2609
1996

TRUNG TÂM KHTN VÀ CNQG
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU
LIÊN HIỆP KHSX THUỶ TINH

BÁO CÁO TỔNG KẾT DỰ ÁN

XÂY DỰNG DÂY TRUYỀN SẢN XUẤT THỬ, THỬ NGHIỆM THUỶ TINH MỸ NGHỆ

Cơ quan giao : Bộ Khoa học công nghệ và môi trường
Cơ quan chủ trì : Liên hiệp khoa học sản xuất thuỷ tinh
Chủ nhiệm dự án : PGS. PTS Nguyễn Văn Tự

96-48-232/KQ
(29/6/96)
2609
28/6/96

Hà Nội, 20 tháng 9 năm 1995

MỤC LỤC

1. Phần mở đầu	Trang
1.1. Mục tiêu dự án	1
1.2. Nội dung chính của dự án	1
2. Dây truyền sản xuất thử, thử nghiệm thuỷ tinh mỹ nghệ và các kết quả đạt được của dự án	1
2.1. Thuỷ tinh mỹ nghệ, lịch sử phát triển	2
2.2. Cơ sở lý thuyết	3
2.3. Nâng cấp và mở rộng các chủng loại thuỷ tinh mỹ nghệ và các sản phẩm đa dạng của chúng.	6
2.3.1 Thuỷ tinh mỹ nghệ pha lê chì	6
2.3.1.1 Phản ứng xảy ra khi nấu pha lê chì	7
2.3.1.2 Các kết quả đạt được	8
2.3.2. Nghiên cứu chế thử các chủng loại thuỷ tinh mỹ nghệ khác.	9
3.1. Nghiên cứu sử dụng tối ưu tài nguyên Việt Nam để sản xuất thủy tinh mỹ nghệ	9
3.2. Giải quyết vấn đề nồi nấu thuỷ tinh	10
3.3. Giải quyết vấn đề khuôn mẫu và đào tạo thợ tạo hình	13
3.4 Khắc trên thuỷ tinh	
3.5. Iris	14
3.6. Phương pháp Lustr	16
3.7. Vàng Kim	17
3.8. Đánh bóng hoá học	18
4. Vấn đề đào tạo phát triển	19
5. Kết luận và kiến nghị	20

1. PHẦN MỞ ĐẦU

1.1 Mục tiêu dự án

- Xây dựng và hoàn thiện công nghệ thuỷ tinh mĩ nghệ 60T/năm, thay thế hàng ngoại, đáp ứng nhu cầu trong nước, tạo nguồn xuất khẩu ?

- Đào tạo rèn luyện đội ngũ, xây dựng cơ sở vật chất để phát triển thành một ngành công nghiệp có thể mạnh của nước ta cũng như trong khu vực, giải quyết công ăn việc làm cho xã hội .

1.2. Nội dung chính dự án

1. Lựa chọn nguyên nhiên liệu và máy móc thiết bị

2. Đi sâu hoàn thiện các khâu công nghệ, nấu, ủ, hoàn thiện sản phẩm và trang trí.

3. Mở rộng các chủng loại thuỷ tinh mỹ nghệ và các sản phẩm đa dạng từ chúng, nhằm thoả mãn nhu cầu thị trường, đáp ứng phục vụ các ngành du lịch, dịch vụ, kiến trúc, văn hoá.

4. Hướng dẫn đào tạo đội ngũ công nhân và thợ lành nghề.

2. DÂY TRUYỀN SẢN XUẤT THỬ, THỬ NGHIỆM THUỶ TINH MỸ NGHỆ

Gia công nguyên liệu

↓

Chuẩn bị phối liệu

↓

Nấu

Nối hai lớp

↓

Tạo hình

(Thổi, ép, thổi ép)

↓

Gia công thô

↓

Gia công tinh

↓

Trang trí làm đẹp sản phẩm

↓

Kiểm tra chất lượng

sản phẩm

↓

Bao bì đóng gói

2.1. Thuỷ tinh mỹ nghệ lịch sử và sự phát triển

Thuỷ tinh ở trạng thái nóng chảy có thể tạo hình bằng các phương pháp, thổi, ép nặn,đắp, cán kéo.

