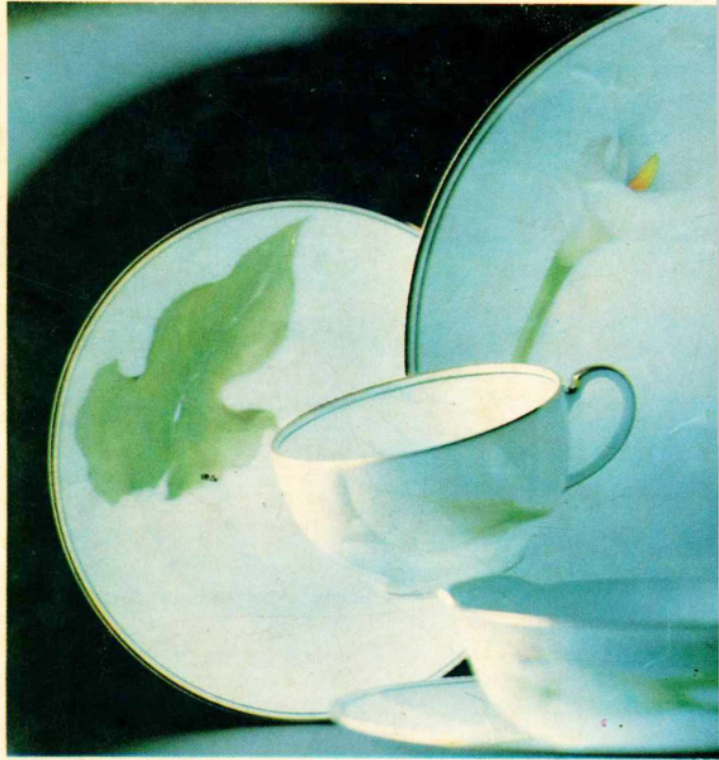


PHẠM XUÂN YÊN
HUỲNH ĐỨC MINH
NGUYỄN THU THỦY

KỸ THUẬT SẢN XUẤT GỐM SỨ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PHẠM XUÂN YÊN, HUỲNH ĐỨC MINH
NGUYỄN THU THỦY

KỸ THUẬT SẢN XUẤT GỐM SỨ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI 1995

Chịu trách nhiệm xuất bản : Pts, Pgs **TÔ ĐĂNG HẢI**
Biên tập : **NGUYỄN KIM ANH**
Sửa bài : **NGUYỄN LÂM**
Vẽ bìa : **HƯƠNG LAN**

In 1500 bản khổ 14,5 x 20,5 cm tại Xí nghiệp in Thủy lợi
Số xuất bản 141 KH/KHKT do Cục xuất bản ký ngày 10/3/1994.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 /1995

MỞ ĐẦU

0.1. Định nghĩa

Danh từ gốm dùng để chỉ chung những sản phẩm mà nguyên liệu để sản xuất chúng gồm một phần hoặc tất cả là đất sét hoặc caolanh như đồ đất nung, gạch ngói, chum vại, đồ dân và đồ sứ.

Ngày nay danh từ gốm sứ dịch từ chữ ceramic (tiếng Anh) được mở rộng hơn nhiều, sản phẩm gốm sứ chẳng những bao gồm các loại sản xuất từ đất sét caolanh mà còn bao gồm các loại sản phẩm được sản xuất từ nguyên liệu không thuộc silicat như titanat, pherit, cermet v.v.

Như vậy đồ gốm là những sản phẩm được tạo hình từ nguyên liệu dạng bột, khi nung ở nhiệt độ cao, chúng kết khối, rắn như đá và cho nhiều tính quý : cường độ cơ học cao, bền nhiệt, bền hóa, bền điện. Một số loại gốm, kỹ thuật còn có các tính chất đặc biệt như tính áp điện, tính bán dẫn hoặc có độ cứng đặc biệt (ngang kim cương). Điều kiện ở đây là nguyên liệu, dạng bột khi nung không bị phá hủy.

