

Nghiên cứu chế tạo men vi tinh thể ứng dụng cho ngành sản xuất gạch men - khảo sát các đặc tính kỹ thuật

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

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

TÓM TẮT

Thực nghiệm này nghiên cứu chế tạo men vi tinh thể đa oxit (men vi tinh) đi từ nguyên liệu frit matt tự chế tạo và sử dụng các nguyên liệu khác nữa sẵn có phục vụ cho ngành sản xuất gạch men trong nước. Men vi tinh thể chế tạo có nhiệt độ nung chảy men trong khoảng 1150-1180 oC phù hợp với nung xương của gạch ốp lát ceramic. Các chỉ tiêu kỹ thuật đánh giá của men vi tinh thể chế tạo đạt tiêu chuẩn TCVN13113:2020. Gạch men vi tinh thể chế tạo đạt độ thẩm mỹ cao về độ bóng, độ ánh đẹp, hiệu ứng phản quang tốt làm tăng được nét tinh xảo của họa tiết và tạo hiệu ứng chiều sâu trên bề mặt gạch men hơn hẳn so với gạch men thường.

KEYWORDS

Multi-oxide microcrystalline glaze
Microcrystalline
Frit glaze
Ceramic tiles
High quality ceramic tiles

ABSTRACT

This experiment studies the production of multi-oxide microcrystalline glaze (microcrystalline glaze) from self-made frit matt raw materials and using other available raw materials to serve the domestic ceramic tile manufacturing industry. Microcrystalline enamel is fabricated with a melting temperature of 1150-1180 oC, suitable for firing the body of ceramic tiles. Technical evaluation indicators of prepared microcrystalline enamel have achieved the standard TCVN13113:2020. Microcrystalline ceramic tiles are manufactured to achieve high aesthetics in terms of gloss, beautiful shine, and good reflective effect, increasing the sophistication and creating a deeper effect of the patterns on the ceramic tile surface more than regular ceramic tiles.

1. Giới thiệu

Hiện nay, theo cùng với đà phát triển rộng rãi của ngành khoa học công nghệ là sự phát triển nhanh rộng của ngành vật liệu xây dựng, trong đó phải kể đến là sự phát triển của ngành sản xuất gạch men ốp lát trong nước và trên thế giới. Kèm với nhu cầu ngày càng cao về số lượng các chủng loại sản phẩm gạch men ốp lát để đáp ứng thị trường khác nhau thì nhu cầu về chất lượng, chỉ tiêu kỹ thuật, tính thẩm mỹ của các loại gạch men ốp lát cũng ngày càng tăng. Một số chỉ tiêu kỹ thuật của gạch men ốp lát được chú ý đến như độ cứng bề mặt gạch men, độ bền cơ học, độ cong vênh bề mặt, độ bóng ánh đẹp, độ chống rạn men, độ bền màu men, độ bền hóa, độ chống bám bẩn... [1-6]. Đối với một số loại men thông thường trước đây được tráng phủ trên bề mặt gạch men thì thường là không bền màu men theo thời gian, hay bị bám bẩn bề mặt, rạn men, không đạt được độ bóng ánh đẹp. Để nâng cao được chất lượng gạch men, đáp ứng các chỉ tiêu kỹ thuật, độ thẩm mỹ cao của gạch men thì đã có nhiều công nghệ khoa học để thực hiện làm cải tiến trong các bài phối liệu men phủ trên gạch men. Gần đây, trên thị trường gạch men đã được nổi lên các loại sản phẩm men vi tinh thể đa oxit (men vi tinh thể) mà đã làm nâng cao được chất

lượng, chỉ tiêu kỹ thuật và tính thẩm mỹ cao cho gạch men. Các loại men này thường là được nhập ngoại từ Italia, Tây Ban Nha, Malaysia... với giá thành tương đối cao dẫn đến việc giảm đi phần nào nhu cầu đối với thị trường trong nước. Do đó, nhu cầu gạch men trong nước rất cần sự phát triển của khoa học công nghệ về sản xuất men nhằm nâng cao tính chất lượng, tính kỹ thuật và độ thẩm mỹ đáp ứng nhu cầu thị hiếu cho ngành sản xuất gạch men ốp lát trong nước [1,2,6-16].

