

# NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT FRIT VÀ MEN FRIT TRÁNG LÊN TẤM ỐP LÁT CERAMIC

## PRODUCING FRIT AND FRIT GLAZE FOR CERAMIC TILE

NGUYỄN VĂN DŨNG

*Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng*

### TÓM TẮT

Hiện nay trên thị trường nhu cầu tiêu dùng gạch men rất lớn, kéo theo nhu cầu về men frit tráng lên tấm ốp lát ceramic rất cao. Đề tài đã tìm ra các bài cấp phối frit (trong, đục, mờ) để có được sản phẩm men frit chất lượng tốt, từ đó tìm ra được khoảng hàm lượng các ôxyt thích hợp đối với phối liệu sản xuất frit dùng cho gạch men theo công nghệ nung nhanh hai lần hay một lần.

### ABSTRACT

The need of ceramic tile is rising enormously. In this paper, the mixture compositions for gloss, opaque and mat frit and the conditions for producing frit glaze are presented. The optimal intervals of oxide content in frit chemical compositions for achieving the best frit for ceramic tile (with single or double firing) are also proposed.

## 1. Mở đầu

Hiện nay, trên thị trường nhu cầu men frit tráng lên tấm ốp lát ceramic rất cao. Lớp men phủ thành một màng thủy tinh mỏng làm tăng độ bền cơ học, hóa học của sản phẩm đồng thời bảo vệ cho sản phẩm khỏi bị xâm nhập của chất lỏng và khí, làm cho bề mặt nhẵn bóng và có độ ánh đẹp, nâng cao chất lượng của sản phẩm. Ngoài ra, thường có thêm một lớp màu trang trí cùng với lớp men để nâng cao tính thẩm mỹ của bề mặt men.

Theo công nghệ hiện nay, gạch men được nung nhanh trong lò rollic, nhiệt độ nung khoảng 1080 – 1160<sup>0</sup>C, chu kỳ nung 35 – 45 phút. Với lò rollic, nhiệt độ nung được khống chế rất chính xác và đồng đều. Yêu cầu *nung nhanh - nhiệt độ nung thấp* đòi hỏi phải thay đổi thành phần xương cho phù hợp và phải sử dụng men frit. Frit là một dạng thủy tinh nên men frit dễ chảy khi nung, tạo điều kiện có thể hạ thấp nhiệt độ nung men, men sẽ nhanh chảy do đó sẽ đáp ứng tốt nhu cầu nung nhanh để tiết kiệm năng lượng.

Frit nghiên cứu được dùng để làm men tráng lên xương hay một tấm ốp lát của nhà máy gạch men Dacera Đà Nẵng. Trong trường hợp tấm lát, men sẽ được tráng lên một, đối với tấm ốp, men sẽ được tráng lên xương đã nung lần một. Đề tài quan tâm đến ba loại frit thông dụng nhất là frit trong, frit đục, frit matt để sản xuất men trong, men đục và men matt (mờ), các loại frit này phải có nhiệt độ nóng chảy trung bình và thấp (1000÷1190<sup>0</sup>C), hệ số dẫn nở nhiệt từ 5,0÷7,2.10<sup>-6</sup>.K<sup>-1</sup> để phù hợp với một và xương của nhà máy gạch men Dacera.

## 2. Thí nghiệm

### 2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu để nấu frit gồm cát Hoà Khánh (là nguyên liệu chủ yếu tạo thuỷ tinh) và các nguyên liệu trợ dung khác như axit boric (Mỹ), soda, kali cacbonat, bari cacbonat, ôxyt kẽm (Trung Quốc), tràng thạch (Ấn Độ), đá vôi, đolômit (Thanh Hoá). Nguyên liệu tạo đục dùng zircon silicat (Tây Ban Nha). Ngoài ra còn dùng ôxyt nhôm (Italia) trong trường hợp cần thiết để cải thiện độ cứng của men. Khi nghiền men có cho thêm chất điện giải STPP và chất bảo vệ keo CMC để cải thiện tính chất lưu biến của men.

