



Огородник И. В.



Оксамыт Т. В.

Огородник И. В., к.т.н, доцент,
директор Научно-исследовательского центра технологии керамики,
тел.: +38(050)331-59-12, e-mail: lab_keram@mail.ru;
Оксамыт Т. В., зам. директора по управлению качеством,
тел.: +38(067)277-87-67, e-mail: okcamut_t@mail.ru;
ООО «Фирма Порцекс-ВРБТ»,
ул. Олега Оникиенка, 131, г. Бровары, Киевская обл., 07400

I. Ogorodnik, Ph.D., Associate Professor,
Director of the Research Center of ceramics technology,
tel.: +38 (050) 331-59-12, e-mail: lab_keram@mail.ru
T. Oksamyt, Deputy. director
tel.: +38 (067) 277-87-67, e-mail: okcamut_t@mail.ru
Quality Management «Firm Portseks-VRBT»
Str. Oleg Onikienko, 131, Brovary, Kyiv region., 07400

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИОБИЙ – МАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА КАК ПИГМЕНТА ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ГЛАЗУРЕЙ ШИРОКОЙ ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИОБИЙ – МАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА КАК ПИГМЕНТА ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ГЛАЗУРЕЙ ШИРОКОЙ ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ

USE OF NIOBIUM – MAGNETITE CONCENTRATE AS A PIGMENT FOR CERAMIC GLAZES WIDE COLOR GAMUT

Анотация. Установлена возможность использования природного пигмента шпинельного типа $Fe_2O_3 - FeO - TiO_2$ с примесями Nb_2O_5 и P_2O_5 в виде ниобий – магнетитового концентрата в качестве красителя для получения цветных глазурных покрытий широкой цветовой гаммы при полной замене дефицитных и дорогостоящих красителей. Также установлена возможность получения ниобий – магнетитсодержащих глазурных покрытий черного, коричневого, горчичного, желтого цвета и цвета слоновой кости.

Разработаны составы полуфриттованных и нефритованных глазурных покрытий с использованием ниобий – магнетитового концентрата в качестве красителя.

Ключевые слова. Клинкерный кирпич, глазури, ангобы, красители, природный пигмент, концентраты, цветовая гамма, составы, строительная керамика, спекание.

Анотація. Встановлено можливість використання природного пігменту шпінельної типу $Fe_2O_3 - FeO - TiO_2$ з домішками Nb_2O_5 і P_2O_5 у вигляді ніобій – магнетитового концентрату в якості барвника для отримання кольорового покриття широкої кольорової гамми при повній заміні дефіцитних і дорогих барвників. Також встановлена можливість отримання ніобій – магнетитвмісткого глазурованого покриття чорного, коричневого, гірчичного, жовтого кольору і кольору слонов'ячої кістки.

Розроблено склади напівфриттованих і нефритованих глазурних покриттів з використанням ніобій – магнетитового концентрату в якості барвника.

Ключові слова. Клинкерна цегла, глазури, ангоби, барвники, природний пігмент, концентрати, кольорова гамма, склади, будівельна кераміка, спікання.

Annotation. The possibility of the use of natural pigments such as spinel $Fe_2O_3 - FeO - TiO_2$ doped with Nb_2O_5 and P_2O_5 in the form of niobium – magnetite concentrate as a dye for colored glaze covers a wide color gamut with full replacement of scarce and expensive dyes. Also established the possibility of obtaining the niobium – magnetite glaze coating of black, brown, mustard, yellow, and ivory.

Compositions glaze coatings using niobium – magnetite concentrate as a colorant.

Keywords. Clinker, glazes, engobes, pigments, natural pigments, concentrates, colors, compositions, building ceramics, sintering.

Введение

Переход украинского строительного рынка на европейские стандарты, современные архитектурные и строительные технологии ставит задачу расширения ассортимента, цвета, и фактуры поверхностей строительной облицовочной керамики [1]

В современном мире выбор проекта дома, его цветовой гаммы и фактуры стены является элементом моды «Feshen style». Мода на цвет клинкерного кирпича меняется от «желтого», «красного», «коричневого», «флеш» обжига – пестрого до серого и черного. Также меняется мода на фактуру клинера – от гладкой до «рустики» (без посыпки) и рустики гранит (с различными посыпками). Цвет облицовочного кирпича зависит как от глины, так и от параметров обжига.

