



Technology for the Preparation of White and Colored Petrurgical Materials on the Basis of Sedimentary Rocks

Marieta GACHEVA¹, Lyuben LAKOV¹, Bojidar JIVOV¹, Kamelya MARINOVA²,
Stancho YORDANOV¹, Stefan RAFAILOV¹

¹ Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”,
67 “Shipchenski Prohod” Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria, e-mail: mvgacheva@abv.bg

² University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski” Sofia

Abstract

Colored petrurgical materials obtained on the basis of sedimentary rocks are investigated. Develop a base composition to produce white specimens and a series of compositions applicable to the synthesis of materials characterized by different colors and shades. The starting batch is made with the participation of kaolin, silicate glass (in powder form, obtained from household glass waste) and varying the quantity of the introduced ceramic dyes (2-6%). The prepared formulations were subjected to thermal treatment at 1200°C. The color characteristics of the resulting sample bodies are determined on the Munsell scale.

Keywords: Petrurgical materials, ceramic dyes

Технология за получаване на бели и цветни петрургични материали на база седиментни скали

Мариета ГАЧЕВА, Любен ЛАКОВ, Божидар ЖИВОВ, Камелия МАРИНОВА,
Станчо ЙОРДАНОВ, Стефан РАФАИЛОВ

1. Увод

Седиментните скали намират приложение при изготвяне на различни традиционни строителни материали и същевременно представляват подходяща изходна суровина за разработване на нови такива с разнообразни характеристики. Разработени са рецептурни състави за получаване на петрургични материали, характеризиращи се с еквивалентен жълт цвят с предоставени сравнителни еталони от автентична паважна настилка с историческа стойност [3-6]. Съществен недостатък на тези състави, базирани предимно на природни суровини (без въвеждане на допълнителни оцветители), е ограничената цветна палитра при крайните продукти – главно в рамките на жълтата и червената гама. Поради това, интерес предствалава изследването на възможностите за получаване на серия цветни петрургични материали чрез въвеждане в изходните рецептурни състави на различни оцветители. Използваните оцветители са типични и широко употребявани в силикатната промишленост за изготвяне на строителни, опаковъчни, художествено-декоративни и други изделия от керамика и стъкло [1]. Въведените технологични добавки представляват специални неорганични пигменти с висока термична стабилност и подходяща химическа устойчивост. Към керамичните пигменти съществуват някои основни изисквания: да запазват цвета на тона си след прилагане на съответната термична обработка и да проявяват устойчивост спрямо разтворимото действие на

силикатните стопилки, с които влизат в контакт. Обикновено голяма част от оцветителите проявяват стабилност до 1200°C, а в някои случаи и при по-високи температурни стойности. Въвеждането на различни оцветители към базовите съставите предизвиква сложни химични процеси при повишаване на температурата и взаимодействие между изходните компоненти и приложените оцветяващи агенти, което оказва влияние на цветовите характеристики на образците. Използваното количество пигмент се обуславя от неговата специфика и необходимият интензитет на цвета на получаваните крайни продукти. Една от основните предпоставки за създаване на естетично и функционално изделие е определянето на оптимални състави и технологични условия на получаване.

Цел на настоящата работа е разработването на бял базов състав и серия рецептурни състави, подходящи за получаване на петрургични продукти с различни цветови характеристики. Материалите се разглеждат като потенциално приложими при изпълнение на инфраструктурни и архитектурни обекти, изготвяне на художествено-декоративни изделия и други.

2. Експериментална част

На база седиментни суровини, добити от находища на територията на страната, е разработен базов състав за получаване на образци с бял цвят и серия състави за синтез на цветни петрургични материали. Пробните образци са изготвени чрез употреба на следното оборудване: лабораторна везна Sartorius A210 P-0 D1 (Germany) за измерване на отделните компоненти на шихтите, топковаова мелница, стандартен комплект лабораторни сита, матрица с диаметър 20 мм., механична преса за отпресоване на образците. Термичната обработка на образците е извършена в програмируема пещ, оборудвана с програматор за задаване на скоростта на нарастване и понижаване на температурата и определяне времето за провеждане на изотермична задръжка.

За синтез на основния състав са използвани следните компоненти: промит каолин от находище Каолиново със състав (в тег.%): SiO₂ -54,07; Al₂O₃ – 32,09; Fe₂O₃ – 0,79; TiO₂ – 0,24; CaO – 0,07; MgO – 0,15; K₂O – 0,89; Na₂O – 0,12 – до 80 тегл.% и фино смлени битови стъклени отпадъци в количество със състав (в тег.%): SiO₂ – 72,7; Al₂O₃ – 1,2; CaO – 8,1; MgO – 2,7; NaO – 15,2 – до 20 тегл.%. Изборът на промит каолин (за целите на изследването) при разработване на съставите се дължи на неговата висока природна белота, висока огнеупорност и устойчивост на цветовите му характеристики при високи температури.

