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$ thì mức độ chảy của bài B3 có giá trị Δ sát với mẫu đối chứng nhất.

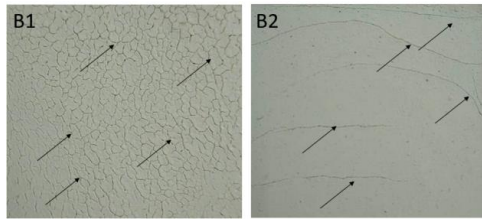
nở nhiệt phù hợp với đồng [5], các mẫu còn lại hoặc thấp hơn hoặc cao hơn so với đồng. Hình 3 là đồ thị khảo sát về hệ số giãn nở nhiệt của mẫu điển hình B3.

* Trạng thái bề mặt và độ trắng của men

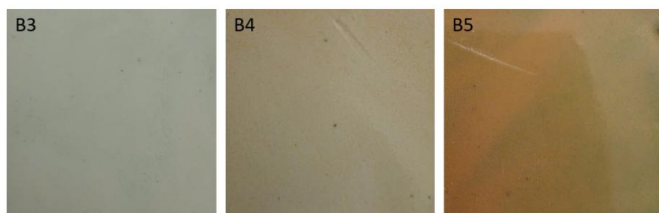
Kết quả khảo sát trạng thái bề mặt của các phối liệu men sau khi nung ở nhiệt độ 820 °C, lưu 50 giây được trình bày trong Hình 4 và Hình 5. Trên bề mặt các mẫu tráng men B1 và B2 (hình 4) xuất hiện các vết nứt dạng chân chim (men B1) hoặc vết nứt dài (men B2), bề mặt sần, không có độ bóng, kết quả này phản ánh rõ việc nhiệt độ chảy của men có ảnh hưởng lớn đến trạng thái bề mặt. Do nhiệt độ chảy của men vẫn còn ở cao như đã khảo sát ở nội dung phía trên và cũng do trong các bài men này thành phần SiO_2 vẫn chiếm tỷ lệ khá cao còn Na_2O thì vẫn ở mức thấp, dẫn đến độ nhớt của men nóng chảy cao, pha lỏng mặc dù đã hình thành những khả năng san phẳng kém gây nên các vùng dày mỏng không đều, không chảy bóng láng, đồng thời khi làm nguội phát sinh nhiều ứng suất nội gây ra các vết nứt trên bề mặt.

Với các mẫu được tráng men B3; B4; B5 như tại Hình 5, bề mặt mẫu không còn sự xuất hiện của vết nứt, bề mặt lớp men đều đạt được mức độ chảy bóng láng. Tuy nhiên mẫu được tráng men B4 đã có hiện tượng giảm độ trắng và tăng dần độ trong, làm lộ dần màu sắc của nền tấm đồng, mẫu B5 thể hiện hiện tượng này rõ rệt hơn so với mẫu B4. Để lý giải cho kết quả này, các mẫu men B3 và B5 được phân tích XRD để kiểm chứng mức độ kết tinh của TiO_2 trong nền men. Kết quả như tại Hình 6 cho thấy, trong mẫu B3 có tồn tại các đỉnh nhiễu xạ khá sắc nét, đặc trưng cho tinh thể rutile tại các góc $2\theta \approx 27,4^\circ, 36,1^\circ, 41,2^\circ$ và $54,3^\circ$ [17], điều này chứng tỏ TiO_2 trong frit ban đầu tồn tại ở trạng thái vô định hình đã tái kết tinh trong quá trình nung lại để tạo thành tinh thể rutile. Ngược lại, trong mẫu B5 chỉ xuất hiện nền nhiễu xạ rộng đặc trưng của pha thủy tinh, hoàn toàn không có sự xuất hiện của bất

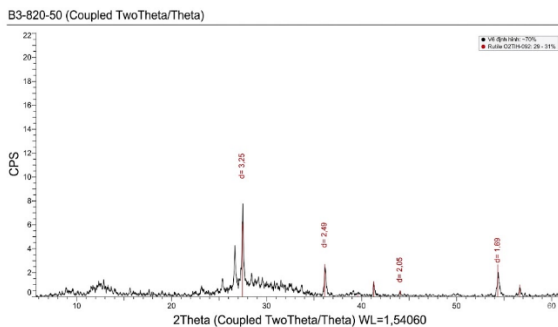
kỳ một dạng tinh thể nào (Hình 7). Như vậy, với các mẫu được tráng men có mức độ chảy cao như B4 và B5 thì có thể do độ nhớt của pha lỏng nóng chảy giảm mạnh đã làm các tinh thể rutile bị hoà tan ngay vào pha lỏng khi vừa kết tinh.



