

Nghiên cứu chế tạo frit hệ Aluminosilicate ứng dụng trong ngành gạch men - đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật

Trịnh Xuân Anh^{1,2,*}, Phạm Ngọc Trung², Nguyễn Thị Tuyết Mai¹, Đỗ Thảo Phương^{2,3}, Trần Ngọc Anh², Đỗ Thị Thu Lan³

¹Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

²Công ty TNHH MTV tư vấn và chuyển giao công nghệ Bách Khoa (BKContech)

³Trường Kinh tế, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

TỪ KHÓA

Frit
Men frit
Gạch men ceramic
Gạch ốp lát cao cấp
Men vi tinh thể đa oxit

TÓM TẮT

Ngày nay, ngành công nghiệp sản xuất gạch men đang ngày càng được phát triển rộng rãi để đáp ứng theo sự phát triển của ngành vật liệu xây dựng trong nước và trên thế giới. Do đó, nhu cầu thị hiếu về chất lượng, chỉ tiêu kỹ thuật và tính thẩm mỹ cũng đòi hỏi ngày càng cao hơn. Nghiên cứu này đã thực hiện chế tạo frit sử dụng các nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền trong nước, làm nguyên liệu cho men frit matt đạt chất lượng, chỉ tiêu kỹ thuật theo TCVN13113:2020, tăng cao độ thẩm mỹ cho gạch men, phục vụ nhu cầu ngày càng cao của ngành công nghiệp sản xuất gạch men ceramic.

KEYWORDS

Frit
Frit enamel
Ceramic tiles
High quality ceramic tiles
Multi-oxide microcrystalline enamel

ABSTRACT

Nowadays, the ceramic tile manufacturing industry is increasingly being developed to respond the development of the domestic and international construction materials industry. Therefore, the market demand for quality, technical standards and aesthetics is also increasingly higher. his study has produced frit using available, cheap domestic materials. This frit is used as a raw material for frit matt glaze to achieve quality and technical standards according to TCVN13113:2020, increasing the aesthetics of ceramic tiles, serving the increasing needs of the ceramic tile manufacturing industry.

1. Giới thiệu

Như đã biết, frit gồm có ba loại thông dụng nhất đó là: frit trong, frit đục và frit matt (frit mờ) được sử dụng để sản xuất men trong, men đục và men mờ. Ngoài ra còn có loại frit điều chỉnh để điều chỉnh nhiệt độ chảy của men và điều chỉnh hệ số giãn nở nhiệt của men [1-6]. Men frit được phủ thành một lớp mỏng trên bề mặt của gạch ốp lát ceramic nhằm làm tăng tính thẩm mỹ trên bề mặt gạch men (tăng độ bóng mịn, độ ánh đẹp trên bề mặt gạch men), tăng tính chất kỹ thuật và độ chất lượng của gạch men (tăng độ bền cơ học, độ bền hóa học của gạch men). Frit làm nguyên liệu trong men có tác dụng khử được tính độc hại của các oxit gây độc có trong men, ví dụ như oxit chì. Frit cũng giúp cho quá trình đồng nhất và phân tán các oxit gây màu trong men tốt hơn [3,5-8]. Đối với men gốm, sử dụng nguyên liệu frit làm men frit sẽ làm giảm được nhiệt độ nung chảy men, dẫn đến làm hạ thấp được nhiệt độ nung men, do đó tiết kiệm được năng lượng nung gạch men ceramic [2-4,9]. Với những ưu điểm của frit như trên thì nhu cầu các loại gạch men ceramic trong nước cũng như là trên thế giới để sử dụng men frit sẽ đem lại tính kinh tế và tính ưu việt cao [9-16].

Với những phân tích trên về frit và men frit, trong bài viết này chúng tôi thực hiện nghiên cứu chế tạo frit hệ aluminosilicate (frit matt)

sử dụng các nguyên liệu có sẵn, rẻ tiền trong nước, nhằm đưa ra quy trình chế tạo frit ổn định, chất lượng đáp ứng tiêu chuẩn làm men frit, phục vụ cho ngành sản xuất gạch men ceramic sử dụng nguyên liệu frit trong nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất sử dụng:

Quartz, Al(OH)₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, Bột nhẹ CaCO₃, Mg(OH)₂, BaCO₃ 98%, H₃BO₃ 98%, Li₂CO₃, nước cất 1 lần. Các loại nguyên liệu, hóa chất đều đã được gia công, chế biến trước đạt yêu cầu kỹ thuật về thành phần hóa, kích thước hạt, độ ẩm phù hợp.