След хомогенизиране шихтата е пресована във формата на таблетки. Необходимата термична обработка на получените образци е извършена в програмируема пещ при температура 1100°C.

Към разработения базов състав са въведени различни количества керамични багрила (2-6 %) самостоятелно или в комбинация. Точната дозировка се определя експериментално.

Оцветителите са произведени във форма подходяща за смилане съвместно с изготвената по рецептурен състав маса. Приложената степен на смилане може да окаже въздействие на наситеността на цвета. Всяка партида е тествана в Отдела по контрол на качеството съгласно задължителните методи за тестване и Наръчник за осигуряване на качеството в съответствие с EN ISO 9001. Параметрите които се тестват са:

- размер на частиците (Malvern);
- отклонение на цвета спрямо мостра-стандарт (Chromameter Minolta);
- влажност.

Използваните оцветители са представени в таблица 1.

За получаване на образци с еквивалентен жълт цвят с предоставени сравнителни еталони от автентична паважна настилка към базовия състав са въведени различни количества Fe_2O_3 и MgO . Високотемпературният синтез е осъществен при 1100-1200°C и задръжка от 1- 2 часа.















При отделните състави експериментално е установена зависимостта на цвета на опитните образци от вида и количеството на приложените оцветители. Определянето на цветните характеристики на пробните тела е извършено по системата Munsell [2].

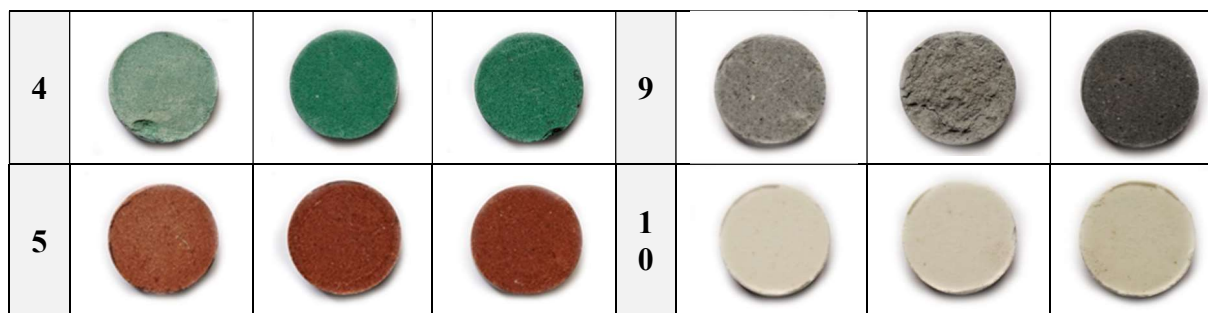
Таблица. 1. Използвани оцветители

№	Наименование на цвета	Химична система				
		Cr	Co	Fe	Ni	Mn
1	K24111 (Черно)	Cr	Co	Fe	Ni	Mn
2	K22611 (Светло синьо)	Zr	Si	V		
3	K22811 (Тъмно синьо)	Co	Cr	Zn		
4	K22011 (Синьо-зелено)	Co	Cr	Al		
5	K22640 (Зелено)	Zr	Si	Co		
6	K22211 (Турско синьо)	Co	Cr	Zn		
7	K23011 (Пепел от Рози)	Sn	Si	Cr		
8	K23411 (Розово)	Mn	Al			
9	K22411 (Оранжево)	Zr	Si	Cd	S	Se
10	K22311 (Жълто)	Z	Si	Pr		
11	K22180 (Бежово)	Fe	Cr	Ni		
12	K23111 (Кафяво)	Fe	Cr	Al		

3. Резултати и дискусия

Класифицирането на цвета на образците е извършено по карта на Munsells Soil Color, като изпитваните образци са поставени директно зад отвора, разделящ най-близките цветни определители в картата. Получените резултати са представени на фигура 1 и фигура 2.

№	A	B	C	№	A	B	C
1				6			
2				7			
3				8			



Фигура. 1. Цветна палитра на петругичен материал

Образците, получени чрез добавка на оцветител в количество 1,5 тегл.% към базовия състав, при термична обработка от 1100° С и задръжка 1 час, притежават устойчиви и интензивни цветове (фигура 1).