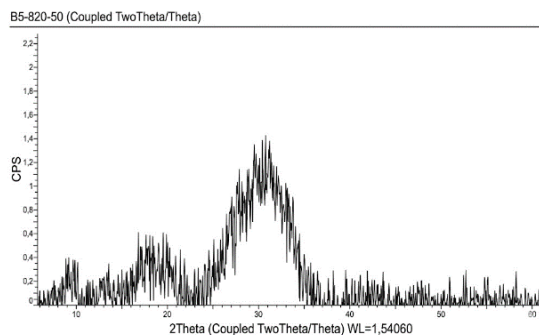
Hình 4. Bề mặt của các mẫu được tráng men B1 và B2 (mũi tên trong hình mô tả vị trí của vết nứt).



Hình 5. Bề mặt của các mẫu được tráng men B3; B4; B5.



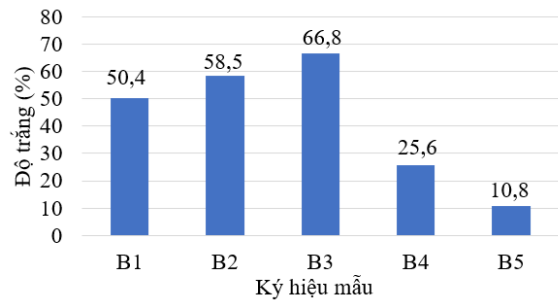
Hình 6. Phổ XRD của mẫu men B3.



Hình 7. Phổ XRD của mẫu men B5.

Để phân tích sâu hơn về vai trò tạo đục của TiO_2 khi kết tinh trong men, các mẫu được khảo sát độ trắng, kết quả như trên đồ thị tại Hình 8. Kết quả cho thấy độ trắng tăng dần từ mẫu B1 (50,4 %) đến B3 (66,8 %) sau đó suy giảm mạnh ở các mẫu B4 (25,6 %) và B5 (10,8 %).

Điều này chứng tỏ khi men có độ nhớt đủ thấp để chảy bóng láng cũng là thời điểm thuận lợi cho sự kết tinh của rutile, nhưng khi độ nhớt quá thấp thì mức độ kết tinh cuối cùng lại bị giảm đi rõ rệt do tinh thể bị hoà tan ngược trở lại vào pha lỏng. Như vậy, các tinh thể rutile với chiết suất khá cao, kết tinh trong mẫu B3 đã phát huy rõ được vai trò tạo màu trắng đục cho men để che đi màu sắc nguyên bản của chất liệu kim loại đồng.



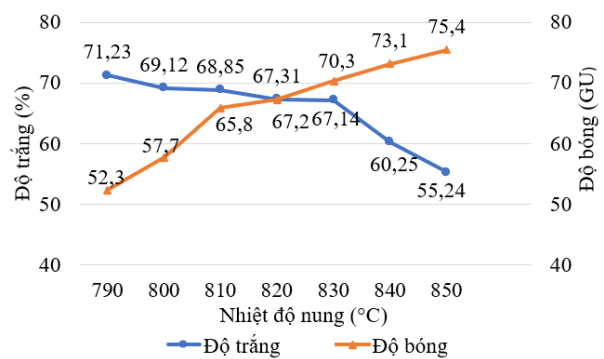
Hình 8. Độ trắng của các mẫu.

3.3. Ảnh hưởng của chế độ nung đến chất lượng bề mặt lớp men phủ

Thông qua kết quả khảo sát các tính chất của lớp men phủ trên bề mặt đồng cho thấy phối liệu frit B3 đáp ứng được yêu cầu của lớp men phủ. Vì vậy, phối liệu này tiếp tục được khảo sát để xác định được các thông số công nghệ tối ưu về nhiệt độ nung và thời gian lưu.

* Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Để khảo sát nhiệt độ nung tối ưu, các mẫu tráng men B3 được nung ở dải nhiệt độ từ 790 °C đến 850 °C, lưu 50 giây sau đó khảo sát độ trắng và độ bóng, kết quả khảo sát được trình bày trong đồ thị Hình 9.