Có thể nấu thuỷ tinh tạo dủ các mầu sắc từ mầu phơn phớt đến đậm đặc. Trong khi gia công có thể chắp nối ghép các màu khác nhau tạo nên hiệu ứng trang trí không ngờ tới. Thuỷ tinh đục có thể không cho ánh sáng qua. Độ đục rất đa dạng đục nhẹ kết hợp với ánh sáng có thể cho ta hàng loạt sản phẩm nghệ thuật vô cùng phong phú.

Ở trang thái lạnh, thuỷ tinh có thể sử dụng các phương pháp gia công cơ học

Mặc dầu thuỷ tinh đã được sử dụng qua nhiều thế kỷ, càng ngày càng nắm được đặc tính nhiều mặt của thuỷ tinh nhưng nó vẫn chứa ẩn trong mình nhiều khả năng chưa biết được, nhưng dần dần được khám phá bởi các nhà kỹ thuật và hoạ sĩ.

Thuỷ tinh kết tinh Sitan có thể cứng hơn thép nhẹ hơn nhôm, bền hơn nhiều lần so với thuỷ tinh thông thường.

Con người bắt đầu biết nấu và gia công thuỷ tinh trước kỷ nguyên của chúng ta trên 3000 năm.

Ở thời đại cổ xưa ở các nước ven biển phát triển nở rộ công nghiệp thuỷ tinh như ở Ai Cập, Siry, Ý. Qua phân tích lúc đó người ta sử dụng Soda từ các hồ Soda và từ tro của các cây ven biển, vì chúng chứa Soda. Ở những nước khác có các loại cây rừng thân và lá chúng cháy, Tro chứa muối Kali như ở Pháp, Đức, Tiệp. Thuỷ tinh pháp thế kỷ 17 có tên "Verre de fougére" (Thuỷ tinh từ cây dương xỉ). Tro của cây này chứa tới 40% K_20. Các nước Tây Âu hàng trăm năm sử dụng nguyên liệu từ tro của cây gỗ dẻ, ở Nga từ tro của rơm lúa mì đen.

Ở nửa sau của thế kỷ 15 ở Venec trên đảo Murano Ý nấu được loại thuỷ tinh trong trắng giống phalê tự nhiên nên gọi là thủy tinh phalê

Đến thế kỷ 17 Mikhaint Muler vùng Bohêm nấu được loại thủy tinh trong sáng đặc biệt làm một khám phá quantrọng về thủy tinh. Nó trong sáng ngay cả khi sản phẩm dày nên mang tên Pale Bohêm.

Ở Anh 1635 Robek Manzel lần đầu tiên nấu thuỷ tinh bằng than đá thay củi phalê chứa oxit chì - Pbo

Ôxit chì góp phần làm tăng tính chất trang trí và mỹ thuật thuỷ tinh đáng kể (độ sạch, bóng và thấu quang). Nhưng điều nổi bật nhất làm cho thuỷ tinh của Anh nổi tiếng ở Châu Âu là độ lấp lánh của các cạnh mài do chiết xuất cao, không những thế nó còn có âm thanh rất đẹp, ngân vang kim khí.

Trước khi xuất hiện thuỷ tinh phalê trong suốt dùng trong trang trí, mỹ nghệ người ta đã sử dụng các thuỷ tinh mầu.

Ở Việt Nam. Công nghệ sản xuất Thuỷ tinh được du nhập vào muộn. Lúc đầu Hoa kiều mở các lò sản xuất thủ công và thuê công nhân Việt Nam làm. Vì vậy các thuật ngữ trong công nghệ Thuỷ tinh đến nay các thợ lâu năm vẫn quen dùng các thuật ngữ của người Hoa như " Sẩy mí" để chỉ hiện tượng bọt tái sinh, " bọt nhỏ lãn tãn"

" Chí thầu" để chỉ ngày vui khi nồi bên.