### 2.2. Thí nghiệm

Dựa trên thành phần hoá để xác định thành phần phối liệu của từng loại frit, tiến hành nấu frit, sản xuất men và tráng men lên xương đã nung lần một (đối với tấm ốp) hay lên mộc (đối với tấm lát), đưa bán thành phẩm đi nung và sau đó đánh giá các tính chất kỹ thuật của men frit để từ đó so sánh, lựa chọn ra những bài frit tối ưu. Trong kết quả nghiên cứu, thời gian chảy của men xác định bằng dụng cụ Ford cup, khối lượng thể tích xác định bằng dụng cụ đo khối lượng thể tích của men sử dụng tại nhà máy. Các chỉ tiêu chất lượng bề mặt men như độ trong - đục, độ bóng - mờ, độ phẳng, các vết nứt rạn hay khuyết tật khác được đánh giá bằng cách so sánh trực quan viên gạch thí nghiệm với mẫu gạch sử dụng frit tại nhà máy và rút ra nhận xét. Hệ số dẫn nở nhiệt của men được xác định trên máy Dilatometer L75/N1 (hãng LINSEIS, Đức).

Khi sản xuất frit, nguyên liệu cát, đá vôi, đolômit, tràng thạch, cao lanh được gia công bằng máy nghiền bi gián đoạn sao cho đạt thành phần cỡ hạt cho trong bảng 2.1.

*Bảng 2.1. Thành phần cỡ hạt của nguyên liệu*

Nguyên liệu	Lượng nguyên liệu trên sàng, %	
	63 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$
Cát	$\leq 40$	$\leq 2,7$
Đolômit	$\leq 45$	$\leq 10$
Tràng thạch	$\leq 50$	$\leq 5$

Frit được nấu ở nhiệt độ 1250÷1400<sup>0</sup>C trong lò gas thí nghiệm. Thời gian nấu từ 1,5÷3 h. Sau khi frit đã nóng chảy hoàn toàn thì mở lò, dùng kẹp gấp cốc ra và đổ frit vào chậu nước lạnh. Do chất lỏng nóng chảy được làm lạnh đột ngột nên frit vỡ thành hạt, giúp cho quá trình nghiền men sau này dễ dàng hơn.

Men frit được cấp phối từ frit và cao lanh. Bài cấp phối men cho xương tấm ốp hay mộc tấm lát, đối với từng loại men trong, men đục, men mờ sẽ khác nhau. Men sau đó sẽ được nghiền trong máy nghiền bi gián đoạn sao cho đạt các yêu cầu về độ nhớt, khối lượng thể tích, lượng sót sàng.

Đặt khuôn kéo lên xương ốp, mộc lát. Đổ men đã nghiền vào hai ngăn của thiết bị kéo rồi kéo đều tay để tráng đều lớp men lên viên gạch đã tráng engobe,

xong ghi kí hiệu ở hai bên. Bán thành phẩm đã tráng men sau khi sấy được cho vào lò nung.

Các thông số khi sản xuất và nung men frit được tổng hợp lại trong bảng 2.2.

*Bảng 2.2. Các thông số khi sản xuất và nung men frit*

Thông số	Tấm ốp	Tấm lát
Men trong, men đục	94% frit + 6% cao lanh	83% frit+12% cao lanh+5% tràng thạch
Men matt	50÷83% frit + 50÷17% nguyên liệu khác	50÷65% frit + 50÷35% nguyên liệu khác
Chất điện giải	1% STPP ; 0,6% CMC	1% STPP ; 2% CMC
Độ ẩm	32%	32%
Độ nhớt	35''÷45''	40''÷45''
Khối lượng thể tích	183÷188g/100ml	181÷184g/100ml
Sốt sàng 63µm	3÷5%	4÷6%
Nhiệt độ nung	1068 ÷1090°C 1125 ÷1138°C	1150 ÷1167°C
Chu kỳ nung	35÷42 phút 32÷40 phút	40 ÷ 43 phút

### 3. Kết quả và thảo luận

Đã nghiên cứu được 23 loại frit gồm 7 loại frit trong (ký hiệu từ T1 đến T7), 7 loại frit đục (ký hiệu từ Đ1 đến Đ7) và 9 loại frit matt (ký hiệu từ M1 đến M9). Thành phần hoá của các loại frit trong, đục và matt cho trong bảng 3.1.

Từ 7 loại frit trong đã sản xuất ra 14 bài men frit tráng lên tấm ốp và lát theo công thức cấp phối ở bảng 2.2. Tấm lát được nung ở nhiệt độ 1150÷1167°C, riêng tấm ốp sau khi tráng men được nung ở hai nhiệt độ: nhiệt độ nung thấp 1068÷1090°C và nhiệt độ nung cao 1125÷1138°C.