Актуальность работы

Одним из путей расширения цветовой гаммы и фактуры облицовочной керамики является более широкое внедрение в производство глазурей и ангобов. Разные виды глазурей (фриттованных, нефритованных, матовых, глянцевых и т.д.) широко используются при производстве керамической плитки различного назначения и санитарно-строительной керамики. В Украине для производства клинкерного облицовочного кирпича использование ангобов и глазурей широко не применяется.

На мировом рынке в настоящее время большим спросом пользуются облицовочные строительные материалы как темно-коричневого, серого и черных цветов. Дефицит таких изделий

обусловлен дефицитом и дороговизной красителей при технологической сложности получения равномерной, глубокой окраски черепка.

В связи с этим возникла необходимость синтеза глазурных покрытий для строительной керамики темной цветовой гаммы. С помощью глазури и ангоба возможно получить облицовочный клинкерный кирпич различных тонов и оттенков.

Ангоб – это тонкий декоративный слой из белой или цветной глины, который перед обжигом наносится на отформованное изделие. Глазурь – цветной стекловидный слой на поверхности кирпича, имеющий характерный блеск. Глазурь получается следующим образом: специально подобранной минеральной смесью покрывают уже обожженный кирпич, после чего изделие вновь помещают в печь для обжига. Благодаря двойному обжигу уменьшается водопоглощение кирпича, а значит, повышается его устойчивость к воздействиям атмосферы. Для получения кирпича с блестящей цветной поверхностью на обожженную кирпич наносят глазурь (специальный легкоплавкий состав), а затем проводят вторичный обжиг уже при более низкой температуре. После этого образуется стекловидный водонепроницаемый слой, обладающий хорошим сцеплением с основной массой и, как следствие, повышенной морозостойкостью. Глазурованный кирпич позволяет выкладывать мозаичные панно, как в помещении, так и со стороны улицы [1-6].

Технология получения ангобированного кирпича (его

еще называют «двухслойным», «цветным») отличается тем, что состав с пигментами наносят на высушенный сырец и обжигают только один раз. Ангобированное декоративное покрытие отличается от глазурованного. Ангоб состоит из белой или окрашенной красителями глины. Если температура обжига и коэффициенты термического расширения кирпича и ангоба подобраны правильно, ангоб дает ровный слой матового фактуры без дефектов и отколов.

Использование дефицитных и дорогостоящих пигментов как для объемного окрашивания, так и для производства глазурей и ангобов экономически неэффективно. В связи с этим, целью данной работы является анализ особенностей синтеза керамических пигментов и установление принципиальной возможности использования различных отходов промышленности, в качестве сырья в качестве пигментов при производстве глазурей и ангобов.

Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи, в данной работе, нами была изучена возможность использования ниобий-магнетитового концентрата в технологии получения цветных глазурей, в качестве красителя для производства строительной керамики при снижении их себестоимости.

Химический состав ниобий-магнетитового концентрата представлен в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, ниобий – магнетитовый концентрат содержит высокое количество Fe_2O_3 – 63,2 % и FeO – 27,3 %. Кроме того, в концентрате имеется некоторое количество TiO_2 – 2,53 %. Оксиды Nb_2O_5 и P_2O_5 , имеющиеся в концентрате, могут играть роль катализатора при кристаллизации глазури.

Наличие в ниобий – магнетитовом концентрате разновалентного железа Fe^{3+} , Fe^{2+} и титана Ti^{4+} – красящих оксидов, определяет возможность получения широкой цветовой гаммы глазурных покрытий. Минералогический состав ниобий – магнетитового концентрата представлен, % – магнетитом – 95; апатитом – 3; пироксидом + колумбитом – 0,5; мартитом + гематитом + гидрогетитом 1; амфиболом + пирокситом – 0,5. Структура магнетита представлена кубической сингонией. Кристаллическая структура аналогична структуре шпинели. Магнетит (Fe_3O_4) состоит из FeO – 31 % и Fe_2O_3 – 69 %.