Nhưng các lò thủ công trước dây chưa sản xuất được thuỷ tinh mỹ nghệ vì công nghệ quá lạc hậu, thiếu khoa học công nghệ, chỉ sản xuất được các sản phẩm dân dụng thấp cấp, hay tái sinh từ mảnh.

2.2 Cơ sở lý thuyết :

Để giải quyết các vấn đề cơ bản của dự án. Dự án đã vận dụng lý thuyết động học quá trình tạo Thuỷ tinh.

Những lý thuyết tĩnh về cấu trúc Thuỷ tinh rất quan trong để hiểu biết trạng thái Thuỷ tinh nhưng không giải thích chính xác được tổng quát động học quá trình tạo Thuỷ tinh.

Câu hỏi chất nào có khả năng tạo Thuỷ tinh thay bằng câu hỏi là với tốc độ làm lạnh như thế nào dung dịch nóng chảy của một chất tạo thành Thuỷ tinh. Ở đây xuất phát từ quan điểm mọi chất đều có thể tạo Thuỷ tinh, khi ta làm lạnh với tốc độ đủ nhanh để không xảy ra kết tinh. Vì vậy nó mang tính tổng quát hơn.

Quá trình kết tinh Thuỷ tinh lỏng quá lạnh xảy ra qua hai giai đoạn :

a. Tạo mầm tinh thể

b. Phát triển mấm tinh thể.

Ở giai đoạn đầu, trong hệ đơn giản phần trăm thể tích pha tinh thể nảy sinh sau thời gian t thể hiện bằng phương trình :

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi n \nu^4 a_0^3 t^4 \{1 - \exp(-\frac{\Delta H \Delta Tr}{RT})\}^3 \exp(\frac{K}{Tr^3 \Delta Tr^2}) \quad (1)$$

Ở đây n - Tổng số phần tử trong một đơn vị thể tích

ν - Hệ số động học chuyển khối đến ranh giới pha, nó có thể được thể hiện bởi hệ số độ nhớt đo được.

ao - đường kính phần tử

t - thời gian

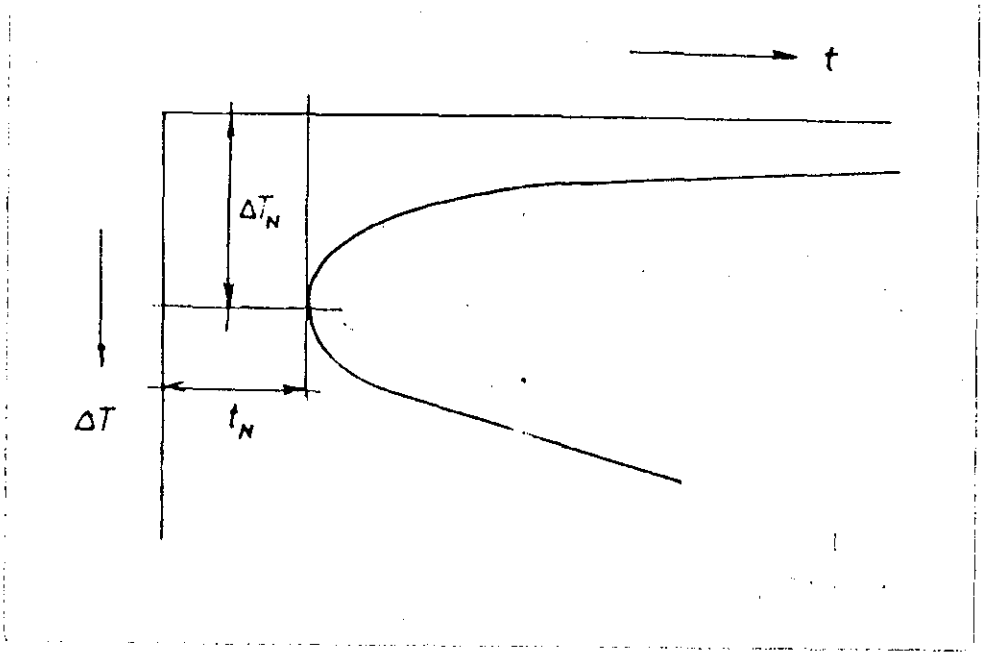
K - hệ số hình dáng phụ thuộc dáng mầm, nếu hình cầu là $\frac{16\pi}{3}$

