

## **Chương 8. Phương pháp sử dụng áp xuất cao và phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp gốm**

*Phan Văn Tường*

*Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.*

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 58 – 62.

*Từ khoá:* Phương pháp áp suất cao, phương pháp thủy nhiệt.

---

*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.*

---

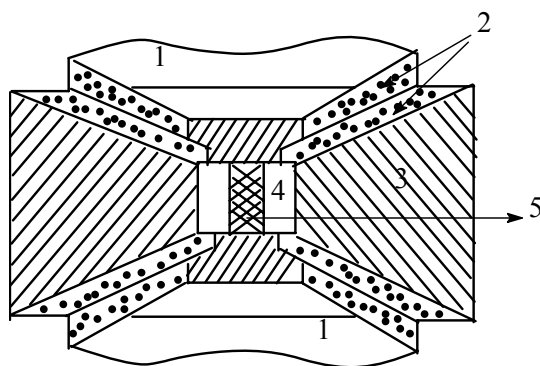


## Chương 8

# CÁC PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG ÁP SUẤT CAO VÀ PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT ĐỂ TỔNG HỢP GỐM [29]

Trong vật liệu học ngày càng sử dụng nhiều phương pháp tổng hợp dưới áp suất cao và phương pháp thuỷ nhiệt. Những phương pháp này ngoài việc tổng hợp được những vật liệu mới còn có tính chất lí thú là biết thêm được nhiều thông tin về đặc tính cũng như cấu trúc của chất rắn dưới áp suất cao. Ví dụ kiểu phối trí mới, kiểu liên kết hoá học mới và những mức oxi hoá bất thường...

Để tạo áp suất cao người ta thường dùng thiết bị nén có hình mũi đột. Khi tạo một áp lực lớn lên mũi đột 1 thì toàn bộ áp lực đó được tập trung ở một tiết diện rất nhỏ phía đầu mũi đột tạo thành một áp lực gấp bội ở buồng kết tinh hình trụ 4. Nhiệt độ kết tinh trong bình hình trụ có thể cao tới vài nghìn độ, do đó vật liệu làm buồng kết tinh không những phải chịu áp lực cao (tới hàng trăm kilô bar) mà phải chịu được nhiệt độ cao.



**Hình 37.**

Buồng tổng hợp ở áp suất cao

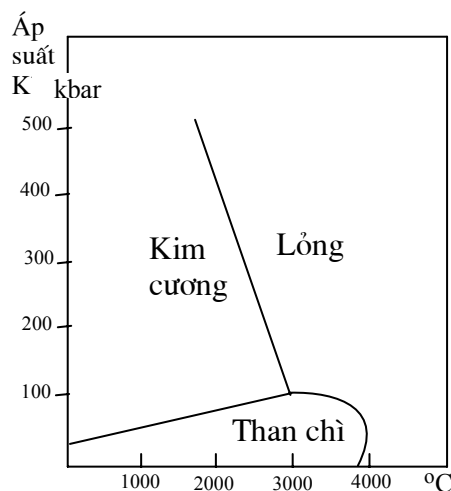
1. Mũi đột; 2. Vật liệu đột bằng pyrophyllit; 3. Vòng đệm; 4. Buồng tổng hợp; 5. Chất ban đầu.

Bằng phương pháp áp suất cao và nhiệt độ cao người ta đã tổng hợp được những tinh thể có cấu trúc bất thường có khối lượng riêng lớn, số phối trí bất thường. Ví dụ silic trong  $\text{SiO}_2$  với cấu trúc của rutin gọi là stisofit. Trong đó silic có số phối trí 6. Bảng 12 dưới đây đưa ra một số ví dụ ảnh hưởng của áp suất đến cấu trúc tinh thể và số phối trí của vật liệu tổng hợp.

Sử dụng áp suất cao cho phép ổn định mức oxi hoá bất thường của một số ion. Ví dụ như  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ , vì rằng crom thường chỉ tồn tại dưới dạng  $\text{Cr}^{3+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  trong các vòng phối

trí tứ diện và bát diện nhưng ở áp suất cao lại có thể tồn tại các pha khác nhau với cấu trúc perôpkit ( $\text{PbCrO}_3$ ,  $\text{CaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{BaCrO}_3$ ) trong đó mức oxi hoá của crom là 4+ nằm trong các vòng bát diện.

