

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

ĐỒNG THỊ NHUNG

**NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG, CẤU TRÚC VÀ TÍNH
CHẤT CỦA GỐM HÀM LƯỢNG OXIT NHÔM CAO**

Chuyên ngành: Hoá phân tích

Mã số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. LÊ VĂN THỤ

THÁI NGUYÊN - 2017

**Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Khoa học
Đại học Thái Nguyên**
∞★∞

Người hướng dẫn khoa học:

TS. Lê Văn Thụ

Phản biện 1: PGS.TS. Vũ Đức Lợi - Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 2: TS. Vương Trường Xuân - Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ họp tại Phòng hội thảo – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên.

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Thư viện Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành đến với TS. Lê Văn Thu. Thầy đã giao đề tài, nhiệt tình hướng dẫn và tạo mọi điều kiện tốt nhất giúp tôi thực hiện và hoàn thành luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy cô trong bộ môn Hoá phân tích nói riêng và trong khoa Hoá học nói chung đã dạy dỗ, chỉ bảo và động viên tôi trong thời gian tôi học tập tại trường Đại học Khoa Học - Đại Học Thái Nguyên.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cán bộ của Viện Hoá học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự; Khoa hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội; Viện kỹ thuật Hoá học, Sinh học và Tài liệu nghiệp vụ, Bộ Công an đã tạo điều kiện hướng dẫn và giúp đỡ tôi trong thời gian làm thực nghiệm.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, các bạn học viên cao học của bộ môn Hoá phân tích đã luôn động viên, tận tình giúp đỡ tôi trong thời gian học tập và thực hiện luận văn này.

Hải Phòng, ngày 01 tháng 04 năm 2017

Tác giả luận văn

Đông Thị Nhung

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	a
MỤC LỤC	b
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	d
DANH MỤC CÁC BẢNG	e
DANH MỤC CÁC HÌNH	f
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Gốm hàm lượng oxit nhôm cao.....	3
1.1.1. Oxit nhôm.....	3
1.1.2. Chất kết dính	5
1.1.3. Phụ gia thiêu kết.....	5
1.2. Công nghệ chế tạo gốmoxit nhôm	6
1.2.1. Công nghệ ép tạo hình.....	6
1.2.2. Công nghệ sấy phôi gốm.....	9
1.2.2.1. Mục đích, yêu cầu	9
1.2.2.2. Chế độ sấy	10
1.2.2.3. Phân loại thiết bị sấy	12
1.2.3. Công nghệ nung thiêu kết phôi gốm	13
1.2.3.1. Quá trình xảy ra khi nung thiêu kết phôi gốm	13
1.2.3.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm	17
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	20
2.1. Nguyên vật liệu	20
2.2. Thiết bị	20
2.2.2. Thiết bị phân tích.....	20
2.3. Thực nghiệm.....	21
2.4.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	23
2.4.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (X-Ray).....	23

2.4.3. Phương pháp phân tích nhiệt (DSC/TGA).....	24
2.4.4. Phương pháp phân tích cỡ hạt.....	25
2.4.5. Xác định tính chất cơ học của vật liệu.....	25
2.4.5.1. Đánh giá độ cứng của vật liệu gốm cao nhôm.....	25
2.4.6. Phương pháp cân thủy tĩnh.....	26
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	28
3.1. Phân tích nguyên liệu đầu.....	28
3.4. Phân tích tính chất gốm cao nhôm ở áp lực khác nhau.....	32
3.4.2. Phân tích hình thái học của gốm.....	33
3.5. Phân tích tính chất của gốm cao nhôm ở chế độ sấy khác nhau.....	35
3.6. Phân tích tính chất của gốm cao nhôm ở nhiệt độ thiêu kết khác nhau.....	49
3.7. Cấu trúc và tính chất của gốm cao nhôm khi bổ sung MgO, TiO ₂	52
3.7.1. Phân tích thành phần pha của gốm cao nhôm.....	52
3.7.2. Phân tích nhiễu xạ tia X gốm cao nhôm.....	54
3.7.3. Chỉ tiêu kỹ thuật của gốm cao nhôm.....	56
3.7.4. Cấu trúc hình thái học của gốm cao nhôm.....	57
3.8. Phân tích và so sánh tính chất mẫu gốm chế tạo được với mẫu gốm cao nhôm của Úc.....	62
3.8.1. Phân tích và so sánh thành phần pha của gốm.....	63
3.8.2. Phân tích và so sánh hình thái học của gốm.....	63
3.8.3. Phân tích và so sánh chỉ tiêu kỹ thuật của gốm.....	64
KẾT LUẬN	66
CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA HỌC VIÊN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN	67
TÀI LIỆU THAM KHẢO	69