$$Tr = \frac{T}{Tt}$$

Tt = Nhiệt độ tan

$$\Delta Tr = \frac{Tt - T}{Tt}$$

ΔH là sự biến đổi Entalpie xảy ra khi kết tinh. Thuỷ tinh nảy sinh trong trường hợp , tốc độ kết tinh nhỏ để $\alpha < 10^{-6}$. Thay vào phương trình (1) ta được mối quan hệ giữa quá trình làm lạnh và thời gian để xuất hiện một lượng tinh thể$\alpha = 10^{-6}$



Hình (1) biểu đồ sự phụ thuộc giữa hai tốc độ làm lạnh (T) và thời gian(t) để biến lượng Thuỷ tinh thành pha tinh thể $\alpha = 10^{-6}$

Nếu tăng quá trình quá lạnh sẽ giảm thời gian cần thiết để tạo phần tinh thể $\alpha = 10^{-6}$. Vì khi tăng tốc độ tạo mầm cũng tăng tốc độ phát triển mầm. Từ một mức độ quá lạnh nhất định, hai tốc độ trên giảm, do giảm quá trình chuyển khối, tăng thời gian cần thiết để tạo tỷ lệ pha tinh thể trên.

Nếu tốc độ làm lạnh $\frac{dT}{dt}$ lớn hơn tiếp tuyến đường cong ứng với $\alpha = 10^{-6}$.

Ban đầu (t=0, T=0) thì mức chuyển biến $\alpha < 10^{-6}$ và sản phẩm là Thuỷ tinh.

Thể hiện với thời gian trong biểu đồ T-t-α thường dạng logarit hoá. Khi tốc độ

làm lạnh tới hạn để thuận lợi hơn ta sử dụng tỷ lệ quy ước : $\left(\frac{dT}{dt}\right)krit = \frac{\Delta T_N}{t_N}$

ở đây T_N và t_N là mức làm lạnh và thời gian ứng với cực trị trên đường cong T-t-α . $\Delta T_N = T_t - T_N$;T_t : là nhiệt độ chảy, T_N nhiệt độ ứng với cực trị. Đối với Thuỷ tinh hệ SiO_2 tính được tốc độ làm lạnh tới hạn là 2.10^{-4} K_s^{-1}. Như vậy phù hợp với thực nghiệm .

Lý thuyết khác do Vressvijk. Gossing và Stevels giả thiết tốc độ làm lạnh tới hạn là tốc độ làm nảy sinh một mầm tinh thể trong 1cm3 trong toàn bộ quá trình làm lạnh. Để đạt được tốc độ kết tinh ổn định cần một thời gian ổn định phụ thuộc vào độ nhớt. Ta làm lạnh dung dịch nóng chảy xuống dưới nhiệt độ nóng chảy, cần đòi hỏi một thời gian xác định để đạt được cân bằng nồng độ tập hợp phân tử đến kích thước tới hạn. chất nóng chảy càng nhớt thời gian càng dài. Tốc độ tạo mầm tinh thể thực tế phụ thuộc vào thời gian theo Hilliga thể hiệ bởi biểu thức :

$$I = Io \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \qquad (3)$$

Io - tốc độ tạo mầm ổn định

τ - Hằng số phụ thuộc vào độ nhớt của hệ

$$\tau = \frac{3\pi^2 M \eta}{RT\rho} \qquad (4)$$

M - khối lượng phân tử (g/mol $^{-1}$)