*Bảng 3.1. Thành phần hoá của 14 loại frit trong và đục*

Loại frit	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	ZnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
T1	59,08	4,09	7,34	15,11	0,72	1,46	6,07	4,91	1,18	0	0	0,03	0,02
T2	57,08	6,20	5,70	10,00	1,50	1,80	12,80	4,00	0,90	0	0	0,02	0,01
T3	58,35	7,33	8,04	11,12	0,96	0,10	9,08	3,85	1,15	0	0	0,02	0,01
T4	55,23	4,00	8,50	11,50	1,40	1,60	12,00	4,75	1,00	0	0	0,02	0,01
T5	56,07	4,00	8,51	12,01	1,00	1,60	11,01	4,76	1,00	0	0	0,02	0,01
T6	64,65	0	4,63	15,49	0	0,91	9,82	4,01	0,47	0	0	0,02	0,01
T7	66,05	0	5,62	14,17	0	1,60	8,18	3,74	0,63	0	0	0,02	0,01

Đ1	57,58	4,00	7,04	14,20	0,74	1,40	4,00	4,29	1,03	5,67	0	0,03	0,02
Đ2	51,04	7,68	7,11	8,00	0,88	2,75	9,29	5,45	0,92	6,83	0	0,03	0,01
Đ3	55,94	3,99	4,24	8,97	0,69	2,39	10,97	3,99	0,80	7,98	0	0,02	0,01
Đ4	55,86	3,99	4,74	9,48	0	3,39	9,28	3,99	0,80	8,48	0	0	0
Đ5	55,44	4,75	3,88	8,32	0	1,83	12,55	4,40	0,57	8,23	0	0,02	0,01
Đ6	54,25	5,19	4,40	8,09	0,49	1,97	12,35	4,14	0,69	8,38	0	0,02	0,01
Đ7	58,52	2,36	4,74	8,26	0	1,87	11,62	4,00	0,54	8,06	0,02	0,01	0
M1	50,13	4,05	4,63	13,62	0	4,20	11,49	3,05	2,25	6,54	0	0,03	0,01
M2	56,50	0	8,50	7,00	8,00	0,50	15,00	3,50	0,50	0,50	0	0	0
M3	51,98	0	7,92	7,92	7,92	1,49	14,85	3,96	0,99	2,97	0	0	0
M4	54,00	2,00	8,30	15,00	1,80	4,30	7,60	4,00	1,00	2,00	0	0	0
M5	52,00	0	15,28	4,64	16,00	0,68	0	4,00	1,00	6,40	0	0	0
M6	45,39	3,83	10,00	10,00	0	1,28	25,00	3,50	1,00	0	0	0	0
M7	51,00	0	17,00	25,00	0	2,00	0	4,00	1,00	0	0	0	0
M8	45,50	10,00	10,00	21,00	0	2,00	0	3,50	1,00	7,00	0	0	0
M9	59,09	4,08	7,34	16,36	0,71	2,32	3,98	4,90	1,17	0	0	0,03	0,02

Bài T1-O1 men có độ bóng không tốt lắm khi nhiệt độ nung thấp. Nguyên nhân có thể do frit T1 có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao (59,08%), hàm lượng ZnO thấp (6,07%) nên chưa chảy hoàn toàn. Vì vậy khi nâng nhiệt độ nung lên cao thì men T1-OC chảy hoàn toàn và có độ bóng tốt, tuy nhiên lại bị nứt, có thể do hàm lượng  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  hơi cao (6,09%), xem bảng 3.2.

T2-OT có độ bóng không tốt lắm do frit T2 có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao (57%). Khi nung ở nhiệt độ cao hơn (T2-OC) men có độ bóng tốt tuy nhiên lại có khuyết tật lỗ kim có thể do quá nhiệt.

Tương tự, T3-OT cũng có độ bóng không tốt do frit T3 có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao (58%). Khi nâng nhiệt độ nung cao hơn (T3-OC) men có độ bóng, độ trong, độ phẳng tốt tuy nhiên lại bị nứt.

Bài T4-OT, T5-OT nung ở nhiệt độ thấp đều đạt do có độ trong, độ bóng, độ phẳng tốt. Tuy nhiên không thể dùng cho tấm ốp có nhiệt độ nung cao (T4-OC, T5-OC) vì men đều bị nứt.