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

PVA Poly Vinyl Alcol

PEG Poly Etylen Glycol

SAPI Small Arms Protective Inserts

ESAPI Enhanced SAPI

SEM Scanning Electron Microscope

DSC Differential Scanning Calorimetry

TGA Thermal Gravimetric analysis

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Chỉ tiêu chất lượng chính của gốm cao nhôm	3
Bảng 1.2. Thông số kỹ thuật của một số oxit nhôm hoạt tính siêu mịn.....	4
Bảng 3.1. Phân tích tính chất cơ lý của các mẫu gốm oxit nhôm.....	31
Bảng 3.2. Phân tích độ cứng và tỷ trọng của gốm ở áp lực ép khác nhau	33
Bảng 3.3. Tính chất của gốm cao nhôm ở nhiệt độ sấy khác nhau.....	36
Bảng 3.4. Tính chất của gốm cao nhôm ở thời gian sấy khác nhau.....	39
Bảng 3.5. Tính chất của gốm cao nhôm ở tốc độ sấy khác nhau.....	48
Bảng 3.6. Phân tích tính chất của gốm cao nhôm ở nhiệt độ thiêu kết khác nhau	50
Bảng 3.7. Chỉ tiêu kỹ thuật của gốm cao nhôm	57
Bảng 3.8. So sánh đỉnh pic và cường độ pic của mẫu gốm chế tạo (a) và gốm cao nhôm của Úc (b).....	63
Bảng 3.9. So sánh chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu gốm chế tạo được (a) và gốm cao nhôm của Úc (b).....	65

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc hóa học của Al_2O_3	4
Hình 1.2. Khuôn định hình tấm gốm kích thước 56 x 56 mm	8
Hình 3.1. Giản đồ phân tích cỡ hạt của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , MgO	28
Hình 3.2. Phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu gốm oxit nhôm ban đầu (mẫu G0)29	
Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu gốm oxit nhôm ban đầu (mẫu G0)	30
Hình 3.4. Ảnh SEM bề mặt cắt mẫu gốm cao nhôm ở lực ép khác nhau	34
Hình 3.5. Bề mặt gốm cao nhôm sau khi sấy với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, thời gian giữ nhiệt 24 giờ ở 90°C (a), 100°C (b), 110°C (c), 115°C (d) và 120°C (e)36	
Hình 3.6. Ảnh chụp bề mặt gốm cao nhôm sau khi sấy với nhiệt độ sấy 110°C , tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong 15 giờ (a), 20 giờ (b), 24 giờ (c),	38
Hình 3.7. Ảnh chụp bề mặt gốm cao nhôm sau khi nung cùng chế độ với nhiệt độ sấy 110°C , thời gian sấy 24h, tốc độ gia nhiệt $3^\circ\text{C}/\text{phút}$ (a), $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ (b), $7^\circ\text{C}/\text{phút}$ (c), $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ (d)	47
Hình 3.8. Giản đồ phân tích nhiệt vi sai phối gốm mộc sau khi sấy S2	48
Hình 3.9. Quá trình kết khối của các hạt oxit nhôm	51
Hình 3.10 Giản đồ pha hai thành phần $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	52
Hình 3.11. Giản đồ pha hai thành phần $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	53
Hình 3.12. Giản đồ pha ba thành phần $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$	54
Hình 3.13. Phân tích nhiễu xạ tia X mẫu gốm cao nhôm (G10)	55
Hình 3.14. Phân tích nhiễu xạ tia X mẫu gốm G10, độ phóng đại 10 lần	56
Hình 3.15. Ảnh SEM của mẫu gốm cao nhôm G3	58
Hình 3.16. Ảnh SEM của mẫu gốm cao nhôm G4	59
Hình 3.17. Ảnh SEM của mẫu gốm cao nhôm G10	59
Hình 3.18. Ảnh mẫu gốm cao nhôm chế tạo được	60
Hình 3.19. Phân tích nhiễu xạ tia X mẫu gốm chế tạo (a) và gốm cao nhôm của Úc (b)	62
Hình 3.20. So sánh ảnh SEM của mẫu gốm chế tạo (a) và gốm cao nhôm của Úc (b), độ phóng đại 3000 lần	64

MỞ ĐẦU

Người ta phân chia gốm thành hai loại chính là gốm truyền thống và gốm đặc biệt. Gốm truyền thống là loại vật liệu vô cơ có cấu trúc đa tinh thể với một lượng pha thủy tinh nhất định được tạo thành từ nguyên liệu bột mịn, chủ yếu là cao lanh, đất sét. Gốm truyền thống được thiêu kết tại nhiệt độ trên 900°C để tạo ra sản phẩm có vi cấu trúc và các chỉ tiêu cơ lý tính theo yêu cầu sử dụng. Gốm đặc biệt là gốm được tạo thành từ các nguyên liệu như: nitrua, cacbua (SiC, B₄C, SiN₄, TiB₂, AlN), các gốm đơn oxit và gốm loại hệ nhị nguyên (như B₄C-TiB₂-nền gốm) [7, 9]. Gốm đặc biệt có nhiều các tính năng quý như: khả năng chịu nhiệt độ cao, chịu tải trọng va đập lớn, có độ bền cao, môđun đàn hồi cao và nhiều tính năng đặc biệt khác mà các gốm truyền thống không có được.

