



## Chương 2. Phương pháp gốm truyền thống

*Phan Văn Tường*

*Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.*

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 21- 25.

*Từ khoá:* Phương pháp truyền thống, phản ứng trao đổi, phương pháp SHS.

---

*Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.*

---

## Mục lục

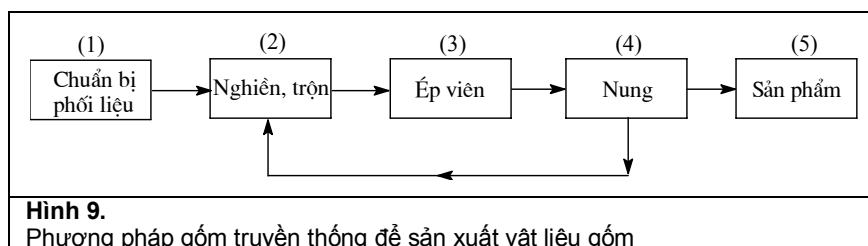
<b>Chương 2</b>	<b>PHƯƠNG PHÁP GÓM TRUYỀN THỐNG</b>	<b>2</b>
2.1	Sơ đồ tổng quát	2
2.2	Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp truyền thống bằng cách thực hiện phản ứng giữa các pha rắn	2
2.2.1	Tổng hợp gốm sunfua samari $\text{SmS}$	3
2.2.2	Tổng hợp titanat đất hiếm	3
2.2.3	Tổng hợp gốm perrite $\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,4}\text{AlxFe}_{2-x}\text{O}_4$	4
2.2.4	Tổng hợp gốm siêu dẫn nhiệt độ cao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ theo phương pháp gốm truyền thống	4
2.3	Tổng hợp gốm bằng phản ứng trao đổi giữa các muối hoặc giữa muối với oxit	5
2.4	Phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ cao tự lan truyền (gọi tắt là phương pháp SHS) ( <i>Self-propagating High-temperature Synthesis</i> )	6

## Chương 2

# PHƯƠNG PHÁP GÓM TRUYỀN THỐNG

### 2.1 Sơ đồ tổng quát

Có thể mô tả phương pháp gồm truyền thống theo dạng sơ đồ khối dưới đây:



Trong sơ đồ trên công đoạn (1) có nhiệm vụ tính toán thành phần của nguyên liệu ban đầu (đi từ oxit, hidroxit, hoặc các muối vô cơ) sao cho đạt tỷ lệ hợp thức của sản phẩm mong muốn. Công đoạn (2) có nhiệm vụ nghiền mịn nguyên liệu để tăng diện tích tiếp xúc giữa các chất phản ứng và khuếch tán đồng đều các chất trong hỗn hợp. Nếu lượng phối liệu chỉ dưới 20 gam có thể nghiền mịn trong cối mã nã. Vì rằng cối chày bằng mã nã có độ cứng cao, đặc biệt là phẳng, nên trong quá trình nghiền không đưa tạp chất vào và cũng không để dính phối liệu lại trong khe rãnh của cối làm sai lệch tỷ lệ các chất trong phản ứng. Khi nghiền có thể đưa vào một lượng ít dung môi cho dễ nghiền. Chọn loại dung môi nào để trong quá trình nghiền dễ thoát ra khỏi phối liệu (có thể dùng rượu etylic, axeton...). Công đoạn (3) nhằm tăng mức độ tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Kích thước và độ dày của viên mẫu tùy thuộc vào khuôn và mức độ dẫn nhiệt của phối liệu. Áp lực nén tùy theo điều kiện thiết bị có thể đạt tới vài tấn/cm<sup>2</sup>. Thực ra ngay cả khi dùng thiết bị nén tới hàng trăm tấn thì trong viên phối liệu cũng có chứa khoảng 20% thể tích là lỗ xốp và mao quản. Điều đó cho thấy bề mặt tiếp xúc còn xa mới đạt tới diện tích bề mặt tổng cộng. Để thu được mẫu phối liệu có độ xốp thấp đôi lúc cần phải sử dụng phương pháp nén nóng (vừa nén vừa gia nhiệt). Việc tác động đồng thời cả nhiệt độ áp suất đòi hỏi phải có thời gian để thu được mẫu phối liệu có độ chắc đặc cao. Công đoạn (4) là thực hiện phản ứng giữa các pha rắn đây là công đoạn quan trọng nhất. Vì rằng phản ứng giữa các pha rắn không thể thực hiện được hoàn toàn, nghĩa là trong sản phẩm vẫn còn có mặt chất ban đầu chưa phản ứng hết nên thường phải tiến hành nghiền trộn lại rồi ép viên, nung lại lần thứ hai. Đôi lúc phải tiến hành nung vài lần như vậy. Khi nào ghi phổ XRD cho biết trong sản phẩm đã hết chất ban đầu mới xem như kết thúc phản ứng.