η - hệ số độ nhớt (Pas)

thay (4) vào (3)

$$I = Io \exp\left(-\frac{3\pi^2 M \eta}{RT\rho t}\right) \qquad (5)$$

Hằng số tốt độ làm lạnh là A

$$A = \frac{Tt - T}{t} = \frac{\Delta T}{t} \qquad (6)$$

thì $$I = Io \exp\left(-\frac{3\pi^2 M \eta A}{RT\Delta T S}\right) \qquad (7)$$

Tổng số mầm tạo ra sau thời gian trong thể tích V

$$n = Vo \int_0^t I dt \qquad (8)$$

Nếu tốc độ làm lạnh là hằng số $A = \frac{dT}{dt}$ tổng số mầm tạo trong quá trình làm lạnh là:

$$n = V\int_{A}^{I} \frac{}{} dT$$

Tốc độ làm lạnh tới hạn là tốc độ ở đấy trong 1cm3, trong suốt quá trình làm lạnh chỉ tạo ra một mầm, Tốc độ tới hạn A_{kr} có thể tính từ biểu thức

$$\int \frac{Io}{Akr} \exp\left[-\frac{3\pi^2 M \gamma Akr}{R T \Delta T}\right] dT = \frac{I}{V}$$

Sự phát triển vật lý hoá học và khoa học ứng dụng hiện đại dẫn đến hiểu ngày càng sâu sắc các quan hệ thành phần, cấu trúc và tính chất của Thuỷ tinh. tất cả lý thuyết tĩnh và động về quá trình tạo Thuỷ tinh cho phép tạo Thuỷ tinh mới có các tính chất yêu cầu . Do đó mở rộng được lĩnh vực sử dụng của chúng

2.3 Nâng cấp và mở rộng các chủng loại thuỷ tinh mỹ nghệ.

Thuỷ tinh mỹ nghệ vô cùng phong phú và đa dạng, thành phần và tính chất rất khác nhau. Việc nghiên cứu và triển khai đòi hỏi nhiều công sức. Dự án đã tập trung vào một số chủng loại chính.

2.3.1 Thuỷ tinh mỹ nghệ pha lê chì :

Oxit chì Pb0 được sử dụng trong Thuỷ tinh vì nó mang lại nhiều tính chất quý cho thuỷ tinh pha lê mỹ nghệ, thuỷ tinh quang học. Thuỷ tinh hấp thụ các bước sóng ngắn các tia bức xạ, thuỷ tinh cho kỹ thuật chân không, thuỷ tinh kết tinh, quang dẫn .v.v...

Thuỷ tinh mỹ nghệ pha lê chì đặc trưng bởi chiết xuất cao, độ tán sắc lớn gây hiệu ứng biến đổi mầu sắc cao, tạo trên các mặt mài hiệu ứng cầu vòng. Thuỷ tinh chì có mật độ cao từ 2,5g/cm^3 đến 3,4g/cm^3 và cao hơn nữa, tuỳ thuộc vào hàm lượng Pb0 và các cấu tử khác. Khi va chạm chúng phát ra âm thanh ngân vang, kim khí do modul đàn hồi thấp nhất là hệ K_20 - Pb0 - $Si0_2$.

Thành phần thuỷ tinh mỹ nghệ pha lê chì dẫn xuất từ công thức K_20- Pb0- $8Si0_2$ có độ bền hoá cao. Thuỷ tinh pha lê và kỹ thuật chứa chì thường nằm trong trường của pha tinh thể. K_20. Pb0. $4Si0_2$ có nhiệt độ đường lỏng rất thấp 720 - 740°C , tốc độ kết tinh nhỏ.

2.3.1.1 phản ứng xảy ra khi nấu thuỷ tinh chì

1. Khoảng 100°C mất nước tự nhiên

2. Khoảng 200-300°C không có phản ứng hoá học xảy ra

3. Khoảng 300°C bắt đầu phân huỷ $C0_2$ phản ứng giữa K_2C0_3 và $Si0_2$.

4. Khoảng ở 500°C phân huỷ Pb_30_4 kết thúc ở 600°C

5. Ở nhiệt độ này tăng tốc độ phản ứng giữa K_2CO_3 và $Si0_2$ phản ứng xảy ra mãnh liệt ở 600°C - 700°C kết thúc ở 800°C

6. Phản ứng giữa Pb0 và (K_20 + $Si0_2$) xảy ra ở 700°C. Khi đó chiết xuất tăng vọt.

7. Trên nhiệt độ chảy Pb0 tạo ra xung quanh hạt cát thuỷ tinh giàu Pb0, hạt cát bị ăn mòn dần.

Nấu thuỷ tinh chì phải tuân thủ quy trình khắc nghiệt hơn nhiều so với thông thường vì oxyt chì ăn mòn nồi mạnh và dễ biến đổi, trong quá trình nấu, Pb0 hay hơi mạnh trong quá trình nấu nên ảnh hưởng ăn mòn đến vòm nồi và lò. Đồng thời quá trình bay hơi cũng ảnh hưởng rất lớn đối với tới tính chất thuỷ tinh vì vậy phải có biện pháp hữu hiệu để ngăn chặn.