В результате гранулометрического анализа установлен дисперсный состав концентрата:

Класс:
 +1,25 – 8,2 %
 (-1,25)-(+0,56) – 21,4 %
 (-0,56)-(+0,28) – 26,7 %
 (-0,28)-(+0,14) – 19,9 %
 (-0,14)-(+0,07) – 15 %
 -0,07 – 8,8 %.

В результате химического и минералогического анализа установлено, что ниобий – магнетитовый концентрат представляет собой природный пигмент шпинельного типа $Fe_2O_3 - FeO - TiO_2$ с примесями Nb_2O_5 и P_2O_5 .

Таким образом, с учетом особенностей химического и минералогического состава установлена принципиальная возможность замены ряда дефицитных и дорогостоящих красителей отходом промышленности – ниобий – магнетитовым концентратом.

Для окрашивание всех глазурей, обжигающихся до 1400 °С в окислительной и восстановительной газовых средах, пригодны пигменты шпинельного типа. К ним относятся зеленые или синие – зеленых пигменты на основе системы $Co-Cr_2O_3$ с небольшими добавками Al_2O_3 и синяя шпинель $CoAl_2O_4$ («тенарова синь»); черные шпинельные пигменты основаны на системе $ZnO - Cz_2O_3 - Fe_2O_3$ /

В керамической промышленности широко применяются следующие красители: черный (BK-72) – $Cz_2O_3 - CoO - FeO$; коричневый (BK-95) – $Cz_2O_3 - ZnO - FeO$; темно-коричневый – железокислый пигмент – марганцевая руда (6-7%); черный – FeO (42,1 %) – CoO (31,6 %) – глина ВГО-1 (26,3 %).

Учитывая, необходимость снижения себестоимости глазурных покрытий, были разработаны ниобий – магнетитосодержащие глазури на основе нефритованных и полужиритованных составов, которые получали путем совместного помола всех компонентов в опытных шаровых мельницах до остатка на сите 10000 отв/см² – 0,03 %. Плотность глазури 1,45-1,55 г/см³.

Изделия обжигами в роликовой печи при максимальной температуре 1150-1160 °С в течении 4-6 часов и в туннельной печи при максимальной температуре 1150-1160 °С в течение 24-26 часов. Свойства глазурей, получены при длительном обжиге, представлены в таблице 2.

Ниобий – магнетитовый концентрат добавляли в полужиритованную глазурь в количестве от 0,25 до 20 %. В результате получены глазури широкой цветовой гаммы: от черного с интенсивным блеском до глазури цвета слоновой кости. При добавлении 20 % концентрата получено черные покрытие; 15 % – коричневое (шоколадное); 10-5 % – горчичное;

25-10 % – желтое; 1-0,5% – цвета слоновой кости. Все глазури характеризуются интенсивным блеском.

Ниобий – магнетитовый концентрат к нефритованной глазури добавляли в количестве 0,63-15 %. При введении в состав глазури 15-12,5 % концентрата получено серо-коричневое покрытие с матово-металлическим блеском; 10-7,5 % – коричневое покрытие с зеленоватым отливом; 5 % – покрытие горчичного цвета; 2,5 – 1,25 % – покрытие цвета слоновой кости.

Наибольший интерес представляет ниобий – магнетитовая глазурь I глубокого черного цвета на основе полужиритованной глазури. Это обусловлено дефицитом и дороговизной черных красителей, большим спросом на такие изделия на потребительском рынке, а также технологическими трудностями получения глубокого ровного черного цвета при высокотемпературном обжиге крупногабаритных изделий.

Физико-химические свойства глазурей зависят в основном от химического состава и режима и среды обжига глазурей. Нами был рассчитан химический состав некоторых опытных глазурей, представлен в таблице 3.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов

Наименование компонента	Содержание оксидов, %															
	п.п.п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ \ FeO	TiO ₂	CaO	MgO	BaO	ZnO	ZrO ₂ \ B ₂ O ₃	Своб кварц	K ₂ O	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	
Ниобий -магнетитовый концентрат	-	0,35	0,54	63,2/27,3	2,53	3,04	0,92	-	-	-	-	-	-	0,61	0,93	