Hai loại frit T6 và T7 đều không dùng được cho tấm ốp, dù ở nhiệt độ nung thấp hay cao (các bài T6-OT, T7-OT, T6-OC, T7-OC đều không đạt), nhưng lại dùng được khi tráng lên tấm lát (các bài T6-L, T7-L tuy có khuyết tật lỗ kim nhưng ở mức độ chấp nhận được).

Như vậy có 4 loại frit trong đạt yêu cầu là các loại T4, T5, T6, T7. Frit T4, T5 dùng để sản xuất men T4-OT, T5-OT tráng lên tấm ốp có nhiệt độ nung thấp; frit T6, T7 dùng để sản xuất men T6-L, T7-L tráng lên tấm lát.

*Bảng 3.2. Kết quả đánh giá các bài men frit trong*

Ký hiệu men frit tráng lên tấm ốp ở nhiệt độ nung thấp		T1-O1	T2-O1	T3-O1	T4-O1	T5-O1	T6-O1	T7-O1
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1090	1072	1080	1067	1069	1072	1080
	Chu kỳ nung (min)	37	35	35	40	42	35	35
	Độ trong	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Độ bóng	Kém	Kém	Kém	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Độ phẳng	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Khuyết tật (lỗ kim)	Nứt	Không	Ít	Không	Không	Không	Không
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>
Ký hiệu men frit tráng lên tấm ốp ở nhiệt độ nung cao		T1-OC	T2-OC	T3-OC	T4-OC	T5-OC	T6-OC	T7-OC
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1132	1133	1138	1130	1126	1133	1138
	Chu kỳ nung (min)	32	34	35	43	32	34	35
	Độ trong	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Độ bóng	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Độ phẳng	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém	Kém
	Khuyết tật (lỗ kim)	Nứt	Ít	Nứt	Nứt	Nứt	Không	Ít
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>
Ký hiệu men frit tráng lên tấm lát		T1-L	T2-L	T3-L	T4-L	T5-L	T6-L	T7-L
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1158	1149	1155	1162	1153	1149	1155
	Chu kỳ nung (min)	40	40	42	42	42	40	42
	Độ trong	Bị sôi men do nhiệt độ nung cao					Tốt	Tốt
	Độ bóng						Tốt	Tốt
	Độ phẳng						Tốt	Tốt
	Khuyết tật (lỗ kim)						Ít	Ít
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>					<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>

Về frit đục, kết quả có 5 loại đạt yêu cầu là Đ3, Đ4, Đ5, Đ6, Đ7. Frit Đ5, Đ6 dùng được cho cả ba loại gạch, frit Đ4 dùng cho gạch ốp nung nhiệt độ thấp và cao, frit Đ7 dùng cho gạch ốp nhiệt độ cao và lát, frit Đ3 chỉ dùng được cho gạch ốp có nhiệt độ nung thấp, xem bảng 3.3.

Về frit matt, các loại men matt đều đạt yêu cầu phụ thuộc vào sự lựa chọn cấp phối frit + cao lanh và nhiệt độ nung thích hợp.

Nhận xét về hàm lượng các ôxyt trong thành phần hoá của các loại frit đã thực hiện được (bảng 3.1), thấy rằng men sẽ rất đẹp, chảy tốt khi hàm lượng các ôxyt của frit nằm trong giới hạn được cho theo bảng 3.4. Ảnh hưởng của từng ôxyt đến tính chất của men được nói rõ trong phần ghi chú.

*Bảng 3.3. Kết quả đánh giá các bài men frit đục*

Men frit cho tấm ốp ở nhiệt độ nung thấp		Đ1-O1	Đ2-O1	Đ3-O1	Đ4-O1	Đ5-O1	Đ6-O1	Đ7-O1
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1090	1080	1067	1085	1072	1080	1067
	Chu kỳ nung (min)	37	35	40	42	35	35	40
	Độ trong	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
	Độ bóng	Tốt	Kém	Tốt	Kém	Kém	Tốt	Kém