Hình 9. Độ trắng và độ bóng của mẫu men B3 ở các nhiệt độ nung khác nhau.

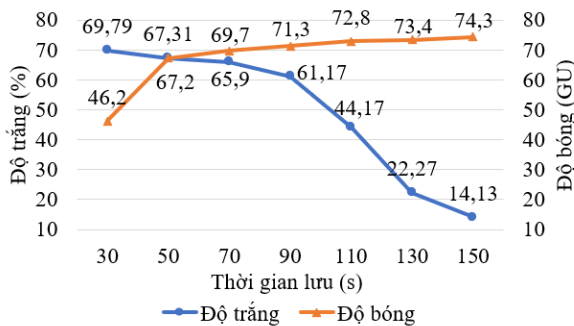
Độ trắng của mẫu đạt giá trị cao nhất tại 790 °C (71,23 %) và duy trì trạng thái giảm nhẹ (3,92 %) trong khoảng nhiệt độ nung từ 790 °C đến 830 °C, kết quả này được cho là do các tinh thể rutile kết tinh vi tinh, phân tán đều trong nền thủy tinh, đóng vai trò là tác nhân tán xạ ánh sáng hiệu quả, tạo nên độ che phủ và sắc thái trắng đặc trưng cho lớp men. Khi nhiệt độ nung vượt quá ngưỡng 830 °C, độ trắng bắt đầu

suy giảm mạnh xuống 60,25 % và 55,24 % tương ứng với các mẫu nung ở 840 °C và 850 °C, điều này cho thấy khi nhiệt độ nung tăng quá ngưỡng 830 °C thì mức độ kết tinh của TiO_2 bị suy giảm nhanh.

Trái ngược với độ trắng, độ bóng thể hiện xu hướng tăng khá đều theo sự gia tăng nhiệt độ nung. Tại 790 °C, độ bóng chỉ đạt mức thấp (52,3 GU), sau đó tăng đều theo nhiệt độ nung và đạt 75,4 GU tại 850 °C. Kết quả này được lý giải là do sự phụ thuộc của độ nhớt men khi nóng chảy lỏng theo nhiệt độ. Nhiệt độ tăng làm độ nhớt của lớp men nóng chảy giảm xuống, giúp lớp men dễ dàng chảy dần đều để hình thành lên bề mặt nhẵn, phẳng, độ bóng cao.

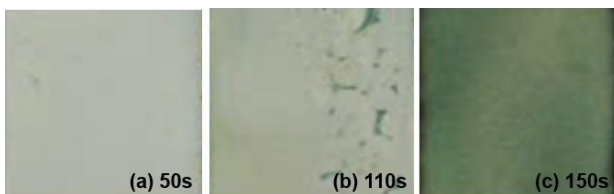
* Ảnh hưởng của thời gian lưu

Để khảo sát thời gian lưu tối ưu, các mẫu trắng men B3 được nung ở cùng nhiệt độ 820 °C thời gian lưu nhiệt từ 30s đến 150s. Mẫu sau nung được đo độ trắng và độ bóng, kết quả khảo sát được trình bày trong đồ thị hình 10.



Hình 10. Độ trắng và độ bóng của mẫu men B3 ở các thời gian lưu khác nhau.

Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian lưu thì độ trắng có xu hướng giảm dần, đặc biệt là khi lưu trên 90 giây. Tuy nhiên, khi thời gian lưu càng ngắn thì độ bóng lại càng kém đi. Với mẫu lưu 30 giây, mặc dù độ trắng đạt 69,79 % nhưng độ bóng chỉ đạt 46,2 GU, trạng thái bề mặt men khá lì. Khi tăng thời gian lưu lên thành 50 giây và 70 giây thì độ trắng có giảm nhẹ xuống 67,31 % và 65,90 % nhưng độ bóng đã được cải thiện rõ rệt, đạt 67,2 GU và 69,7 GU với trạng thái bề mặt trơn nhẵn.