Trong bài viết này, chúng tôi thực hiện nghiên cứu chế tạo men vi tinh thể đa oxit (men vi tinh thể hay men vi tinh) đi từ nguyên liệu frit matt tự chế tạo, khảo sát các đặc tính chỉ tiêu kỹ thuật của gạch men, định hướng cho ứng dụng cho ngành sản xuất gạch men vi tinh thể trong nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất sử dụng:

Frit được lấy từ quy trình tự chế tạo; Cao lanh; Quartz; Nephelin; Kẽm oxit; nước cất 1 lần. Các nguyên liệu đều được kiểm tra và duy trì cùng một nguồn nguyên liệu đầu vào.

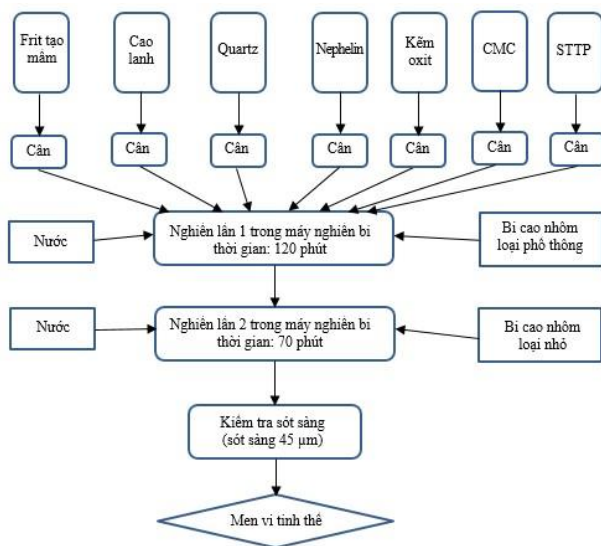
*Liên hệ tác giả: anh.trinhxuan@hust.edu.vn

Nhận ngày 22/05/2024, sửa xong ngày 24/09/2024, chấp nhận đăng ngày 03/10/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.06.2024.793>

2.2. Quy trình thực nghiệm:

Các nguyên liệu gồm Frit để tạo mầm, Cao lanh, Quartz, Nephelin, Kẽm oxit được cân theo bài phối liệu đã tính toán (thể hiện theo Bảng 1). Tiếp theo, các nguyên liệu này được cho vào máy nghiền bi nghiền một lần trong thời gian 120 phút. Sau đó lại cho nghiền lần 2 trong thời gian 70 phút. Kiểm tra độ sót sàng 45 μm , phối liệu thu được đưa vào kết khuấy ủ trong 18-24 giờ để ổn định men và đưa về nhiệt độ thường, thu được sản phẩm là men vi tinh thể đa oxit (hay gọi tắt là men vi tinh thể, ký hiệu sản phẩm là Mtt), và được chuẩn bị để đưa ra tráng phủ men trên gạch ốp lát ceramic (gạch men vi tinh thể). Trong quy trình nghiền men thì cần bổ sung thêm lượng nước nhất định, chất điện giải STPP (sodium tripolyphosphat) và CMC (cacbonyl methyl canlulo) nhằm khắc phục hiện tượng sa lắng và sự thay đổi lưu biến trong quá trình nghiền men. Sơ đồ của Hình 1 là biểu diễn sơ đồ quy trình chế tạo men vi tinh thể đa oxit.



Hình 1. Sơ đồ quy trình sản xuất men vi tinh thể đa oxit.

Bảng 1. Bài phối liệu cho chế tạo men vi tinh thể đa oxit

TT	Tên nguyên liệu	Phối liệu (%)	Khối lượng (Kg)
1	Frit	50	150
2	Cao lanh	15	45
3	Quartz	20	60
4	Nephelin	14	42
5	Kẽm oxit	1	3
Tổng		100,00	187,5

Bảng 2. Thành phần hóa học của men vi tinh thể đa oxit.