2.2. Quy trình thực nghiệm:

Các nguyên liệu bao gồm Quartz, Al(OH)₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, Bột nhẹ CaCO₃, Mg(OH)₂, BaCO₃ 98%, H₃BO₃ 98%, Li₂CO₃ được cân theo bài phối liệu đã tính toán (Biểu diễn ở Bảng 1 là hai loại frit A, frit E theo hai loại thành phần phối liệu tương ứng). Duy trì chế độ lò nấu frit ở nhiệt thấp khoảng 30 phút, mở van kênh khói của lò. Chuyển vôi đốt sang chế độ nhiệt cao 1450-1550 °C, đóng van kênh khói lại, sau 15 phút thì chuyển chế độ nhích lò. Nhiệt độ lò lúc này phải đạt nhiệt độ tương ứng của bài phối liệu 1380-1400 °C (nằm trong khoảng nhiệt độ

*Liên hệ tác giả: anh.trinhxuan@hust.edu.vn

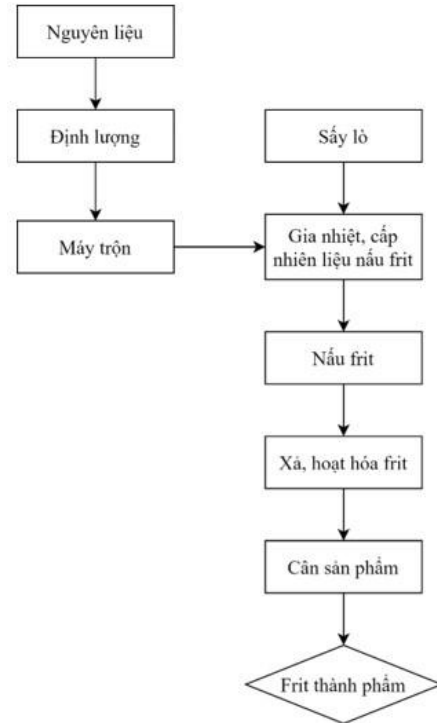
Nhận ngày 22/10/2024, sửa xong ngày 29/11/2024, chấp nhận đăng ngày 03/12/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.06.2024.792>

hoạt động cho phép của lò). Dưới tác dụng của nhiệt nguyên liệu chảy lỏng các quá trình hóa- lý hóa diễn ra cho đến khi đồng nhất về cấu trúc thành phần quá trình diễn ra hoàn toàn đạt đến độ đồng nhất cao. Kích thước hạt Frit phụ thuộc vào dòng chảy của phối liệu, độ nghiêng của lò và độ nhớt pha lỏng của bài phối liệu. Frit chảy xuống vào máng rung phối liệu được làm lạnh đột ngột bằng nước lạnh sạch, không nhiễm phèn. Dưới tác dụng của ứng suất lực do sự chênh lệch nhiệt độ quá lớn tạo ra, dòng phối liệu hóa rắn vỡ vụn ra thành dạng hạt vô định hình, thu được sản phẩm là frit. Hình 1 là thể hiện sơ đồ quy trình chế tạo frit hệ Aluminosilicate (frit A, frit E).

Bảng 1. Bài phối liệu nấu frit A, frit E được cân theo đơn ứng với công suất lò 50 kg

TT	Tên nguyên liệu	Phối liệu	
		Cho frit A (%)	Cho frit E (%)
1	Quartz	42,2	21,19
2	Al(OH) ₃	7,5	6,49
3	K ₂ CO ₃	8,2	-
4	Na ₂ CO ₃	3,2	-
5	Bột nhẹ CaCO ₃	21,2	12,57
6	Mg(OH) ₂	4,3	0,88
7	BaCO ₃ 98%	6,8	5,51
8	H ₃ BO ₃ 98%	6,6	46,02
9	Li ₂ CO ₃	-	7,34
	Tổng	100,00	100,00



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo frit hệ Aluminosilicate (Frit A, frit E)

3. Kết quả thực nghiệm

3.1. Thành phần hóa học của frit hệ Aluminosilicate:

Hai loại frit A, frit E hệ Aluminosilicate đã được chế tạo theo quy trình ở Hình 1, được đem phân tích thành phần hóa học. Thành phần hóa học của frit hệ Aluminosilicate phối liệu A và E được thể hiện ở Bảng 1 sau đây.