Режим обжига и свойства разработанных ниобий-магнетитсодержащих глазурей

Шифр глазури	Температура обжига, °С	Время обжига, ч	Цвет	Блеск (визуально)
1	2	3	4	5
1	1160	26	черный	интенсивный
1	1160	6	«--- «	«--- «
2	1160	26	коричневый	«--- «
2	1160	6	«--- «	«--- «
3	1160	26	Горчичный	«--- «
3	1160	6	«--- «	«--- «
4	1160	26	Светло-желтый	интенсивный
4	1160	6	«--- «	«--- «
5	1160	26	Бледно-желтый	«--- «
5	1160	6	«--- «	«--- «
6	1160	26	Слоновая кость	«--- «
6	1160	6	«--- «	«--- «
7	1160	26	С кремовым отливом	«--- «
7	1160	6	«--- «	«--- «
8	1160	26	Коричнево-шоколадный	«--- «
8	1160	6	коричневый	«--- «
9	1160	26	Коричневый с красным отливом	«--- «
9	1160	6	Темный, болотно-горчичный	«--- «
10	1160	26	Горчичный	«--- «
10	1160	6	«--- «	«--- «
11	1160	26	Бледно желтый с зеленоватым отливом	«--- «
1с	1150	26 6	Черно – коричневый	Матово-металлический
2с	1150	26 6	Черно -коричневый	«--- «
3с	1150	26 6	Коричневый с зеленоватыми оттенками	«--- «
5с	1150	26;6	Горчичный	«--- «
6с	1150	26;6	Серо-желто-зеленый	«--- «
7с	1160	26;6	Коричневый	интенсивный
8с	1160	6	Горчичный	«--- «
9с	1160	6	Бледно-желтый с зеленоватым оттенком	«--- «
10с	1160	6	Слоновая кость	«--- «
11с	1160	6	Бледная слоновая кость	«--- «

В результате анализа химического состава ниобий – магнетитовых глазурей установлено, что полуфриттованная глазурь и полученная на ее основе с использованием ниобий – магнетитового концентрата черная глазурь I (табл. 3) существенно различаются по химическому составу. Ниобий – магнетитовая глазурь характеризуется меньшим содержанием SiO_2 и Al_2O_3 , высоким содержанием Fe_2O , FeO , TiO_2 , меньшим содержанием щелочных и щелочно – земельных оксидов. Присутствие в глазури оксиды Nb_2O_5 и P_2O_5 могут играть роль минерализаторов, интенсифицирующих фазовые превращения при обжиге глазури (табл. 3).

Большое значение для характеристики технологических свойств глазури представляют значения коэффициента термического расширения и ее температура плавления. На основе молярного химического состава по методу А. А. Аппена был рассчитан коэффициент термического расширения по формуле:

$$= \sum P_i X_i,$$

где P_i – молярное содержание оксидов, %

X_i – парциальное молярное расширение компонентов.

Плавкость глазури как функция вязкости поверхностной энергии на границах фаз, кристаллизационной способности, температуры начала кристаллизации и плотности расплава характеризует скорость размягчения стекла при различных температурах.

Температуру расплава глазури можно ориентировочно рассчитать (по числу плавкости) по следующей эмпирической формуле:

$$K = a_1 n_1 + a_2 n_2 + \dots + a_{ni} n_{ni} / b_1 m_1 + b_2 m_2 + \dots + b_{ni} m_{ni},$$

где $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{ni}$ – константы плавкости для соответствующих легкоплавких оксидов;

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_{ni}$ – содержание легкоплавких оксидов;

$b_1, b_2, b_3, \dots, b_{ni}$ – константы плавкости для соответствующих тугоплавких оксидов;

$m_1, m_2, m_3, \dots, m_{ni}$ – содержание тугоплавких оксидов.

По приведенным формулам были рассчитаны указанные свойства опытных глазурей (табл. 4).

Как следует из таблицы 4. при добавлении ниобий – магнетитового концентрата и увеличении его концентрации наблюдается рост коэффициента термического расширения, обусловленный особенностями химического состава.

В случае полуфриттованной глазури при добавлении 20 % концентрата наблюдается уменьшение температуры плавкости до 1037 °С (табл. 4).

При уменьшении добавки красителя наблюдается рост температуры плавкости.