Hiện tại việc sử dụng áp suất cao chỉ có ý nghĩa thực tiễn ở việc điều chế kim cương từ graphit. Giảm đồ p, t trên hình 38 cho biết điều kiện của sự biến hoá đó. Vấn đề cơ bản còn hạn chế việc thực hiện sự biến hoá này là tốc độ biến hoá còn quá bé ngay cả khi áp suất và nhiệt độ đã thừa biết là nằm trong vùng bền của kim cương.



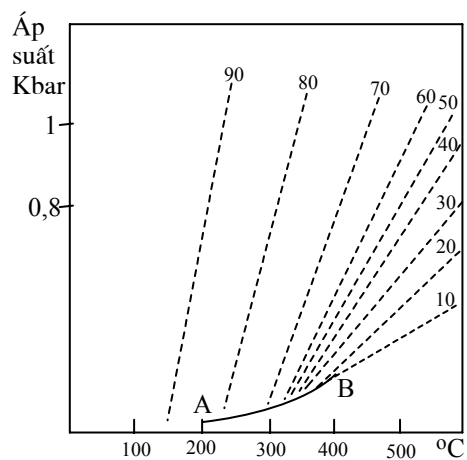
**Hình 38.**  
Giảm đồ trạng thái của cacbon

**Bảng 12.**

Dạng thù hình của một số chất dưới áp suất cao

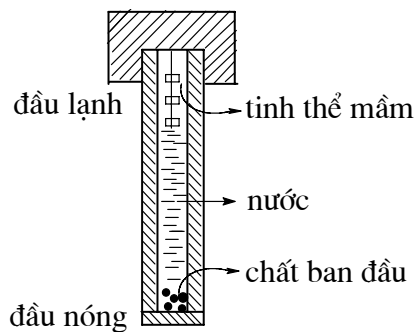
Chất rắn	Cấu trúc, số phối trí ở điều kiện thường	Điều kiện biến hoá	Cấu trúc, số phối trí của pha áp suất cao
C	Graphit, 3	130 kbar 3000°C	Kim cương 4
CdS	Vuazit, 4:4	30- - 20 -	NaCl 6:8
KCl	NaCl, 6:6	20- - 20 -	CsCl 8:8
$\text{SiO}_2$	Thạch anh 4:2	120 - 1200	Rutin 6:3
$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	Phenazit 4:4:3	10- - 400-	Spinen 6:4:4
$\text{NaAlO}_2$	Vuazit trật tự 4:4:4	40- - 400-	NaCl trật tự 6:6:6

Việc thúc đẩy nhanh phản ứng giữa các pha rắn được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt tức là phương pháp dùng nước dưới áp suất cao và nhiệt độ cao hơn điểm sôi bình thường. Lúc đó nước thực hiện hai chức năng: thứ nhất vì nó ở trạng thái lỏng hoặc hơi nên đóng chức năng môi trường truyền áp suất, thứ hai nó đóng vai trò như một dung môi có thể hoà tan một phần chất phản ứng dưới áp suất cao, do đó phản ứng được thực hiện trong pha lỏng hoặc có sự tham gia một phần của pha lỏng hoặc pha hơi. Phương pháp thủy nhiệt cũng được sử dụng để nuôi tinh thể. Thiết bị sử dụng trong phương pháp này thường là nồi hấp (otoclave). Vì rằng các quá trình thủy nhiệt được thực hiện trong bình kín nên thông tin quan trọng nhất là giảm đồ sự phụ thuộc áp suất hơi nước trong điều kiện đẳng tích (hình 39).



**Hình 39.**

Sự phụ thuộc áp suất hơi vào nhiệt độ trong điều kiện đẳng tích  
(Đường chấm chấm chỉ áp suất phụ thuộc vào nhiệt độ khi nôi hấp đựng một lượng nước ứng với phần trăm thể tích nôi).



