

С. Е. Баранцева, ст. науч.сотр., канд.техн.наук
И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
keramika@belstu.by
(БГТУ, г. Минск)

ОБЪЕМНО ОКРАШЕННЫЙ КЕРАМОГРАНИТ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОТДЕЛОЧНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Благодаря уникальным физико-механическим свойствам и декоративно-эстетическим характеристикам керамический гранит все прочнее занимает лидирующие позиции на рынке отделочных материалов. Увеличение количества производителей в условиях ограниченности сырьевой базы способствует проведению научных исследований, направленных на поиск альтернативных материалов, способных частично или полностью заменить традиционно используемое керамическое сырье, удешевить глазурные покрытия и применяемые пигменты.

Плитки для настила полов являются востребованными благодаря их высокой и эксплуатационной надежности, а использование природных окрашивающих компонентов взамен дорогостоящих оксидных является в настоящее время актуальной задачей керамической отрасли промышленности. Технология производства изделий из керамогранита ведущими странами-производителями предусматривает приготовление пресс-порошка из смеси высококачественных беложгущихся глин и полевого шпата, пигментирование керамической массы для объемного окрашивания и создания одинаковой текстуры на поверхности и в объеме.

Процесс пигментирования массы является весьма дорогостоящим, так как производится с помощью красителей, содержащих соли редкоземельных металлов, и пигментов сложного оксидного состава.

Целью настоящего исследования являлась разработка рецептуры сырьевой композиции объемно окрашенного керамогранита с применением природного пигмента.

В качестве объекта исследования использовался керамический гранит, выпускаемый предприятием ОАО «Березастройматериалы» Республики Беларусь, химический состав которого приведен в таблице 1, рецептура сырьевой композиции – в таблице 2.

В качестве пигмента использовалась охра, представляющая собой природный гидроксид железа, содержащий до 20–25%³ примес-

³ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

ных компонентов, в том числе до 4% глинистых веществ.

Таблица 1– Химический состав керамогранита

Индекс состава	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Базовый	69,30	22,05	0,85	0,42	0,74	2,89	3,68	0,00	0,07

Таблица 2 –Состав сырьевой композиции керамогранита

Индекс состава	Содержание компонентов, %			
	Глина ДНПК	Глина Веско-Керамик	Полевой шпат	Песок кварцевый
Базовый	29	29	34	8

По содержанию гидроксида железа охры делятся на обыкновенные, у которых его содержание (в пересчете на Fe₂O₃) находится в пределах 12–20%, и железоксидные с содержанием гидроксида железа до 70–75%. Типичными представителями железоксидных охр являются так называемые болотные руды, встречающиеся в природе в порошкообразном состоянии [1].

По цвету охры разделяются на светло-желтые, средне-желтые, золотисто-желтые и темные. Цвет охры зависит от содержания гидроксида железа, однако прямой зависимости здесь не существует из-за особенностей структуры, дисперсности гидроксида железа, а также присутствия примесей.

Охры устойчивы к действию света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот. В крепкой соляной кислоте соединения железа растворяются полностью.

Термостойкость охр невелика: при 150°С их цвет начинает изменяться, а при 250–300 °С они почти полностью обезвоживаются и переходят в коричнево-красный оксид железа.

Охры, как и другие природные пигменты, отличаются значительной полидисперсностью. Они являются наиболее дешевыми и устойчивыми пигментами, вследствие чего находят широкое применение для всех видов окрасок (известковых, клеевых, масляных), а также для производства шпаклевок и грунтовок. Они имеют также большое значение и в производстве художественных красок [1].

Месторождения охр, в частности золотистых с содержанием Fe₂O₃ 70–75%, средних с содержанием Fe₂O₃ 19–27%, светлых с содержанием Fe₂O₃ 18–20% и темных с содержанием Fe₂O₃ 60–66% довольно широко распространены в России, Украине, Казахстане, Грузии, Азербайджане и вполне доступны.