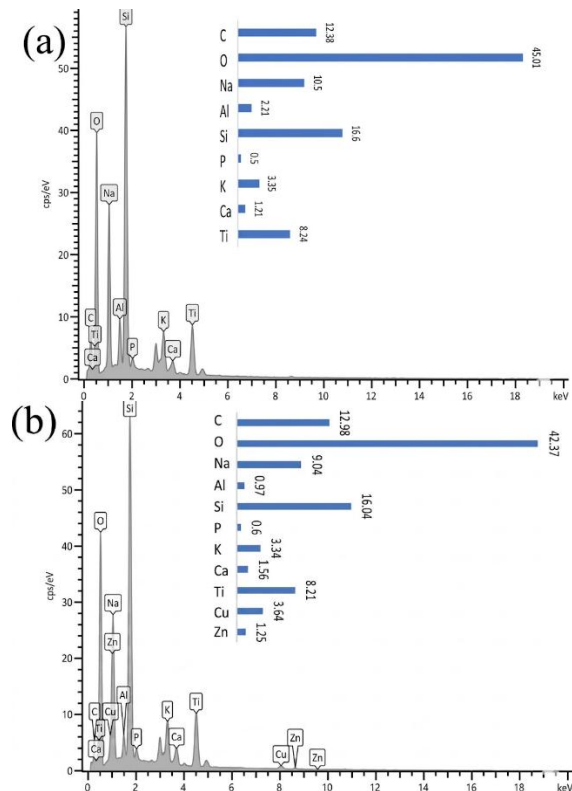


Hình 11. Mẫu đồng trắng men B3 nung ở 820°C với thời gian lưu khác nhau (a) lưu 50 giây; (b) lưu 110 giây; (c) lưu 150 giây.

Hiện tượng sụt giảm đột ngột về độ trắng được ghi nhận khi thời gian lưu vượt quá ngưỡng 90 giây. Cụ thể, tại mốc 110 giây, độ trắng giảm mạnh xuống còn 44,17 % và tiếp tục giảm mạnh chỉ còn 14,13 % tại 150 giây đi kèm với hiện tượng lớp men chuyển dần từ màu trắng

đục sang màu phớt xanh có thể quan sát rõ rệt bằng mắt thường trên mẫu thực nghiệm như tại Hình 11.

Phân tích EDX tại bề mặt lớp men phủ đối với mẫu nung ở 820 °C lưu 50 giây không cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố Cu nhưng tại mẫu lưu 150 đã có sự xuất hiện của Cu với hàm lượng 3,64 % (Hình 12). Kết quả này chứng tỏ đã xảy ra sự khuếch tán của kim loại Cu vào nền men khi lưu ở thời gian quá lâu, từ đó làm thay đổi đặc tính quang học và dẫn đến sự chuyển màu của lớp men từ trắng đục sang ánh xanh.



Hình 12. Phổ EDX bề mặt mẫu B3-820-50 (a) và B3-820-150 (b).

4. Kết luận

Mức độ kết tinh của TiO_2 và các tính chất cơ bản của hệ men trắng dùng tráng phủ trên đồng bị ảnh hưởng rõ rệt bởi tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Hàm lượng SiO_2 quá cao so với Na_2O sẽ làm giảm khả năng chảy lỏng của men, hình thành các vết rạn bề mặt sau nung, trong khi hàm lượng Na_2O cao giúp giảm độ nhớt để tạo bề mặt men bóng nhẵn hơn nhưng lại làm suy giảm hiệu quả kết tinh của TiO_2 . Việc tối ưu tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sẽ hình thành được lớp men chảy bóng láng với mức độ kết tinh TiO_2 cao, đạt độ trắng cao, đồng thời cũng tạo ra được sự tương thích về hệ số giãn nở nhiệt giữa lớp men phủ và nền đồng.

Nhiệt độ nung tối ưu được xác định là khoảng 820 °C. Khi nhiệt độ nung vượt quá 830 °C, mức độ kết tinh của TiO_2 suy giảm rõ rệt làm giảm độ trắng của lớp men. Với phối liệu B3 nung ở 820 °C và thời gian lưu 50–70 giây, lớp men đạt độ trắng khoảng 65–67 %, độ bóng đạt khoảng 67–70 GU, đồng thời duy trì trạng thái bề mặt đồng đều và ổn định.

Tăng thời gian lưu khi men chảy lỏng cũng giúp bề mặt men bóng hơn nhưng lại làm tăng nguy cơ hoà tan của nền đồng vào lớp men phủ, hình thành ánh xanh lục trên nền men, dẫn đến độ trắng của men bị giảm xuống.