Gốm hàm lượng oxit nhôm cao (gọi tắt là gốm cao nhôm) là gốm đơn oxit với thành phần chính chứa α -Al₂O₃ trên 90% có nhiều tính chất kỹ thuật ưu việt như: chịu va đập lớn, có độ bền cao, khả năng chịu lửa cao, cách nhiệt tốt và khả năng chịu được thay đổi nhiệt độ lớn, hệ số dẫn nở nhiệt nhỏ và có nhiều tính năng đặc biệt khác [1, 5]. Gốm oxit nhôm có thể chế tạo ra các sản phẩm được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật, trong công nghiệp hiện đại kể cả các lĩnh vực cần các chỉ tiêu cơ lý hóa đặc biệt cao như: chế tạo bi nghiền công nghiệp, làm buồng lót động cơ phản lực, ống phun lửa, ống chịu nhiệt trong lò nung... Gốm cao nhôm còn được sử dụng làm áo giáp chống đạn, lá chắn chống đạn, bộ phận chống đạn ốp lên xe tăng, xe thiết giáp quân sự, sàn máy bay trực thăng...[4, 16]

Cấu trúc và tính chất của gốm hàm lượng oxit nhôm cao phụ thuộc vào các công đoạn chế tạo như: quá trình tạo hình gốm (tạo hình ép khô, bán khô hay ép ẩm...) nhằm tạo ra phôi mộc từ các vật liệu đã được đồng nhất trước đó; Quá trình sấy để loại bỏ nước tự do nằm ở các lỗ trống giữa các hạt vật liệu và nước liên kết hoá lý (gồm nước hấp phụ, nước hydrat hoá và nước trương nở trong các lớp khoáng sét...); Quá trình nung thiêu kết phôi gốm nhằm tạo ra phản ứng ở nhiệt độ cao của các cấu tử trong nguyên liệu, quá trình kết khối, quá trình xuất hiện pha lỏng, quá trình hoà tan và tái kết tinh các tinh thể nhằm tạo ra vật liệu có vi

cấu trúc mới thể hiện thông qua hình dạng và kích thước các hạt, cách phân bố, hướng và sự tiếp xúc giữa các hạt, số lượng và chất lượng pha thủy tinh và sự hiện diện của lỗ xốp [28, 29]. Bên cạnh đó, việc bổ sung hàm lượng TiO_2 và MgO vào gốm cao nhôm làm giảm nhiệt độ thiêu kết, tăng cường sự kết khối và tính chất cơ lý của vật liệu [2, 38, 41].

Từ những vấn đề nêu trên, chúng tôi tiến hành thực hiện luận văn với tiêu đề “*Nghiên cứu đặc trưng, cấu trúc và tính chất của gốm hàm lượng oxit nhôm cao*” với mục tiêu phân tích thành phần vật liệu, mẫu gốm oxit nhôm, phân tích ảnh hưởng của phương pháp tạo hình phôi gốm mộc, quá trình sấy phôi gốm mộc, quá trình nung thiêu kết gốm cao nhôm, ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 và MgO đến cấu trúc và tính chất của vật liệu gốm cao nhôm. Phân tích, xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu gốm chế tạo và so sánh với mẫu gốm cao nhôm của nước ngoài.

Nội dung nghiên cứu chính của luận văn:

- Phân tích lựa chọn nguyên liệu đầu, mẫu gốm cao nhôm phù hợp.
- Phân tích chỉ tiêu kỹ thuật của gốm với thành phần phối liệu khác nhau
- Phân tích cấu trúc hình thái học, độ cứng và tỷ trọng của gốm ở các áp lực ép khác nhau.
- Phân tích nhiệt vi sai, xác định tính chất cơ lý của gốm ứng với tốc độ, thời gian và nhiệt độ sấy khác nhau.
- Phân tích chỉ tiêu kỹ thuật của gốm ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.
- Phân tích thành phần pha, nhiễu xạ tia X, cấu trúc hình thái học và chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu gốm cao nhôm chế tạo được.
- Phân tích và so sánh tính chất của mẫu gốm chế tạo với mẫu gốm cao nhôm của nước ngoài