Dưới đây ta khảo sát vài ví dụ.

### 2.2 Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp truyền thống bằng cách thực hiện phản ứng giữa các pha rắn

### 2.2.1 Tổng hợp gốm sunfua samari SmS

Tính chất đặc biệt của gốm này do trạng thái oxi hoá thấp (2+) của samari. Theo phương pháp gốm truyền thống, người ta trộn bột kim loại Sm với bột lưu huỳnh rồi đun nóng tới 1000°C trong ống thạch anh đã được hút chân không. Ngoài ống bằng thạch anh ra người ta còn sử dụng ống bằng corun  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hoặc một loại vật liệu khác bền ở nhiệt độ cao, trơ về hoá học với hơi S, Sm. Sau khi phản ứng đã kết thúc, cần phải tiến hành đồng thể hoá sản phẩm bằng cách đưa lên nhiệt độ 2300 K. Để tiến hành đồng thể hoá sản phẩm ở nhiệt độ cao có thể thực hiện bằng cách đun nóng khác nhau như dùng sợi đốt bằng tantan, đốt bằng hồ quang điện, bằng tia laze.

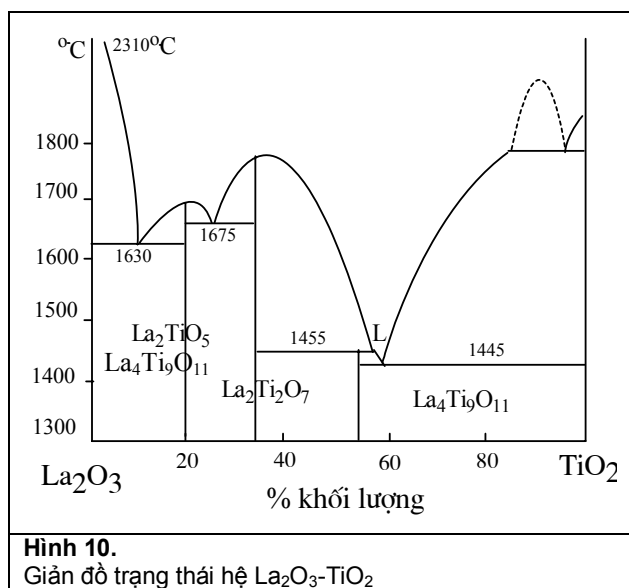
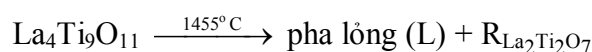
### 2.2.2 Tổng hợp titanat đất hiếm

Từ hình 10 cho thấy  $\text{La}_2\text{O}_3$  và  $\text{TiO}_2$  có thể tạo thành ba hợp chất là:

$\text{La}_2\text{TiO}_5$  nóng chảy tương hợp ở 1700°C kết tinh theo hệ trực thoi:  $a = 10,97 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,37 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,937 \text{ \AA}$ .

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nóng chảy tương hợp ở 1790°C kết tinh theo hệ đơn tà:  $a = 7,80 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,54 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,01 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98^\circ 37'$ .

$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{11}$  nóng chảy không tương hợp ở 1455°C.



**Hình 10.**  
Giản đồ trạng thái hệ  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$

Để tổng hợp gốm titanat lantan người ta trộn hỗn hợp hai oxit theo tỉ lệ mong muốn, sau khi đồng nhất phối liệu thì tiến hành ép viên dưới áp lực cao rồi đặt vào thuyền platin để nung trong không khí hoặc chân không.

Ví dụ tổng hợp titanat đất hiếm có công thức  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thì chuẩn bị hỗn hợp chứa hai mol  $\text{TiO}_2$  với 1 mol  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , tiến hành nung trong không khí ở  $1100^\circ\text{C}$  và lưu nhiệt 4 giờ. Bằng phương pháp đó đã tổng hợp được  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Để tổng hợp  $\text{LnTiO}_5$  thì phải chuẩn bị hỗn hợp đồng phân tử gam của  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  và  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , sau khi nghiền trộn xong, tiến hành ép viên rồi đặt vào ống thạch anh để hút chân không và nung ở  $1200^\circ\text{C}$ , lưu nhiệt 18 giờ.

