

ĐIỀU CHẾ VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ CHẤT PHỤ GIA OXIT LÊN SỰ KẾT TINH, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA GỐM CORDIERIT

Đến tòa soạn 31 - 11 - 2007

Nghiêm Xuân Thung, Nguyễn Đình Duẩn, Vũ Thị Hoài

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

“SYNTHESIS AND APPROACH THE EFFECT OF ADDITIVE OXIDES ON THE CRYSTALLIZATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CORDIERITE CERAMICS.”

Cordierite ceramics were synthesized by sol-gel method from $Al(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $SiO_2.nH_2O$ in ethanol solution and then carried out at high temperature and the effect of several additives such as fluxes or nucleants on the crystallization of cordierite has been examined. Crystallization and structure of cordierite were determined by differential thermal analysis DTA, TG, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM).

Powdered cordierite containing different additives was submitted at thermal treatment at 1200°C. The results shown that addition of TiO_2 as nucleant and B_2O_3 , P_2O_5 as flux, crystal of cordierite with hexagonal prismatic morphology were formed.

I. MỞ ĐẦU

Trước đây [1] chúng tôi đã đề cập tổng hợp gốm cordierit bằng phương pháp sol-gel từ các chất đầu là các muối vô cơ. Theo đó, trong công trình này chúng tôi điều chế gốm cordierit và khảo sát ảnh hưởng của một số chất phụ gia oxit B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 đến quá trình kết tinh, cấu trúc và tính chất của chúng.

II. THỰC NGHIỆM

Các hoá chất đầu: $Al(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $SiO_2.nH_2O$, HCl, NH_4Cl , TiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , C_2H_5OH đều là hoá chất tinh khiết.

Mẫu được chuẩn bị theo tỉ lệ thức (mol) Mg : Al : Si = 2 : 4 : 5 trong hệ dung dịch C_2H_5OH : H_2O = 50 : 50. Điều chỉnh môi trường của hệ đến có pH=7 với dung dịch NH_3 1M, HNO_3 1M bằng cách vừa

thêm từng giọt vừa khuấy mạnh trên máy khuấy từ, dung dịch thu được trong suốt ở dạng sol, tiến hành sấy khô trong không khí dung dịch sol ở 65°C trong 8 giờ, quá trình gel hoá xảy ra hoàn toàn, giai đoạn này nhằm tạo quá trình ngưng tụ các mạch - Si - O - Si - và - Al - O - Al - và tách nước tạo gel. Gel được tiếp tục sấy khô ở 105 °C trong 48 giờ thu được xerogel, giai đoạn này là quá trình bay hơi nước trong khung gel. Nghiền mịn xerogel trong máy nghiền bi hành tinh đạt cấp hạt qua rây 4900 lỗ/cm².

Nung sơ bộ mẫu xerogel ở 800°C [1, 3, 5] thu được hỗn hợp oxit, giai đoạn này tạo nên các oxit có diện tích bề mặt lớn, cấu trúc tinh thể kém bền, tạo điều kiện cho phản ứng giữa các pha rắn xảy ra dễ dàng, sản phẩm thu được có độ đồng nhất cao và cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh.

Nghiên cứu nung sơ bộ bằng máy nghiền bi hành tinh đến cỡ hạt 3 – 5 mm. Cân 5 g bột, thêm lượng B₂O₃, TiO₂, P₂O₅ vào mỗi mẫu được trình bày trên bảng 1, thêm chất kết dính PVA 3% vừa đủ độ ẩm, ép mẫu dưới dạng đĩa đường kính 35 mm, dày 2 mm bằng máy ép thủy lực 100 kg/cm². Tiến hành nung thiêu kết ở 1200°C trong 2 giờ.

Bảng 1. Thành phần chất phụ gia(% KL) với 5 g bột cordierit (C)

Tên mẫu	Thành phần chất thêm TiO ₂ %	M6	M7	M8
M1	C + 0	C + 3% TiO ₂	C + 3% B ₂ O ₃	C + 3% P ₂ O ₅
M2	C + 1			
M3	C + 2			
M4	C + 3			
M5	C + 4			

Xác định sự kết tinh tinh thể, cấu trúc và tính chất của gốm cordierit tạo thành và xerogel bằng các phương pháp:

- Phân tích nhiệt DTA, TG trên máy Labsys TG/DSE steram – Pháp với tốc độ đốt nóng 10°/phút, từ nhiệt độ phòng đến 1200°C, trong môi trường không khí.

- Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance Bruker- Đức, với góc quay 2θ 10 – 70°, bức xạ Cu-Kα.

- Độ mịn của vật liệu được nghiền trên máy nghiền bi hành tinh (Đức).

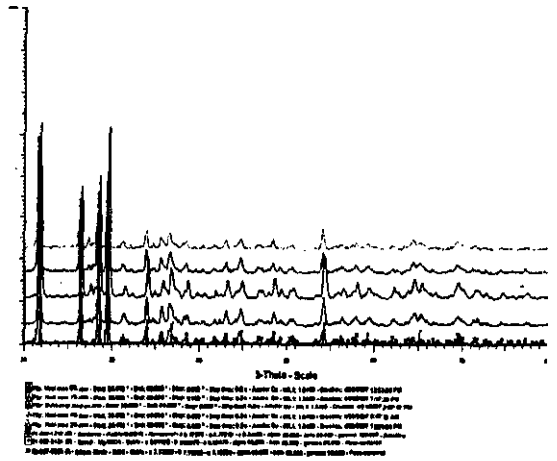
- Độ kháng nén được xác định trên máy AG- IS 100 KN SHIMADZU (Japan).