Tên mẫu	Thành phần hóa học (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	CaO	MgO	BaO	B ₂ O ₃	ZnO	MKN
Mtt	60,4	11,99	6,03	9,41	2,23	3,92	2,82	0,012	3,188

3. Kết quả thực nghiệm

3.1. Thành phần hóa học của men vi tinh thể

Thành phần hóa học của men vi tinh thể đa oxit được thể hiện ở Bảng 2 sau đây. Theo bảng thành phần hóa học của men vi tinh thể (Mtt) thì hàm lượng SiO₂ đạt được là 60,4 %, như vậy là phù hợp cho nung gạch men ceramic phổ biến ở nhiệt độ nung 1150-1180 °C [2,3,7,9]. Thành phần B₂O₃, MgO có trong men để tạo độ mờ và độ đục cho men matt, thành phần R₂O (Na₂O + K₂O) để tạo độ bóng cho men, và có thể được điều chỉnh để làm giảm hoặc tăng nhiệt độ chảy của men cho phù hợp với nhiệt độ nung xương của gạch men. Thành phần Cao trong men để làm tăng độ trong và độ bóng cho men. Các thành phần SiO₂, Al₂O₃ có trong men nếu càng cao thì nhiệt độ chảy của men sẽ càng cao. Các thành phần oxit có trong men Mtt theo Bảng 1 cho thấy là phù hợp với hàm lượng các oxit cho men vi tinh thể với nguyên liệu frit matt [2,3,7,9], và phù hợp với nhiệt độ nung gạch men ceramic ở khoảng nhiệt độ nung 1150-1180 °C.

+ Hình ảnh chụp của gạch men vi tinh thể. Men vi tinh thể đa oxit (Mtt) chế tạo theo quy trình ở trên được đem phủ trên bề mặt gạch ốp lát ceramic theo quy trình phủ men thông thường của Công ty gạch ốp lát ceramic, nhiệt độ nung gạch men ốp lát trong khoảng 1150-1180 °C (gạch men vi tinh thể). Hình 2(a,b,c) là hình ảnh chụp của hồ men vi tinh thể chế tạo (a), gạch men ốp lát thường (b) và gạch men ốp lát ceramic được phủ men vi tinh thể theo quy trình chế tạo trên (c). Trong hình ảnh chụp cho thấy là hồ men có màu trắng sữa, mịn đều, độ sánh, không bị sa lắng. Hình gạch men ốp lát ceramic được phủ men vi tinh thể (c) có độ bóng đẹp, làm nổi màu men nền, tạo được hiệu ứng chiều sâu cho hình ảnh bên trên bề mặt gạch men, hiệu ứng phản quang tốt làm tăng độ tinh xảo của họa tiết trên bề mặt gạch men hơn hẳn so với gạch men thường (b).



Hình 2 (a,b,c). Hình ảnh chụp của hồ men vi tinh thể chế tạo (a), gạch men ốp lát thường (b) và gạch men ốp lát ceramic được phủ men vi tinh thể theo quy trình chế tạo (c).

3.2. Các chỉ tiêu đạt được của gạch men vi tinh thể

Các chỉ tiêu của gạch men vi tinh thể chế tạo được khảo sát và so sánh với chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020, được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3. Các chỉ tiêu của gạch men vi tinh thể so sánh với chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020.