Để sản xuất gốm sứ có được các tính chất quý như trên, công nghệ sản xuất chúng cũng ngày một phức tạp và hiện đại hơn ; ngày nay ranh giới giữa công nghệ gốm sứ với hợp kim bột và công nghệ thủy tinh không còn sự cách biệt cơ bản nữa. Nói cách khác là các sản phẩm gốm đặc biệt như cermet có thể coi là sản phẩm thuộc công nghệ gốm sứ hay công nghệ luyện kim cũng được, tương tự xítan có thể coi là sản phẩm của công nghiệp gốm sứ hay thủy tinh đều đúng.

Với các tính chất quý trên, sản phẩm gốm sứ được dùng hầu khắp trong các lĩnh vực từ dân dụng đến các ngành công nghiệp hiện đại bao gồm kỹ thuật điện và điện tử, vỏ tuyến điện tử, truyền tin và truyền hình, tự động hóa và kỹ thuật điều khiển kể cả ngành du hành và chinh phục vũ trụ.

0.2. Lịch sử phát triển

Công nghiệp gốm sứ là một trong những ngành cổ truyền được phát triển rất sớm (sau khi con người tìm ra lửa).

Ở Việt Nam, thời thượng cổ ông cha ta cũng đã sản xuất được đồ gốm, các di vật lịch sử bằng gốm của nền văn hóa thời Hùng vương phát hiện được ở nhiều địa điểm khảo cổ ở khắp nội miền trên đất nước ta chứng minh rằng thời kỳ đó tổ tiên ta đã có nền văn minh khá rực rỡ. Đặc biệt các sản phẩm gốm thời Lý - Trần với các họa tiết trang trí kiểu hoa văn và nhiều màu sắc mang tính dân tộc rất độc đáo, men ngọc và men lý đẹp và quý được nhiều người ưa thích. Thời kỳ này, hàng gốm Việt Nam được xuất sang Nhật Bản và các nước Đông Nam Á khác.

Các cơ sở gốm lâu đời và nổi tiếng của ta là Hương Canh, Bát Tràng, Móng Cái, Lái Thiêu, Biên Hòa v.v. đều là các cơ sở sản xuất sành sứ dân dụng và mỹ nghệ.

Hiện nay chúng ta đã xây dựng thêm một số xí nghiệp gốm sứ khá hoàn chỉnh. Song quy mô là sứ dân dụng, sứ vệ sinh như sứ Hải Dương, sứ Lâm Đồng, sứ Thanh Thanh, sứ Thiên Thanh, sứ Thanh Trì. Nhiều cơ sở sản xuất gốm sứ ở Bát Tràng, Đông Triều, Đồng Nai, thành phố Hồ Chí Minh đã phát triển mạnh, phong phú về chủng loại sản phẩm.

0.3. Phân loại

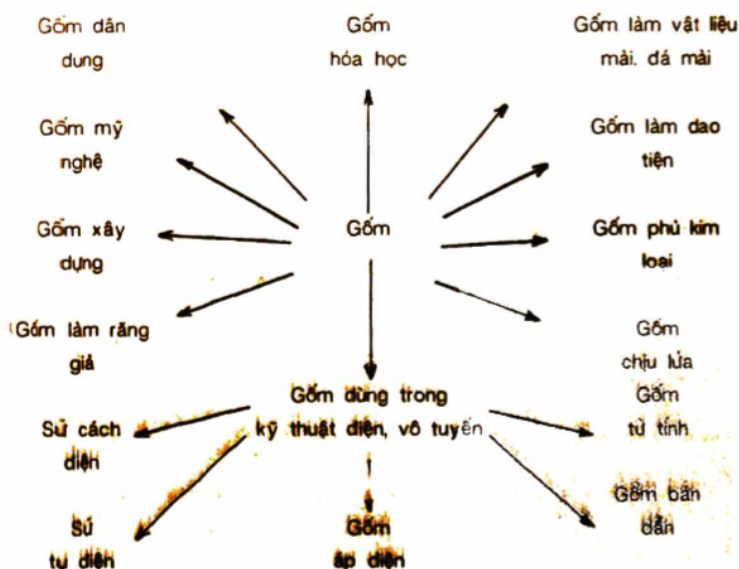
Có nhiều cách phân loại, mỗi cách dựa trên các cơ sở khác nhau :