К железоксидным охрам относится и так называемый охристый гидрогетит – рыхлое порошкообразное вещество, содержащее

Fe_2O_3 70–80% Fe_2O_3 и обладающее ярко-желтым, темно-бурым или коричневым цветом. Для них характерно содержание глинозема от 0,15 до 2,0 % и присутствие относительно небольшого количества кремнезема (3–7%); содержание воды в них колеблется в пределах 10,4–13,2 % [1].

Для изготовления керамической массы использовались глина огнеупорная «Веско-Керамик» (ТУ У 14.2-00282949.003-2007); глина огнеупорная ДНПК-1 (ТУ У 14.2-00191796-002:2009); полевой шпат Вишневогорский марки ПШС-030-21(ТУ-5726-036-00193861-06); песок кварцевый ВС-050-1(ГОСТ 22551-77) и охра природная Зениловского месторождения Калужской области. Она представляет собой природный гидроксид железа (III) с примесью небольшого количества глины. Нами использовалась охра насыщенного золотисто-желтого цвета следующего химического состава, %: Fe_2O_3 77,49; Al_2O_3 2,89; SiO_2 3,72; CaO 0,25; MgO 0,15; потери при прокаливании 15,5.

Охра вводилась в производственный состав керамогранита в количестве 1, 2 и 3 % сверх 100 %. Для установления механизма объемного окрашивания методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOLJSM 56-LV (Япония), оснащенном системой электронно-зондового энергодисперсионного локального химического анализа JED 2201, проведено исследование структуры и определение химического состава образца керамогранита, содержащего 3% охры, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав образца окрашенного керамогранита в разных локальных областях

Область локального анализа	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	FeO	Na_2O	K_2O
Стекловидная фаза	48,15	17,46	2,74	4,99	19,91	5,27	1,47
Кристаллическая фаза	69,42	20,87	–	–	–	8,21	1,50
Поверхность	70,45	22,13	–	–	2,38	3,99	1,05

Согласно данным таблицы 3 оксид железа практически весь входит в стекловидную фазу, придавая интенсивную коричневую окраску, а ее равномерное распределение в керамической массе обеспечивает объемное окрашивание. Показатели физико-химических свойств образцов, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о соответствии керамогранита требованиям нормативно-технической документации по водопоглощению, механической прочности при изгибе и морозостойкости. В случае введения 3% охры керамогранит объемно окрашивается в серо-коричневый цвет; 2% – светло-серо-коричневый и при введении 1% – палевый, относящиеся согласно атласу цветов к эталонам 19.0–6/8; 20.0–4/6 и 20.0–8/4, соответственно [2].

Таблица 4 – Свойства образцов окрашенного керамогранита

Свойства	Содержание охры, % сверх 100%		
	1	2	3
Температура обжига, °С	1195±5	1195±5	1195±5
Водопоглощение, %	0,07	0,07	0,06
Морозостойкость, циклы	более 100	более 100	более 100
Механическая прочность при изгибе, МПа	48	49	52
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	72,5	73,4	74,9
Цвет черепка	палевый	светло-серо-коричневый	серо-коричневый
Степень износостойкости	3–4	3–4	3–4

Особенностью формирования структуры окрашенного керамогранита является обогащение образующейся при обжиге стекловидной фазы оксидом железа, что способствует уменьшению вязкости расплава, заполнению порового пространства и соответственно уплотнению структуры черепка. Фазовый состав по данным рентгенофазового анализа представлен муллитом ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и кварцем ($\alpha-SiO_2$).

Результаты исследований подтвердили возможность объемного окрашивания керамогранита природной охрой, что экономически выгодно и более доступно по сравнению с применением дорогостоящих пигментов. Цветовые характеристики могут регулироваться вариацией содержания вводимой охры от интенсивного серо-коричневого до палевого оттенков, что позволит расширить палитру цветов керамогранитных плиток – критерий совершенствования дизайна.

ЛИТЕРАТУРА

1 Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л., «Химия», 1974. – С. 408–411.

2 Криминалистический атлас цветов. М., 1974.