Các thông số công nghệ trong nghiên cứu được xác lập trên các mẫu phòng thí nghiệm có kích thước nhỏ. Đối với các sản phẩm mỹ nghệ thực tế có kích thước hoặc chiều dày nền đồng lớn hơn, nhiệt độ nung tối ưu dự kiến vẫn nằm trong khoảng đã xác định, tuy nhiên cần kéo dài thời gian lưu nhiệt để đảm bảo lớp men nóng chảy và kết tinh đồng đều trên toàn bộ bề mặt. Giá trị thời gian lưu cụ thể phụ thuộc vào kích thước sản phẩm, chiều dày nền đồng và điều kiện thiết bị nung. Đây là nội dung cần được tiếp tục nghiên cứu trong các bước hoàn thiện công nghệ tiếp theo.

Lời cảm ơn

Bài báo này được tài trợ bởi Bộ Công Thương theo đề tài khoa học “Nghiên cứu công nghệ sản xuất men trên đồng và hợp kim đồng ứng dụng cho sản phẩm mỹ nghệ” mã số ĐTKHCN.031/25.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Fredric T. Schneider (2015), The Art of Japanese Cloisonne Enamel: History, Techniques and Artists, 1600 to the Present.
- [2]. Sakamoto.K (2009), Kỹ thuật cloisonne.
- [3]. O. Kazmina, V. Borovoy, V. Semenova (2021), White vitreous enamel for ferrous metals with preliminary thermal activation of frit, *Ceramics International*, 47(20):28471-28478. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.001
- [4]. Jaroslaw Domaradzki, Magdalena Milek, Sindy Fuhrmann, Damian Wojcieszak, Michal Mazur, Sebastian Müller, Paulina Kapuscik, Diego Pozo-Ayuso (2026), Study of the role of a vitreous enamel layer as a primer in copper-to-glass joints *Applied Surface Science*, 731:166478, 15 June 2026. DOI: 10.1016/j.apsusc.2026.166478.
- [5]. Tanaka, Y (2000), Shippo-yaki (Japanese Enamels), Industrial Research Institute.
- [6]. Huỳnh Đức Minh, Nguyễn Thành Đông (2009), Công nghệ gốm sứ, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [7]. Nippon Steel Corporation (2010), Features of Titanium, Nippon Steel Corporation, Tokyo.
- [8]. Richard A. Eppler and Douglas R. Eppler (2000), Glazes and glass coatings, American Ceramic Society.
- [9]. Sumana Ghosh, Kalyan Sundar Pal, Nandadulal Dandapat, Jiten Ghosh, Someswar Datta (2013), Glass-ceramic glazes for future generation floor tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 33:935-942.
- [10]. T. Mitsunashi, O. J. Kleppa (1979), Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs, *American Ceramic Society*, 62(7-8): 356-357. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1979.tb19077.x.
- [11]. Stacey J. Smith, Rebecca Stevens, Shengfeng Liu, Guangshe Li, Alexandra Navrotsky, Juliana Boerio-Goates and Brian F. Woodfield (2009), Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability, *American Mineralogist*. DOI: 10.2138/am.2009.3050.
- [12]. Joseph Muscat, Varghese Swamy, and Nicholas M. Harrison (2002), First-principles calculations of the phase stability of TiO₂, *Physics Magazine*. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112.
- [13]. R. Casasola, J. Ma Rinco'n, M. Romero (2012), Glass-Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review, *Journal of Materials Science*, 47(2): 553-582. DOI: 10.1007/s10853-011-5981-y.
- [14]. Sérgio Teixeira, Adriano Michael Bernardin (2009), Development of TiO₂ white glazes for ceramic tiles, *Dyes and Pigments*, 80(3):292-296. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.07.017.
- [15]. R. D. Shannon, Arthur Leroy Friedberg (1960), Titania Opacified Porcelain Enamels, University of Illinois.
- [16]. Pei Shi, Fen Wang, Jianfeng Zhu, Haibo Yang, Yi Wang, Yuan Fang, Biao Zhang, Jiahuan Wang (2018), Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze, *Journal of the European Ceramic Society*, 38(4):2228-2233. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.036.
- [17]. Nima Azhari, Chatnarin Chatchiangkan, Naris Barnthip, Sorapong Pavasupree (2025), Enhancing the self-cleaning properties of ball-milled TiO₂ nanoparticles: Sustainable utilization of natural rutile and leucosene from Thailand, *Case Studies in Construction Materials*, 23:e05247. DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e05247.