- theo cấu trúc và tính chất của sản phẩm : gốm thô, gốm mịn, gốm đặc biệt;

- theo mặt hàng, cách này trước hết căn cứ vào tên của loại nguyên liệu chủ yếu để sản xuất ra mặt hàng, ví dụ, gạch ngói, sành, trường thạch, sành đá vôi, sứ frit, sứ xương, sứ corun, ... ;

- theo lĩnh vực sử dụng, cách phân loại này không căn cứ vào cấu trúc hay tính chất chủ yếu hay loại nguyên liệu dùng để sản xuất ra chúng mà dựa vào phạm vi sử dụng, thực chất đây là cách gọi một

nhóm sản xuất có đặc tính kỹ thuật giống nhau nên chúng được dùng trong một lĩnh vực nhất định. Cách phân loại này cho ta một khái niệm chung về vai trò của ngành kỹ thuật gốm sứ trong nền kinh tế quốc dân. Dưới đây là cách phân loại theo lĩnh vực sử dụng :



Phần I

NHỮNG VẤN ĐỀ CƠ BẢN CỦA KỸ THUẬT SẢN XUẤT GỐM SỨ

Chương I. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu chính để sản xuất gốm sứ là các loại caolanh và đất sét (còn gọi là nguyên liệu dẻo), các loại quarzit (thạch anh), trường thạch (felspat), hoạt thạch (talc, còn gọi là vật liệu giấy). Công nghiệp gốm sứ cũng còn dùng một số nguyên liệu khác như các loại hợp chất CaO , BaO , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , BeO , v.v.

Để sản xuất khuôn, người ta sử dụng thạch cao ; để sản xuất bao nung có thể dùng samôt, silic cacbua (SiC), corindon (Al_2O_3). Khi sản xuất chất màu và men màu, thường dùng các oxyt mang màu như Cr_2O_3 , CoO , MnO_2 ... hay các oxyt đất hiếm và một số kim loại quý : Au, Ag, Pt v.v.

I.1. NGUYÊN LIỆU DẸO

I.1. Nguồn gốc tạo thành caolanh và đất sét

Caolanh và đất sét là sản phẩm phong hóa tàn dư của các loại đá gốc chứa trường thạch như pegmatit, granit, gabro, bazan, pyrolit hoặc các cuội sỏi thêm biến độ từ, hay đá phun trào axit như keratophyr, felsit. Ngoài sự hình thành kiểu phong hóa tàn dư, còn có sự hình thành do quá trình biến chất trao đổi các đá gốc cộng sinh nhiệt dịch quarphophia, chính là quarzit thứ sinh như mỏ caolanh Tập Mài Quảng Nịnh.

Kiểu phong hóa tàn dư và biến chất trao đổi hình thành các mỏ caolanh tại mỏ đá gốc - là caolanh nguyên sinh (tức caolanh thô). Nếu

sản phẩm phong hóa tàn dư, nhưng bị nước băng hà, gió cuốn đi rồi lắng đọng lại chỗ trũng hình thành nên các mỏ caolan hay đất sét, trầm tích - còn gọi là caolan thứ sinh. Phần lớn các mỏ ấy là đất sét chịu lửa hay sét khó cháy.

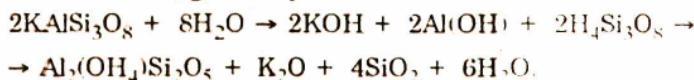
Sự hình thành các mỏ caolan và đất sét, ngoài yếu tố cơ bản là có đá gốc chứa trường thạch phải kể tới yếu tố địa mạo, cấu tạo nền vùng chứa đá gốc và yếu tố môi trường (độ ẩm và nhiệt độ).