**Hình 40.**

Bình thép dùng tổng hợp thủy nhiệt (nôi hấp) để nuôi tinh thể

Dưới nhiệt độ tới hạn ( $374^{\circ}\text{C}$ ) có thể tồn tại hai pha lưu hoạt (fluide) lỏng và hơi. Trên nhiệt độ đó chỉ còn một pha lưu hoạt gọi là nước trên nhiệt độ tới hạn. Đường cong AB phản ánh cân bằng giữa nước lỏng và hơi nước. Ở áp suất nằm dưới AB không có pha lỏng, còn áp suất hơi chưa đạt trạng thái bão hoà. Trên đường cong thì hơi bão hoà nằm cân bằng với nước lỏng. Khu vực nằm phía trên của AB thì không có hơi bão hoà mà chỉ có nước lỏng dưới áp suất cao. Những đường chấm chấm trên hình này cho phép tính được áp suất trong nồi hấp đựng nước với những phần trăm thể tích khác nhau và đun nóng tới nhiệt độ tương ứng với trục hoành. Ví dụ nồi hấp đựng 30% thể tích nước và đun nóng tới  $600^{\circ}\text{C}$  thì tạo nên áp suất 800 bar. Những sự phụ thuộc trên hình 39 chỉ đặc trưng khi đựng nước nguyên chất trong nồi hấp đậy kín và đun nóng, nhưng khi có hoà tan một ít pha rắn của chất phản ứng trong nồi hấp thì vị trí các đường cong sẽ thay đổi chút ít.

Hình 40 vẽ một bình thép (một kiểu nồi hấp) thường dùng để nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp kết tinh thuỷ nhiệt.

Bằng phương pháp thuỷ nhiệt có thể tổng hợp được nhiều hợp chất mới. Ví dụ tổng hợp các hidrosilicat canxi là các cấu tử quan trọng của loại xi măng đông rắn nhanh. Người ta đun nóng hỗn hợp  $\text{CaO}$  và  $\text{SiO}_2$  với nước ở  $150 \div 500^{\circ}\text{C}$  dưới áp suất 0,1 đến 2 kbar. Mỗi một dạng hidrosilicat đòi hỏi một điều kiện tổng hợp tối ưu (thành phần hỗn hợp ban đầu, nhiệt độ, áp suất và thời gian tổng hợp). Ví dụ kxônôlit  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$  thu được khi đun nóng ở  $150 \div 350^{\circ}\text{C}$  một lượng đồng phân tử gam  $\text{CaO}$  và  $\text{SiO}_2$  ở áp suất hơi nước bão hoà. Taylor và các cộng tác viên đã thay đổi điều kiện tổng hợp để điều chế được tất cả nhóm hợp chất hoá học này có cấu trúc lớp [30].

Hầu hết các dạng oxit silic đều không phản ứng với  $\text{CaO}$  và  $\text{H}_2\text{O}$  ở nhiệt độ phòng. Nhưng ở  $175 \div 200^{\circ}\text{C}$  thì  $\text{SiO}_2$  phản ứng mạnh với  $\text{CaO}$  và hơi nước. Do đó các phản ứng này phải tiến hành trong nồi hấp. Để tổng hợp silicat canxi trong nồi hấp người ta đi từ nguyên liệu là  $\text{CaO}$  (từ 4 đến 12%) cát thạch anh và nước. Hỗn hợp được tạo thành dưới áp suất 35 MPa và chế hoá bằng hơi nước dưới áp suất  $8,5 \div 14$  MPa ở  $175 \div 200^{\circ}\text{C}$  trong vòng  $12 \div 15$  giờ.