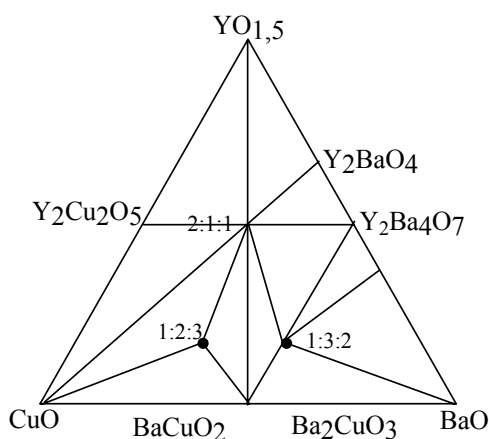
### 2.2.3 Tổng hợp gốm perrite $\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Nhằm cải thiện từ tính của gốm ferrit Mn-Ni-Zn, A.A. Sattar và nhiều tác giả khác đã sử dụng phương pháp gốm truyền thống để thay thế một phần ion  $\text{Fe}^{3+}$  bằng ion  $\text{Al}^{3+}$  không có từ tính [9]. Chuẩn bị hỗn hợp từ các oxit nguyên chất (99,99%) NiO, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  với  $\text{MnCO}_3$  theo đúng tỷ lệ hợp phần. Nghiền phối liệu thật mịn, nén thành viên rồi nung ở  $900^\circ\text{C}$  trong 15 giờ. Sau đó lại nghiền mịn và nén thành viên dưới áp suất  $3,8 \cdot 10^8 \text{ pa}$ . Tiến hành nung ở  $1300^\circ\text{C}$  trong 4 giờ. Làm lạnh chậm chạp trong khí quyển nitơ với tốc độ  $1^\circ\text{C/phút}$  cho đến nhiệt độ phòng.

### 2.2.4 Tổng hợp gốm siêu dẫn nhiệt độ cao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ theo phương pháp gốm truyền thống

Hình dưới đây cho thấy trong hệ bậc ba CuO-BaO- $\text{Y}_2\text{O}_3$  tạo thành nhiều hợp chất rong đó hợp chất có tỷ lệ nguyên tử Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 là quan trọng nhất. Vì rằng tính siêu dẫn phụ thuộc rất nhiều vào trạng thái oxi hóa của đồng. Do đó, điều kiện khí quyển khi nung đóng một vai trò đặc biệt quan trọng.

Để tổng hợp pha gốm 1 : 2 : 3 thì chuẩn bị nguyên liệu ban đầu gồm oxit đồng, oxit ytri, cacbonat bari theo đúng hợp thức, tiến hành đồng nhất nguyên liệu bằng cách xay trộn thật kỹ sau đó ép viên rồi nung trong khí quyển oxi. Để thu được sản phẩm đơn pha thì phải tiến hành giai đoạn này vài ba lần. Sau khi đã thu được sản phẩm đơn pha dưới dạng bột mới tiến hành tạo hình bằng cách ép dưới áp lực cao và kết khối.



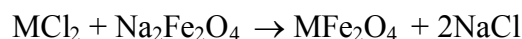
Hình 11.

Mặt cắt đẳng nhiệt ( $950^\circ\text{C}$ ) ở điều kiện đẳng áp ( $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ ) của giản đồ trạng thái hệ  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CuO-BaO}$  [4]

Có nhiều nhà nghiên cứu tiến hành tổng hợp gốm bằng cách đồng phân huỷ nhiệt muối nitrat của các kim loại. Thông thường, khi phân huỷ nhiệt nitrat sẽ tạo thành các oxit ở trạng thái hoạt động dễ phản ứng. Cần lưu ý gốm tổng hợp theo phương pháp này thường chứa kim loại ở mức oxi hoá cao [10]. Ví dụ khi tiến hành đồng phân huỷ nitrat magie và nitrat nhôm có thể tổng hợp spinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 2.3 Tổng hợp gốm bằng phản ứng trao đổi giữa các muối hoặc giữa muối với oxit