Qua nhiều tài liệu đều thống nhất là phần lớn các mỏ caolan và đất sét nằm ở vùng đồi núi dốc thoải hay thung lũng giữa các núi. Quá trình nghiên cứu sự hình thành trái đất người ta cho rằng sự thành tạo các mỏ caolan và đất sét xảy ra ở thời kỳ đầu đệ tứ và mạnh nhất ở thời kỳ đệ tứ muộn. Giai đoạn này khí hậu rất ẩm vì mưa nhiều, thảm thực vật phát triển mạnh tạo môi trường thuận lợi cho quá trình phong hóa đá gốc bằng các quá trình hóa học. Mặt khác cũng chính ở thời kỳ này sự vận động của trái đất xảy ra rất mạnh bao gồm sự nâng lên, hay sụt xuống của vỏ trái đất phần tiếp xúc với khí quyển (còn gọi là lớp silicat) tạo nên nhiều nếp uốn và khe nứt (lớp silicat có chiều sâu từ 36 - 50 km).

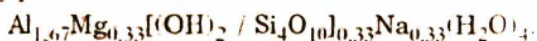
Như vậy sự hình thành các mỏ caolan và đất sét là do chịu sự tác động tương hỗ của các quá trình hóa học, cơ học (kể cả sinh vật học) bao gồm các hiện tượng phong hóa, rửa trôi và lắng đọng trong thời gian dài.

Về mặt hóa học, bản chất của nó là rất phức tạp, nhưng để đơn giản hơn, ta coi đá gốc trực tiếp phong hóa thành caolan là trường thạch. Lấy trường thạch kali làm thí dụ thì cơ chế phản ứng có thể như sau.

Nếu môi trường có độ pH = 3 - 4 :



Khi môi trường có độ pH = 8 - 9 thì khoáng chính hình thành không phải là caolinit mà là monmorilonit:



Rõ ràng H_2CO_3 , H_2O và một số axit hữu cơ khác đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình phong hóa đá gốc thành caolan.

Quá trình thành tạo caolan có thể còn qua mức độ trung gian, thí dụ trường thạch bị cerusit hóa tức là chuyển thành mica ngầm

nước mà dạng phổ biến là muscovit $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ rồi mới chuyển thành caolinit.

Trong nhiều trường hợp xảy ra sự thay thế đồng hình của Fe^{3+} thay Al^{3+} thì cơ chế còn phức tạp hơn.

Các mỏ đất sét phổ biến được tạo thành bởi trầm tích lắng đọng nên thành phần hạt mịn hơn, thành phần khoáng vật phức tạp hơn.

Trong các năm gần đây, người ta đã chứng minh rằng các mỏ đất sét cũng được hình thành do quá trình phong hóa tàn dư từ phân trào bazit (monmorilonit) từ đá bazan.

1.2. Thành phần hóa và khoáng vật

Theo thành phần hóa và khoáng vật cũng như cấu trúc của nó thì caolanh và đất sét bao gồm rất nhiều loại khác nhau, trong đó có 28 loại đơn khoáng phổ biến. Trong thiên nhiên do thành phần khoáng vật của đá gốc khác nhau, điều kiện tạo thành caolanh và đất sét cũng không giống nhau (độ pH, độ ẩm, nhiệt độ), nên sản phẩm phong hóa cũng khác nhau.

Trong thực tế, các khoáng vật của mỗi mỏ caolanh ít khi là một đơn khoáng (nhất là trong các mỏ đất sét).

Mặc dầu có nhiều đơn khoáng song nếu cấu trúc hoặc tính chất của chúng gần giống nhau thì người ta xếp chúng vào cùng một nhóm. Đối với công nghiệp gốm sứ thì các nhóm khoáng dưới đây là quan trọng hơn cả.