	Độ phẳng	Kém	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Kém
	Khuyết tật (lỗ kim)	Không	Ít	Không	Không	Ít	Ít	It
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>
Men frit cho tấm ốp ở nhiệt độ nung cao		Đ1-OC	Đ2-OC	Đ3-OC	Đ4-OC	Đ5-OC	Đ6-OC	Đ7-OC
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1132	1138	1138	1138	1133	1138	1138
	Chu kỳ nung (min)	32	35	43	42	34	35	43
	Độ trong	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
	Độ bóng	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
	Độ phẳng	Tốt	Kém	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
	Khuyết tật (lỗ kim)	Nứt	Nứt	Nứt	Không	Ít	Ít	Ít
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>KĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>
Men frit cho tấm lát		Đ1-L	Đ2-L	Đ3-L	Đ4-L	Đ5-L	Đ6-L	Đ7-L
Thông số	Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	1158	1155	1162	1160	1149	1155	1162
	Chu kỳ nung (min)	40	42	42	42	40	42	42
	Độ trong	Bị sôi men do nhiệt độ nung cao				Tốt	Tốt	Tốt
	Độ bóng					Tốt	Tốt	Tốt
	Độ phẳng					Tốt	Tốt	Tốt
	Khuyết tật (lỗ kim)					Ít	Ít	Ít
<b>ĐÁNH GIÁ CHUNG</b>		<b>KĐẠT</b>				<b>ĐẠT</b>	<b>ĐẠT</b>	

Bảng 3.4. Giới hạn hàm lượng các oxyt của frit

Thành phần hoá	Frit trong cho gạch ốp lát	Frit đục cho gạch ốp lát	Frit matt cho gạch ốp lát	Ghi chú
SiO <sub>2</sub>	55,2-66	51-59	45-59	Hàm lượng càng cao thì nhiệt độ chảy của men càng cao
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-4	4-5	0-4	Hàm lượng càng cao thì bề mặt men bị mờ, hàm lượng càng thấp thì men khó chảy
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6-8,5	3,9-7,1	5-17	Hàm lượng càng cao thì nhiệt độ chảy của men càng cao
CaO	11,5-14,2	8-14,2	4-25	Hàm lượng càng cao thì tăng độ trong và độ bóng trong giới hạn cho phép
MgO	0,9-1,6	1,4-3,4	0,5-4	Hàm lượng càng cao thì độ đục càng tăng
ZnO	8-12	4-12,3	0-25	Hàm lượng càng cao thì nhiệt độ chảy của men càng thấp, và càng tăng độ bóng. Tuy nhiên khi ZnO>15% thì sẽ làm men mờ
K <sub>2</sub> O	3,7-4,8	4-5,5	3-4,9	Hàm lượng càng cao thì nhiệt độ nóng chảy càng thấp, tăng độ bóng và dễ gây nứt men
Na <sub>2</sub> O	0,5-1	0,5-1	0,5-2,25	Hàm lượng càng cao thì nhiệt độ nóng chảy càng thấp, tăng độ bóng và dễ gây nứt men
ZrO <sub>2</sub>	0	5,6-8,5	0-7	Hàm lượng càng cao thì độ đục càng cao

#### 4. Kết luận

Sau một thời gian nghiên cứu đã có những kết quả sau:

- Đã nghiên cứu thành công 18 bài frit (trong 23 bài nghiên cứu) đạt yêu cầu sử dụng cho các loại men trong, đục và matt.
- Đã nghiên cứu được các bài men tương ứng của các loại frit trên.
- Đã thăm dò khoảng giới hạn của hàm lượng một số loại ôxyt để có được frit tính chất tốt. Khoảng giới hạn này hẹp hơn rất nhiều so với các tài liệu tham khảo nước ngoài đưa ra.

Đặc biệt đã nhận thấy đối với xương tâm ốp của nhà máy Cosevco (xương được sử dụng để nghiên cứu) thì khi frit có hệ số dẫn nở nhiệt  $\alpha \geq 7,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  thì men sẽ bị nứt.

#### 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 Thị Vân Thanh, *Thị trường xuất, nhập khẩu VLXD năm 2006*, Tạp chí Vật liệu xây dựng đương đại, 3, 18-9, 2007
- [3] Hãng Sacmi, *From Technology Through Machinery To Kilns For Sacmi Tile - Technological Notes On The Manufacture Of Ceramic Tiles*, Tài liệu chuyên giao công nghệ.
- [4] Nhà máy gạch men COSEVCO, *Hướng dẫn các phương pháp thử nghiệm trong sản xuất gạch men Ceramic*.
- [5] Cenek Mikes, *Technologicke vypocty pro 4. rocnik SPS sklarskych*, SNTL, Praha 1978.
- [6] J. Hlavac, *Základy technologie silikátu*, SNTL/ALFA, Praha 1988.
- [7] Nhà máy gạch men COSEVCO, *Tài liệu Phòng công nghệ*.