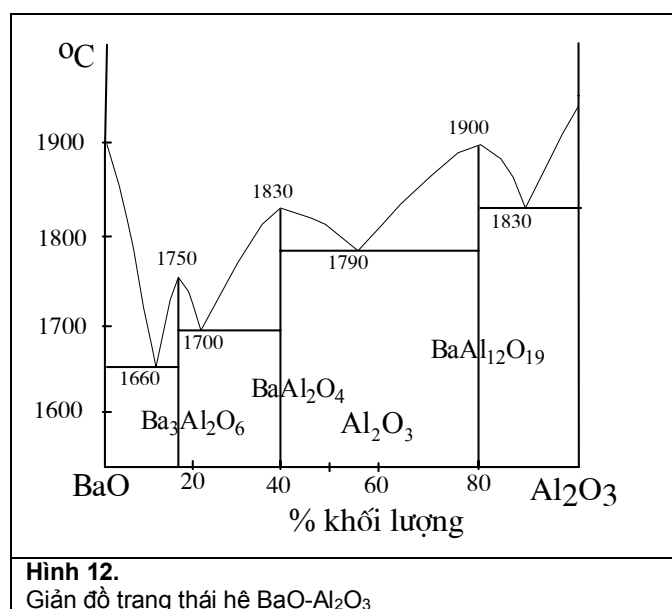
Có thể tổng hợp gốm bằng phản ứng trao đổi giữa các muối. Ví dụ có thể tổng hợp muối ferrit bằng phản ứng trao đổi sau:



(M là kim loại hoá trị 2)

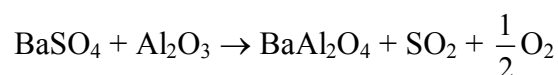
Nhiệt độ của phản ứng chỉ khoảng  $500^\circ\text{C}$ . Sau khi phản ứng xong tiến hành rửa sản phẩm để tách loại NaCl. Bằng phương này Wickham đã tiến hành tổng hợp được  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

$t^\circ\text{C}$



**Hình 12.**  
Giản đồ trạng thái hệ BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

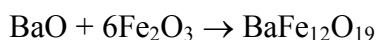
Mshetlop Petrosan, Brixner đã tiến hành tổng hợp gốm oxit chứa hai kim loại bằng phản ứng trao đổi giữa muối và oxit. Hệ oxit bari và oxit nhôm tạo thành 3 hợp chất (hình 12), trong đó BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vừa có nhiệt độ nóng chảy cao ( $1830^\circ\text{C}$ ) vừa có tính chất kết dính cao nên đóng vai trò quan trọng trong bê tông chịu nhiệt. Mshetlop - Petrosan đã tổng hợp BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng cách nung hỗn hợp BaSO<sub>4</sub> với Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Brixner đã tiến hành tổng hợp nhiều loại gốm oxit bằng cách thực hiện phản ứng giữa muối clorua với oxit. Ví dụ tổng hợp gốm  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  theo phản ứng:



Trong phản ứng này  $\text{BaCl}_2$  vừa đóng vai trò chất chảy giúp cho phản ứng giữa các pha rắn xảy ra dễ dàng vừa là chất tham gia phản ứng. Theo Bichowski và Rossini thì ở 1300 K  $\text{BaCl}_2$  bị thủy phân  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{HCl}$ . Oxit bari vừa tạo thành phản ứng với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Bảng 5 cho thấy phương pháp Brixner khi sử dụng  $\text{BaCl}_2$  và  $\text{CaCl}_2$  có thể tổng hợp được nhiều gốm oxit khác nhau.

<b>Bảng 5.</b> Sản phẩm phản ứng khi cho oxit tác dụng với $\text{BaCl}_2$ và $\text{CaCl}_2$ [11,12]		
Muối	Oxit	Sản phẩm
$\text{BaCl}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ những vảy sắt từ màu trong suốt
	$\text{WO}_3$	$\text{BaWO}_4$ tinh thể hình kim nhỏ
	$\text{SiO}_2$	$\text{BaSi}_2\text{O}_5$ những bản mỏng hình kim
	$\text{PbO}$	$\text{BaPbO}_3$ tinh thể màu nâu
	$\text{TiO}_2$	$\text{BaTi}_3\text{O}_7$ tinh thể mỏng trong suốt
$\text{CaCl}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaFeO}_4$ dạng sợi màu đỏ trong suốt
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ những bản lục giác trong
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaCrO}_4$ dạng nhánh cây
	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ những bản mỏng hình kim

Lò nung để tổng hợp gốm có thể sử dụng các loại lò điện, lò gas và đặc biệt gần đây có nhiều tác giả sử dụng lò vi sóng. Khác với các loại lò điện, lò gas đốt nóng toàn bộ không gian lò, lò vi sóng có tác dụng tăng tần số dao động của phân tử, ion chất tham gia phản ứng nên chỉ trực tiếp làm nóng chất tham gia phản ứng. Điều này vừa có thể đưa nhiệt độ lên cao hơn vừa tiết kiệm năng lượng [13].