Tương tác giữa cát,  $\text{CaO}$  và hơi nước sẽ tạo thành gel hydrat silicat canxi có công thức tổng quát là  $a\text{CaO} \cdot b\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ , viết tắt là  $\text{C}_a\text{S}_b\text{H}_c$ . Gel  $\text{C}_a\text{S}_b\text{H}_c$  già hoá và dần dần kết tinh thành dạng tinh thể, trong đó tỷ lệ  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = a/b$  thay đổi dần từ 1,75 sang 1,5 và cuối cùng đến 0,83. Khi tỷ lệ đó đạt 1,5 thì công thức của tinh thể là  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , viết tắt là  $\text{C}_{1,5}\text{-S-H}_{2,5}$ . Đây là pha đóng vai trò kết dính chính của vữa xi măng poclăng mà các nhà chuyên môn thường gọi là pha C-S-H. Nếu tăng thời gian lưu phối liệu trong nồi hấp thì pha C-S-H chuyển thành tinh thể tobermorit ứng với công thức  $\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_5$ .

Hơi nước dưới áp suất cao còn có tác dụng thúc đẩy nhanh quá trình đông rắn của bê tông. Để sản xuất các khối bê tông đúc sẵn có cường độ cao người ta trộn cát nghiền mịn, chất độn với xi măng poclăng. Giữ hỗn hợp ở trong nồi hấp khoảng  $8 \div 15$  giờ ở  $180^{\circ}\text{C}$  dưới áp lực 1 MPa. Loại bê tông này có cường độ kháng nén rất cao và rất bền trong môi trường sunfat.

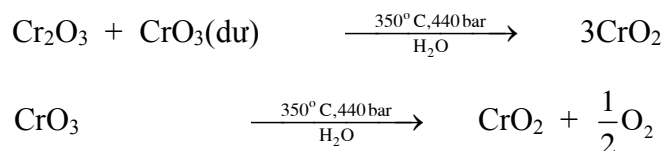
Cũng bằng phương pháp thuỷ nhiệt đã tiến hành nuôi thành công đơn tinh thể thạch anh (hình 40). Ví dụ bột thạch anh và dung dịch  $\text{NaOH}$  1M được đun nóng trong bình thép đến  $400^{\circ}\text{C}$  và áp suất 1,7 kbar. Ở điều kiện này thạch anh bị hoà tan một phần vào dung dịch. Nhiệt độ trong bình thép được giữ sao cho ở phần lạnh của bình (khoảng  $360^{\circ}\text{C}$ ) thì dung dịch trở thành quá bão

hoà, nên thạch anh kết tinh lên mầm tinh thể giống trong khi đó đầu nóng của bình thì thạch anh bột bị tan ra lại chuyển lên phần lạnh.

Các đơn tinh thể thạch anh được dùng trong radar, bộ định vị cho các sóng âm (xona), hoặc các quang kế đơn sắc của bức xạ rơngren, các bộ biến đổi áp điện... Trên thế giới hiện nay hằng năm bằng phương pháp thuỷ nhiệt và các phương pháp khác sản xuất tới 600 tấn đơn tinh thể thạch anh.

Có thể áp dụng phương pháp thuỷ nhiệt để tổng hợp được chất rắn có trạng thái oxi hoá bất thường. Ví dụ sản xuất đioxit crom ( $\text{CrO}_2$ ) dùng trong các máy nghe. Đioxit crom có trạng thái oxi hoá 4+ không bền trong điều kiện thường và có từ tính cao. Để tổng hợp đioxit crom thì người ta thực hiện phản ứng oxi hoá oxit crom (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) bằng oxit crom (VI) ( $\text{CrO}_3$ ).

Đặt oxit crom (III) và oxit crom (VI) trong otoclave với nước. Đun nóng lên tới 632 K phản ứng tạo ra oxi, vì otoclave kín nên áp suất riêng phần của oxi tăng lên (áp suất tổng cộng trong otoclave tới 440 bar). Do áp suất riêng phần của oxi tăng tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo thành đioxit crom.



Phương pháp thuỷ nhiệt có thể sử dụng để tổng hợp các đơn tinh thể khác như corun ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ngọc rubi ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  có chứa tạp chất  $\text{Cr}^{3+}$ ). Thường thường nước trong phương pháp thuỷ nhiệt dùng để nuôi đơn tinh thể người ta phải thêm chất có khả năng tăng độ hoà tan của tinh thể cần nuôi. Trong ví dụ nên dùng NaOH, ngoài ra có thể dùng các muối clorua. Ví dụ NaCl, LiCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ... tùy theo loại tinh thể cần nuôi.