Chỉ tiêu kỹ thuật	TCVN13113:2020	Kết quả của gạch men vi tinh thể
Kích thước và độ cong vênh bề mặt	ĐVT: mm	
Độ vuông góc	$\pm 2,0$	-0,60
Độ lồi tâm	$\pm 2,0$	0,70
Độ lõm tâm	$\pm 2,0$	0,50
Độ cong cạnh mép	$\pm 2,0$	0,50
Độ vênh góc	$\pm 2,0$	0,00
Độ khum góc	$\pm 2,0$	0,60
Độ bóng	$\geq 95\%$	96
Chỉ tiêu cơ lý		
Độ hút nước (%)	$0,5 < Eb < 3$	1,26
Độ bền uốn (MPa)	≥ 35	42,9
Độ bền mài mòn bề mặt gạch phủ men (vòng-cấp)	I, II, III, IV	500-IV
Độ cứng bề mặt theo thang Mohs	$\geq 5,5$	5,5
Độ bền rạn men	Không rạn men	Không rạn men
Độ bền hóa	GB	GB
Độ bền chống bám bẩn	$\geq$ Cấp 3	Cấp 3
Một số chỉ tiêu khác		
Kích thước vi tinh thể	$\leq 10 \mu m$	0,26 μm

Theo kết quả bảng chỉ tiêu của gạch men vi tinh thể chế tạo được khảo sát và so sánh với chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020 (Bảng 2) cho thấy, các chỉ tiêu của gạch ốp lát ceramic được phủ men vi tinh thể (Mtt) chế tạo đều đáp ứng theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020. Như vậy, nghiên cứu này đã chế tạo được men vi tinh thể sử dụng nguyên liệu frit matt cũng theo quy trình tự chế tạo, đáp ứng được phủ trên gạch men ceramic theo gần với quy trình phủ men và nung gạch của Công ty gạch ốp lát ceramic, đạt các chỉ tiêu về độ bóng, độ ánh đẹp, hiệu ứng phản quang tốt làm tăng độ tinh xảo của họa tiết trên bề mặt gạch men, làm nổi màu men nền, tạo được hiệu ứng chiều sâu cho hình ảnh bên trên bề mặt gạch men hơn hẳn so với gạch men thường.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công men vi tinh thể đa oxit (men vi tinh) đi từ nguyên liệu frit matt tự chế tạo trong phần nghiên cứu trước của chúng tôi. Men vi tinh thể chế tạo có thành phần hóa học và nhiệt độ nung chảy đáp ứng sự phù hợp với xương gạch men ceramic ở khoảng nhiệt độ nung 1150-1180 °C. Gạch men vi tinh thể chế tạo được đáp ứng tốt theo các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TCVN13113:2020. Độ thẩm mỹ của gạch men vi tinh thể chế tạo đạt được các chỉ tiêu về độ bóng, độ ánh đẹp, hiệu ứng phản quang tốt làm tăng độ tinh xảo của họa tiết trên bề mặt gạch men, làm nổi màu men nền, tạo được hiệu ứng chiều sâu cho hình ảnh bên trên bề mặt gạch men hơn hẳn so với gạch men thường.

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]. 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.
- [2]. Nguyễn Văn Dũng, “Nguyên cứu sản xuất frit và men frit trắng lên tấm ốp lát ceramic”, *Tạp chí Khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 3(26), 25-31, 2008.
- [3]. Nguyễn Thị Tỳ, “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.
- [4]. 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. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0566-9>.
- [5]. P. Alveen, D. McNamara, D. Carolan, N. Murphy, A. Ivanković, “Analysis of two-phase ceramic composites using micromechanical models”, *Computational Materials Science*, 92, 318-324, 2014.
- [6]. 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.

- [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]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. S. Banijamali, “Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF_2 substitution with B_2O_3 in the $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system”, *Ceramics International*, 39(8), 8815-8822, 2013.
- [14]. 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.
- [15]. C. Siligardi, P. Miselli, L. Lusvardi, M. Reginelli, “Influence of $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic frits on the technological properties of porcelain stoneware bodies”, *Ceramics International*, 37(6), 1851-1858, 2011.
- [16]. Tiago Zanatta, Rozineide A. Antunes, Boca Santa, Natan Padoin, Cíntia Soares, Humberto Gracher Riella, Eco-friendly ceramic tiles: development based on technical and market demands, *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 121-134, 2021.