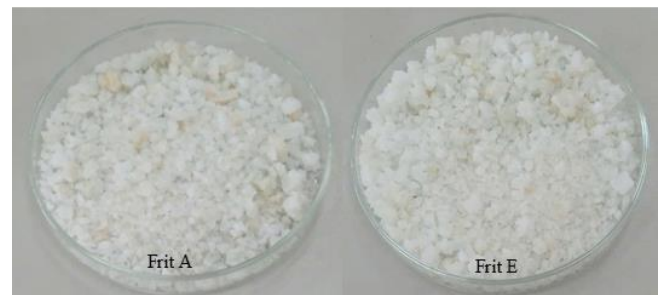
Bảng 1. Thành phần hóa học của frit hệ Aluminosilicate (frit A, frit E)

Tên mẫu	Thành phần hóa học (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	B ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	CK
Frit A	54,43	6,55	5,18	1,42	16,56	3,93	6,95	4,98	-	-
Frit E	30,52	6,58	-	-	10,69	0,94	6,53	40,26	4,48	-

Với hai loại frit khảo sát trên, frit A được đưa vào thành phần của hai oxit K₂O, Na₂O với hàm lượng ≤ 8,5 % là loại oxit làm cho men ceramic dễ chảy ở nhiệt độ thấp hơn. Hàm lượng SiO₂ theo phân tích đã đạt được ≈ 54,43 % tương ứng với thành phần của men matt [3-6]. Trong khi đó, frit E thì không được đưa vào thành phần của hai oxit K₂O, Na₂O mà thay vào đó là oxit Li₂O₃ với hàm lượng ≤ 5 %, cũng là loại oxit làm giảm nhiệt độ chảy của men. Hàm lượng SiO₂ đạt ≈ 30,52 % là lượng thấp so với loại frit matt, nhưng thay vào đó đã được tăng hàm lượng của oxit B₂O₃ lên tới ≈ 40,26 %. Với hàm lượng oxit B₂O₃ cao trong frit E này sẽ làm tăng nhiệt độ chảy của men để bù cho hàm lượng SiO₂ giảm đi, đồng thời hàm lượng B₂O₃ cao với mục đích làm tăng độ bóng và chống nứt cho men ceramic [3-6].

Hình 2 là hình chụp hai loại frit A và frit E chế tạo. Trên hình chụp (Hình 2) cho thấy là hai loại frit chế tạo này là thuộc loại frit matt. Ở frit E cho thấy là có độ sáng hơn so với frit A. Đồng thời thì frit E

thực tế là dễ nghiền hơn so với frit A, có thể là do hàm lượng oxit SiO₂ trong frit A là nhiều hơn gấp 2 lần so với frit E, và hàm lượng oxit B₂O₃ trong frit A là nhỏ hơn nhiều so với hàm lượng oxit B₂O₃ trong frit E.



Hình 2. Hình ảnh chụp hai loại frit hệ Aluminosilicate (frit A và frit E).

3.2. Các chỉ tiêu kỹ thuật đạt được của frit A, frit E:

Các chỉ tiêu kỹ thuật của frit A và frit E chế tạo được khảo sát và so sánh với chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020, được thể hiện ở Bảng 2 sau đây.

Theo kết quả ở Bảng 2 cho thấy các chỉ tiêu khảo sát của hai loại frit A, frit E chế tạo là phù hợp với tiêu chuẩn TCVN13113:2020 và Tài

liệu tham khảo [3-6] thuộc công trình nghiên cứu chế tạo frit theo Thông tin Khoa học Công nghệ Vật liệu Xây dựng. Như vậy, hai loại frit A, frit E được chế tạo với nguyên liệu sẵn có trong nước trong nghiên cứu này đã hoàn toàn đáp ứng được tiêu chuẩn của frit, để sử dụng làm nguyên liệu làm men frit để tráng phủ cho gạch men ốp lát ceramic, đáp ứng nhu cầu ngày một nhiều hơn của ngành sản xuất gạch men ceramic trong nước.

Bảng 2. Các chỉ tiêu kỹ thuật của frit A và frit E so sánh với chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020 và Tài liệu tham khảo [3-6]

Chỉ tiêu kỹ thuật	TCVN 13113:2020	Tài liệu tham khảo [3-6]	Kết quả	
			Frit A	Frit E
Khối lượng riêng (g/cm ³)	-	2,55-2,67	2,65	2,62
Độ bền axit	-	3% sau 7 ngày không bị phá hủy	2,5% sau 7 ngày không bị phá hủy	2,5% sau 7 ngày không bị phá hủy
Độ bền nước của frit	≤ Cấp 3	-	≤ Cấp 3	≤ Cấp 3
Kích thước hạt frit (mm)	≤ 20 mm	-	4,0-5,0 mm	3,5-4,5 mm