## 2.4 Phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ cao tự lan truyền (gọi tắt là phương pháp SHS) (*Self-propagating High-temperature Synthesis*)

Thực chất của phương pháp này là lợi dụng lượng nhiệt to lớn tỏa ra khi oxi hoá bột kim loại để tiến hành tổng hợp gốm oxit. Bảng dưới đây cho biết sinh nhiệt của một số oxit.

<b>Bảng 6.</b> Sinh nhiệt của một số oxit						
Oxit	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{ZnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
$-\Delta H$ (kJ/mol)	1653	1675	601	350	822	1117

Ở 298°C phản ứng tạo thành 40 gam (1 mol)  $\text{MgO}$  từ 24 gam bột  $\text{Mg}$  và 16 gam khí oxi tỏa ra một lượng nhiệt là 601 kJ, phản ứng tạo thành 102 gam oxit nhôm (1 mol) từ 54 gam bột nhôm và 48 gam oxi tỏa ra một lượng nhiệt là 1675 kJ. Lợi dụng lượng nhiệt đó để thực hiện phản ứng tổng hợp gốm. Ví dụ để tổng hợp spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ta có thể chuẩn bị hỗn hợp gốm oxit coban hoặc muối coban với bột nhôm kim loại. Sau khi nghiền trộn kỹ để khuếch tán các chất phản ứng thật tốt, nén hỗn hợp bột thành thỏi dưới áp lực thích hợp rồi nung sơ bộ ở nhiệt độ thấp (dưới

900°C), tiến hành thực hiện phản ứng theo phương pháp SHS. Do phản ứng oxi hóa bột nhôm lan truyền nhanh chóng từ ngoài vào trong thời làm cho nhiệt độ của thỏi mẫu tăng lên rất cao với một tốc độ nhanh chóng, có khi chỉ trong vài giây đã đạt được 1500°C, sau đó thỏi mẫu cũng nguội lạnh với một tốc độ rất nhanh ( $10^3 \div 10^6$  độ/giây).

Phương pháp SHS bắt đầu được A.G. Merzhanov (Liên Xô cũ) nghiên cứu từ 1962, nhưng mãi đến năm 1985 mới được áp dụng để sản xuất chất màu vô cơ ở Almaty, Kazakhstan và nhiều nước thuộc Liên Xô cũ [14].

Phương pháp SHS có nhiều ưu điểm hơn phương pháp gốm truyền thống đó là:

- Tiết kiệm năng lượng: các phương pháp khác đòi hỏi phải nung toàn bộ không gian lò đến nhiệt độ cao (từ 1300÷1600°C), lưu mẫu lâu ở nhiệt độ cao đó, và đôi khi phải nghiền và nung lại một vài lần cho thu được sản phẩm đồng nhất. Phương pháp SHS chỉ cần nung sơ bộ ở nhiệt độ thấp (900°C) có tính chất khơi mào cho phản ứng, sau đó thực hiện quá trình SHS. Nhiệt oxi hoá bột kim loại toả ra từ bên trong mẫu và lan truyền rất nhanh làm cho chỉ vài giây là nhiệt độ mẫu đạt trên 1500°C.

- Năng suất của quá trình sản xuất cao và không đòi hỏi mặt bằng sản xuất lớn. Vì phản ứng tổng hợp theo phương pháp SHS chỉ xảy ra một thời gian rất ngắn (vài phút) và nhiệt toả ra từ bên trong mẫu không đòi hỏi phải thiết kế lò phức tạp.

- Phương pháp SHS rất ít chất thải do đó không ảnh hưởng đến môi trường sinh thái.

- Phương pháp SHS có thể sử dụng để tổng hợp chất màu từ các nguồn bã thải của công nghiệp. Ví dụ từ các bã thải ở các xí nghiệp sản xuất có sử dụng quặng bôxít, pyrit, cromit, đá hoa, xí nghiệp sản xuất Pb, Al, Cr... , chỉ cần đưa thêm bột nhôm hoặc bột magie kim loại là có thể thực hiện phản ứng SHS để tổng hợp các chất màu trên cơ sở mạng lưới spinen, mulit hoặc cordierit...

Vì rằng phương pháp tiến hành đun nóng và làm nguội mẫu với tốc độ rất lớn nên chắc rằng cấu trúc tinh thể của sản phẩm khó lòng hoàn chỉnh.