Để ngăn chặn quá trình bay hơi các cấu tử trong khi nấu dự án đã nghiên cứu kỹ các biện pháp khắc phục dựa trên cơ sở hiểu biết động học quá trình này.

Tuỳ theo điều kiện, mục đích, công nghệ tạo hình và gia công sản phẩm các công ty, nhà máy nấu các chủng loại thuỷ tinh pha lê mỹ nghệ chứa Pb0 công thức rất khác nhau.

Những chủng loại thuỷ tinh có lượng tiêu thụ lớn công nghệ tạo hình và gia công được cơ giới hoá tự động hoá cân chuẩn hóa thành phần cho thích ứng trong toàn bộ dây truyền công nghệ.

Ở Tây âu tiêu chuẩn hoá hai loại pha lê chì chính là loại 18 và 24% Pb0. Tuy vậy bên cạnh pha lê chì còn có nhiều loại pha lê có thành phần khác biệt như một số thành phần sau :

	76% $Si0_2$	5% Ca0	5% Na_20	14% K_20
	58% $Si0_2$	5% Zn0	18% Ba0	14% K_20
				3% Na_20
hay	66% $Si0_2$	3% B_20_3	12% Zn0	9% Na_20
		10% K_20		

Những chủng loại thuỷ tinh này sản xuất phụ thuộc vào điều kiện công nghệ và khả năng nguyên liệu cụ thể của mỗi vùng.

2.3.1.2. Kết quả đạt được

- Thuỷ tinh pha lê chì

Dự án đã nghiên cứu giải quyết sản xuất thử 2 chủng loại pha lê chì cơ bản là loại 24% và 18% Pb0. Đồng thời đã sản xuất thử loại pha lê chì đặc biệt hàm lượng chì dưới 10% cùng với các oxít khác có tác dụng nâng cao tính thẩm mỹ của thuỷ tinh như Ba0, Zn0, K_20...

Thuỷ tinh sản xuất thử đã được ra công tạo thành đèn chùm, các sản phẩm trang trí nội ngoại thất và mỹ nghệ.

Các tính năng của thủy tinh đã đặt được qua kiểm nghiệm của cơ quan khoa học.

- Chiết xuất thuỷ tinh loại 24% Pb0
  n> 1,54, loại 18% Pb0
  n> 1,535
- Độ thấu quang của các thuỷ tinh này
  T>90%
- Mật độ >2,9g/cm3
- Các tính năng khác đảm bảo theo yêu cầu đặt ra, độ bền hoá theo tiêu chuẩn Việt Nam đạt cấp 4.
- Khử tốt ứng lực đảm bảo gia công và sử dụng thuỷ tinh màu, cường độ màu sắc có thể điều khiển từ yếu đến mạnh và hấp thụ hoàn toàn ánh sáng.

Dự án tập trung vào các chủng loại màu sắc đặc biệt có khả năng biến màu dưới tác dụng của ánh sáng, tổ hợp các màu sắc trên sản phẩm, khả năng kết hợp các chất tạo màu để tạo ra các sắc thái đặc trưng, khai thác thêm khả năng ứng dụng thuỷ tinh màu trong các lĩnh vực của cuộc sống như dân dụng mỹ nghệ. Kết hợp với các hoạ sĩ mỹ thuật công nghiệp tạo ra các sản phẩm mới.

Mặt khác, dự án nghiên cứu mở rộng khoảng kết hợp giữa các tổ hợp màu với hàm lượng khác nhau. Khai thác khả năng sử dụng riêng biệt của các hợp chất màu ở các dạng hợp chất khác nhau.