При добавлении 1,5 % концентрата к нефриттованной глазури наблюдается резкое уменьшение температуры плавкости до 1170 °С

Таким образом, установлено, что природный пигмент системы Fe₂O₃ – FeO – TiO₂ с примесями Nb₂O₅ и P₂O₅ в виде ниобий – магнетитовый концентрат является эффективным красителем для получения глазурных покрытий широкой цветовой гаммы.

Таблица 3

Химический состав сырьевых компонентов

Наименование компонента	Содержание оксидов, %																
	Цвет	п.п.п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	BaO	ZnO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅
Полуфриттованная глазурь	Прозрачная бесцветная	5,94	58,62	8,52	0,32	-	-	8,68	0,33	5,91	3,69	-	4,46	1,41	2,12	-	-
Ниобий -магнетитовая глазурь I	черная	4,95	48,84	7,18	10,92	4,60	0,43	7,74	0,43	4,92	3,06	-	3,72	1,17	1,76	0,12	0,16
Ниобий -магнетитовая глазурь 2	коричневая	5,18	50,94	7,48	8,63	3,60	0,33	7,93	0,42	5,13	3,21	-	3,88	1,23	1,84	0,08	0,12
Ниобий -магнетитовая глазурь 4/5	Желтая	5,88	57,89	8,41	1,1	0,34	0,03	8,62	0,34	5,84	3,65	-	4,40	1,39	2,09	0,01	0,01
Нефриттованная глазурь	Белая глухая	8,13	54,49	9,72	0,24	-	-	7,82	0,33	4,58	4,51	6,37	-	2,46	1,35	-	-
Ниобий -магнетитовая глазурь 11 с	Слоновая кость	8,04	53,83	9,60	1,02	0,34	0,03	7,76	0,32	4,53	4,46	6,29	-	2,43	1,33	0,01	0,01

Таблица 4

Свойства опытных глазурей

Наименование глазури	Цвет	Коэффициент термического расширения Λ*10 ⁻⁷	Коэффициент плавкости	Температура плавкости, С	Блеск, %
1	2	3	4	5	6
Полуфритованная глазурь	Прозрачная бесцветная	54,39	0,46	1054	75
Ниобий -магнетитовая глазурь I	черная	67,40	0,48	1037	75
Ниобий -магнетитовая глазурь 2	коричневая	61,88	0,43	1079	75
Ниобий -магнетитовая глазурь 4/5	Желтая	57,32	0,25	1250	75
Нефритованная глазурь	Белая глухая	57,14	0,20	1300	65
Ниобий -магнетитовая глазурь 11 с	Слоновая кость	63,81	0,33	1170	65

Выводы:

1. В результате проведенной работы установлена возможность использования природного пигмента шпинельного типа Fe₂O₃ – FeO – TiO₂ с примесями Nb₂O₅ и P₂O₅ в виде ниобий – магнетитового концентрата в качестве красителя для получения цветных глазурных покрытий широкой цветовой гаммы при полной замене дефицитных и дорогостоящих красителей.

2. Также установлена возможность получения ниобий – магнетитсодержащих глазурных покрытий черного, коричневого, горчичного, желтого цвета и цвета слоновой кости.

3. Разработаны составы полуфриттованных и нефриттованных глазурных покрытий с использованием ниобий – магнетитового концентрата в качестве красителя.

Литература:

1. И. В.Огородник «Физико-химические основы синтеза керамических пигментов» //Будівельні матеріали, виробництва санітарна техніка»2004 р. – вип. 19 с.27-30/
2. Ю.Г. Шнайберг «Стекловидные покрытия для керамики» – 199 с. Стройиздат 1978 г. Ленинградское отделение.
3. А.А. Крупа, В.С. Городов «Химическая технология керамических материалов» – 398 с. Киев «Вища школа», 1190 г.
4. И. И. Мороз, М.С. Комская, Л.Л. Олейникова «Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности» – 349 с. Изд-во «Легкая индустрия», 1980г.
5. В. К. Канаев «Новая технология строительной керамики», – 263 с. М., «Стройиздат», 1190 г.
6. Ю. Г. Шнайберг, Э.Ю. Тюрк «Стекловидные покрытия для керамики» – 191 с., Л., «Стройиздат», Ленинградское отделение. 1989 г.