4. Kết luận

Thực nghiệm đã chế tạo thành công frit hệ Aluminosilicate với hai loại frit A và frit E bằng sử dụng các nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền trong nước. Trong nghiên cứu, nguyên liệu sử dụng để chế tạo frit A và frit E có sự thay thế như: frit E làm giảm hàm lượng SiO₂ và thay bởi tăng hàm lượng B₂O₃, frit E cũng thay thế hàm lượng Li₂O cho tổng hàm lượng (Na₂O + K₂O) có trong thành phần của frit A. Kết quả đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật cho thấy, hai loại frit A và frit E chế tạo đều đạt các chỉ tiêu kỹ thuật và độ thẩm mỹ ngang nhau, đáp ứng được chỉ tiêu kỹ thuật theo TCVN13113:2020 và đạt yêu cầu độ thẩm mỹ so với các nghiên cứu khác. Với sự thay thế nguyên liệu để chế tạo frit này đã làm phong phú và chủ động thêm cho việc chế tạo frit với các nguyên liệu sẵn có theo từng vùng miền trong nước.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Đại học Bách khoa Hà nội theo đề tài Bộ Công Thương, mã số: ĐT KHCN.003/23.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Nguyễn Thị Ty, "Nghiên cứu sản xuất Frit trên cơ sở trường thạch trong nước dùng cho sản xuất sứ dân dụng nhiệt độ nung ≤ 1250 °C", *Báo cáo kết quả nghiên cứu của Đề tài, Mã số 13492/2017, Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia*, 2019.
- [2]. Đinh Quang Huy, "Bước phát triển mới của ngành gốm sứ xây dựng Việt Nam", *Tạp chí Gốm sứ xây dựng*, 44, 3-6, 2007.
- [3]. Nguyễn Văn Dũng, "Nguyên cứu sản xuất frit và men frit tráng lên tấm ốp lát ceramic", *Tạp chí Khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 3(26), 25-31, 2008.
- [4]. Nguyễn Thị Thanh Hằng, "Tìm hiểu về các loại frit, men frit và phương pháp tính bài phối liệu frit trắng trên tấm ốp lát ceramic", *Bộ Công Thương, Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế*, 2014.

- [5]. Toryu, Kouji, Ferro Enamels, Komaki-shi, Kariya, Kazuhiko, Komaki-shi, "Method of manufacturing frit for ceramic glaze", *European Patent Application*, EP 1083155 A1, 1-14, 2001.
- [6]. MR. Carlos Gonzalvo Lucas, Dr. Manuel Irún Molina, "The manufacture of frits, glazes and ceramic colours. Social, economic and environmental challenges in the international context", *Castellón (Spain), Qualicer*, 3-22, 2006.
- [7]. Hatton, G. D., Shortland, A. J., Tite, M.S., "The production technology of Egyptian blue and green frits from second millennium BC Egypt and Mesopotamia", *Journal of Archaeological Science*, 35(6), 1591-1604, 2008.
- [8]. Alfred S. Ault, River Forest; Leroy A. Johnson, Evanston; Harry J. Van Dolak, Wheaton, "Method of preparing porcelain enamel frit for dry process enameling", *United States Patent*, 3836373, 5 pages, 1974.
- [9]. Charola, A.E., Pühringer, J., Steiger, M., "Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials", *Environmental Geology*, 52(2), 339-352, 2007.
- [10]. S. Banijamali, "Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF₂ substitution with B₂O₃ in the CaO-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ system", *Ceramics International*, 39(8), 8815-8822, 2013.
- [11]. M. Santamouris, Geun Young Yun, "Recent development and research priorities on cool and super cool materials to mitigate urban heat island", *Renewable Energy*, 161, 792-807, 2020.
- [12]. A. Libbra, A. Muscio, C. Siligardi, "Energy performance of opaque building elements in summer: Analysis of a simplified calculation method in force in Italy", *Energy and Buildings*, 64, 384-394, 2013.
- [13]. C. Ferrari, A. Muscio, C. Siligardi, T. Manfredini, "Design of a cool color glaze for solar reflective tile application", *Ceramics International*, 41(9) A, 11106-11116, 2015.
- [14]. E.I. Cedillo-González, M. Governatori, C. Ferrari, C. Siligardi, "Solar reflective ink-jet printed porcelain stoneware tiles as an alternative for Urban Heat Island mitigation", *Journal of the European Ceramic Society*, 42(2), 707-715, 2022.
- [15]. M. Governatori, C. Ferrari, T. Manfredini, C. Siligardi, "Preparation and characterization of glass ceramic frits with high solar reflectance", *Open Ceramics*, 6, 100091, 2021.
- [16]. Mohan Rawat, R. N. Singh, "A study on the comparative review of cool roof thermal performance in various regions", *Energy and Built Environment*, 3(3), 327-347, 2022.