1.2.1. Nhóm caolinit

Phần lớn các mỏ caolanh và đất sét chứa khoáng chủ yếu là caolinit.

Khoáng caolinit có công thức là $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ thành phần hóa của khoáng này là : SiO_2 : 46,54% ; Al_2O_3 : 39,5% ; H_2O : 13,96% .

Thành phần hóa học của hầu hết các mỏ caolanh ít khi vượt qua giới hạn trên. Nếu mỏ caolanh nào chứa chủ yếu là khoáng caolinit thì chất lượng nó rất cao (do chứa ít tạp chất gây màu, hàm lượng Fe_2O_3 nhỏ hơn 1%).

Thông thường thành phần khoáng vật của caolanh và đất sét

ngoài các khoáng sét (thí dụ caolinit) còn chứa một lượng trường thạch (do đá chưa phong hóa hoàn toàn). Để thuận tiện cho việc tính toán phối liệu gốm sứ, người ta quy thành phần khoáng vật của một mẫu caolanh theo thành phần khoáng vật hợp lý bao gồm :

$$T + Q + F = 100\%$$

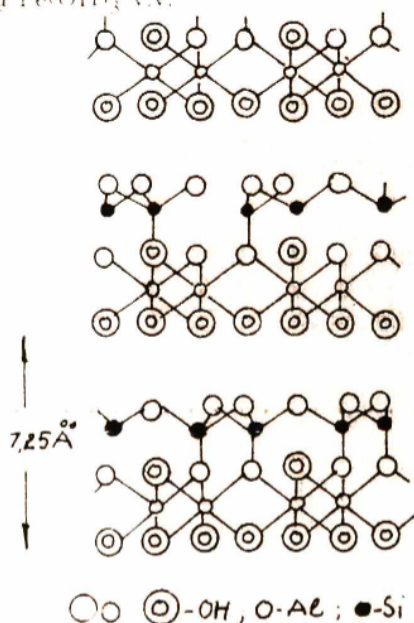
trong đó T - khoáng vật sét tính theo caolinit, % ; Q - thạch anh (SiO_2), % ; F - trường thạch kali, % ,

Nếu trong thành phần hóa học của một loại caolanh nào đó có chứa CaO hay MgO không nhỏ hơn 1% thì lượng CaO đó được coi là của cacbonat, nói cách khác là trong loại caolanh đó tồn tại CaO , MgO ở dạng CaCO_3 hay MgCO_3 , nếu hàm lượng các oxit ấy nhỏ hơn 1% thì có thể coi sự có mặt của chúng là trường hợp xảy ra khả năng thay thế đồng hình tức là các oxit đó có mặt trong mạng lưới tinh thể khoáng sét. Tương tự nếu hàm lượng FeO , Fe_2O_3 lớn hơn 1%, ta coi chúng là hợp chất chứa sắt, thí dụ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v.v.

Về mặt cấu trúc mạng tinh thể caolinit gồm hai lớp : lớp tứ diện chứa cation Si^{4+} ở tâm, lớp bát diện chứa cation Al^{3+} ở tâm, ứng với SiO_4 và AlO_6 . Hai lớp này tạo thành gói hờ có chiều dày 7,21 - 7,25 Å trong đó các nhóm OH phân bố về một phía.

Dưới kính hiển vi điện tử tinh thể caolinit có dạng miếng hay dẹt vẩy sáu cạnh, góc giữa các cạnh $106^\circ - 104^\circ$, đường kính hạt caolinit từ 0,1 - 0,3 μm .

Caolinit hầu như không trương nở trong nước, độ dẻo kém, khả năng hấp thụ trao đổi ion yếu thường từ 5 - 15 mili đương lượng gam đối với 100g caolanh khô khối lượng riêng của caolinit khoảng 2,41 - 2,6 g cm^{-3} .



Hình 1.1. Mạng lưới caolinit (theo Grimer)