Таблица. 2. Цветова характеристика на петругични образци

№	A (Hue Value Chrom)	B (Hue Value Chrom)	C (Hue Value Chrom)
1	10 Y 8/2	10 Y 8/3	10 Y 8/6
2	10 B 8/2	10 B 8/4	10 B 8/6
3	2.5 R 7/2	2.5 R 7/4	2.5 R 6/4
4	5 G 6/2	5 G 4/3	5 G 4/4
5	10 R 5/3	10 R 4/3	10 R 4/4
6	2.5 R 8/2	2.5 R 7/4	2.5 R 6/4
7	5 R 8/2	5 R 8/4	5 R 6/6
8	10 R 8/2	10 R 7/3	10 R 6/3
9	5 PB 6/1	5 PB 5/1	5 PB 4/1
10	10 Y 8/1	10 Y 8/1	10 Y 8/1

Записването на цвета, определен по номенклатурата на Munsells се означава с нюанс (hue), стойност (value), цвят (chroma). Цветовите характеристики на образците са представени в таблици 2.



Образец 11



Образец 12



Образец 13

Фигура. 2. Цвят на изследваните образци

За постигане на еквивалентен жълт цвят с еталона на автентичната паважна настилка, към базовия състав са въведени Fe_2O_3 и MgO в различни количества. Проби 11 и 12 са подложени на високотемпературен синтез от 1100°C и задръжка 1 час, а термичната обработка на образец 13 се осъществява при 1200°C и 2 часа задръжка.

Табл. 3. Цветова характеристика на петрургични образци

№	Hue	Value	Chroma
11	10YR	6/6	brownish yellow
12	10YR	5/6	yellowish brown
13	10YR	6/6	brownish yellow

Резултатите показват, че определените цвят на керамични проби с номера 11, 12 и 13 се различава от този на получените прототипи и предоставения еталон на „жълти павета“, които са определени до момента, а именно – 2,5Y 5/6 light brown. Пробите попадат в жълто-червената гама, а предходните материали изцяло в жълтата. Цетовите характеристики на образците са представени в таблици 3.

4. Изводи

Разработен е базов рецептурен състав за изготвяне на образци с бял цвят и серия модифицирани състави (на негова баз) за получаване на продукти с различни цетови характеристики. Експерименталните шихти са подготвени от промит каолин, силикатно стъкло (в прахообразно състояние, получено от стъклени отпадъци) и въвеждане на различни количества керамични багрила (2-6 %) самостоятелно или в комбинация.

При разработените състави е определена зависимостта на цетата на получените крайни продукти от вида и количеството на въведените оцветители. По системата Munsell са установени цетовите характеристики на изготвените пробни тела. Получените резултати позволяват извършването на допълнителни корекции на изходните рецептурни състави, с цел изготвяне на продукти със зададени цетни характеристики.

Въз основа на анализираниите експериментални данни са определени оптималните технологични условия за изготвяне на образци и подходящ режим на термична обработка (до 1200°C и изотермични задръжки).

Разработените цетни петрургични материали са потенциално приложими за изготвяне на декоративни изделия (пана, мозайки и др.) за интериорна и екстериорна украса на архитектурни обекти и при изпълнение на различни градоустройствени дейности.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Fund „Science Research” of the Ministry of Finance for Research project (Contract no № КП-06-ОПР03/4 of 14.12.2018), won in a competition for the financing of fundamental research in public Challenges – 2018.

References

1. Gerassimov E., A. Gerasimov, A. Atanasov, V. Toshev, D. Petkov, D. Ivanov, L. Georgieva, L. Pavlova, N. Drenska, P. Vinarov, P. Petrov, S. Bachvarov, S. Panova, S. Bagarov, S. Serbezov, S. Stefanov, S. Djambazov, T. Stoykova, T. Datskova, H. Berlinov, "Technology of Ceramic Products and Materials", "Sarasfati", Sofia, 2003.
2. Kulev I.. "Archeometry", University Edition – "St. Kliment Ohridski " – Sofia, 2012, 839.
3. Lakov L., Sv. Encheva, P. Conev, V. Vasilev, B. Jivov and Kr. Toncheva, Manufacturing technology, chemical and phase composition of new “yellow brick”, obtained on the base of sedimentary rocks”, in: Proceedings of the International Conference on Civil Engineering Design and Construction (Science and Practice), DCB 2016, 15–17 September, 2016, Varna, Bulgaria, pp. 121–127 (in Bulgarian).
4. Conev P., L. Lakov and V. Vasilev, Patent Application No. 112274/1304, 2016, Petrurgical material (in Bulgarian).
5. Gerasimov E. and S. Bachvarov, Technology of ceramic products, State Publishing House „Technica“, pp. 252-527.
6. Encheva S., P. Petrov, D. Yanakieva, L. Lakov and K. Yankova, “Why are the yellow bricks yellow?”, In: Proc. National Conf. of Bulg. Geol. Soc. “GEOSCIENCES 2016”, Sofia, BGS, 2016, pp. 25-26.