Các thí nghiệm trên được thực hiện tại trung tâm Hoá vật liệu - Khoa Hoá học - Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội.

- Ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM được chụp trên máy S4800, HI 9002-003 tại trung tâm khoa học vật liệu - Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

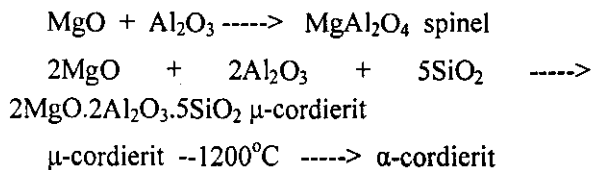
3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂ đến sự hình thành pha cordierit



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nung ở 1200°C

Từ hình 1 chúng ta thấy các mẫu M0, M1, M2, M3, M4 với hàm lượng TiO₂ là 0, 1, 2, 3, 4% tương ứng, sau khi nung thiêu kết ở 1200°C trong 2 giờ có kết quả sau: tất cả các mẫu có giá trị d = 4,11; 3,142; 3,031 Å tương ứng với pha tinh thể μ-cordierit có cấu trúc hexagonal và các d = 2,86; 2,45; 2,02Å tương ứng với pha spinel với cấu trúc lập phương và lượng vết silicon d = 2,520Å. Với mẫu M3 lượng vết silicon không còn. Từ đây chúng ta thấy rằng hàm lượng TiO₂ thêm vào thúc đẩy quá trình chuyển pha μ-cordierit kém bền thành pha α-cordierit bền vững ở nhiệt độ sớm 1200°C, theo lý thuyết sự hình thành pha α-cordierit ở 1460°C, đối với pha μ-cordierit chỉ tồn tại ở khoảng nhiệt độ thấp 960°C [3, 4, 6, 7].

Quá trình của phản ứng có thể xảy ra như sau:



3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng B₂O₃, TiO₂, P₂O₅ đến sự hình thành pha cordierit

Bảng 2. Các thông số mạng tinh thể cordierit

Góc 2θ (°)	Chỉ số Miller			M _P			M _T			M _B		
	h	k	l	d(Å)	a(Å)	c(Å)	d(Å)	a(Å)	c(Å)	d(Å)	a(Å)	c(Å)
21,7	1	0	2	4,090	9,720	9,359	4,080	9,699	9,335	4,089	9,759	9,345
26,4	1	1	2	3,371			3,363			3,374		
28,5	2	0	2	3,132	9,762	9,327	3,125	9,742	9,350	3,136	9,771	9,343
29,5	2	1	1	3,023			3,017			3,026		
34,0	2	1	2	2,638	9,753	9,368	2,631	9,723	9,352	3,639	9,772	9,340
54,2	1	2	4	1,689			1,685			1,688		
Giá trị trung bình					9,745	9,351		9,721	9,346		9,767	9,343
					±	±		±	±		±	±
					0,017	0,016		0,015	0,007		0,006	0,002
Thể tích (Å ³)				769,0			764,8			771,8		
Giá trị mẫu chuẩn				a = 9,773			c = 9,349			V=773(Å ³)		

Bảng 3 là kết quả xác định một số tính chất của các mẫu gốm cordierit thu được.

Bảng 3. Một số tính chất vật lý của gốm cordierit

Tính chất	Kí hiệu mẫu		
	M _T	M _B	M _P
Độ co sau nung (%)	20	25,7	14,3
Độ hút nước (%)	13,88	0,15	15,74
Khối lượng thể tích (g/cm ³)	2,02	2,41	1,81
Cường độ kháng nén (N/cm ²)	3396,76	7029	4543,5

Từ kết quả bảng 3 chúng ta thấy mẫu M_B có mức độ thiêu kết tốt, độ chắc đặc cao, khối lượng thể tích và độ hút nước gần tương đương với tiêu chuẩn gốm kĩ thuật. Như vậy hàm lượng B₂O₃ thêm vào đã thúc đẩy quá trình hình thành tinh thể cordierit ở giai đoạn sớm 1200°C thuận lợi hơn. Điều này khá phù hợp với các tác giả Chen-Min-Cheu và cộng sự [6] khi sử dụng chất khoáng hoá trợ thiêu kết.

V. KẾT LUẬN

+ Hàm lượng TiO₂ 3% thêm vào làm tăng khoảng cách d giữa các mặt mạng và giảm thông số a, c của mạng lưới. Sản phẩm thu được của quá trình thiêu kết là gốm đa pha cordierit và spinel.

+ Hàm lượng B₂O₃ 3% thêm vào có vai trò thúc đẩy cho quá trình thiêu kết hình thành tinh thể sớm, sản phẩm thu được là gốm đơn pha cordierit, có các tính chất vật lí tốt hơn.

+ Hàm lượng P₂O₅ 3% thêm vào có vai trò thúc đẩy cho quá trình thiêu kết hình thành pha tinh thể. Sản phẩm thu được là gốm đa pha cordierit-spinel-berlinite-silicon.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài QG-06-09 và NCCB. 505106 cho công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nghiêm Xuân Thung. Tổng hợp gốm cordierit bằng phương pháp Sol-gel. Hội nghị khoa học phân tích, hóa, lý và sinh học Việt Nam lần thứ 2, 52-56 (2005).
2. N.T. Silva, C.A. Bertaran. Organic acids effect on crystallization kinetics of cordierite obtained by diphasic gel. Journal of Non.crystalline solid 304 p 31-35 (2002).

(xem tiếp tr. 116)