

УДК 666.295

Щукіна Л. П., Рищенко М. І., Дайнеко К. Б., Кабацька Г. О.
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
(вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна; e-mail: Milinvest@meta.ua)

БЕЗПІГМЕНТНЕ ЗАБАРВЛЕННЯ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ З ОТРИМАННЯМ ЯСКРАВІХ КОЛЬОРІВ

Показана можливість безпігментного забарвлення керамічних матеріалів у поверхневому шарі модифікуючою суспензією, яка складається з оксиду цинку і розчину неорганічних солей. Досліджений механізм кольороутворення, який полягає в синтезі цинкової шпінелі на поверхні виробів під час випалу, в решітку якої при ізоморфному заміщенні Zn^{2+} входять хромофорні катіони солей Co^{2+} і Mn^{2+} . Отримані лицьові керамічні матеріали яскравих зеленого і жовтого кольорів.

Ключові слова: безпігментне забарвлення, модифікуюча кольороутворююча суспензія, випал, цинкова шпінель, хромофорні катіони.

Вступ. У сучасному будівництві використовується широкий спектр оздоблювальних матеріалів, серед яких важливе місце займають вироби архітектурно-будівельної кераміки у вигляді лицьової цегли, плиток різних форматів і фактур поверхні, елементів панно, настінної пластики тощо. Завдяки використанню таких матеріалів створюються широкі можливості оформлення оригінальних і довговічних фасадів будівель в різних архітектурних стилях, а також внутрішніх дизайнерських інтер'єрів, що потребує розширення кольорової палітри виробів, в тому числі за рахунок яскравих акцентних кольорів.

Традиційні технології отримання кольорової архітектурно-будівельної кераміки полягають в об'ємному забарвленні керамічних мас та використанні покриттів різних типів. При об'ємному забарвленні у полімінеральні глини, які є основною сировиною для виробництва архітектурно-будівельної кераміки і після випалу мають природний червоний колір, вводять різні природні, синтетичні або техногенні кольороутворюючі добавки. Наприклад, для отримання коричневого кольору використовують оксид мангану або природний піролюзит [1]. Світлі тони керамічних матеріалів отримують з додаванням до глини освітлювачів природних або техногенних карбонатів кальцію. За цим способом на основі червонопалених глин отримують темні і світлі кольори кераміки [2-3].

При поверхневому забарвленні будівельної кераміки відбувається нанесення

кольорового шару ангобу або поливи на поверхню висушеного напівфабрикату з подальшим випалом за температурами 950-1000°C [4-7]. Недоліком ангобованих або полив'яних виробів є те, що через крихкість покриття їх слід застосовувати там, де відсутній значний механічний вплив. Наприклад, лицьова керамічна цегла з такими покриттями добре підходить для викладання різних мозаїчних панно, але погано переносить укладання в стіні.

Альтернативним і менш витратним способом зміни вихідного кольору керамічних виробів на основі червонопалених глин є спосіб поверхневого забарвлення водорозчинними солями. В роботі авторів [8] наводяться результати досліджень по забарвленню керамічних мас різними неорганічними солями полівалентних металів. Колір керамічного матеріалу визначається металом солі, тип солі (нітрати, хлориди, сульфати) має значення лише з точки зору її розчинності у воді. Солі, які мають більшу розчинність у воді, дають і більш насичений колір за рахунок більшого вмісту у розчині катіонів хромофору. Найбільш активними хромофорами, які надають матеріалам насичених і прогнозованих кольорів, є катіони Cr, Co, Fe і Mn. Розглянутий спосіб легко адаптується до виробництва, оскільки потребує встановлення мінімуму додаткового обладнання (лише для нанесення на напівфабрикат сольового розчину).

Перспективним напрямком отримання забарвленої кераміки є нанотехнології [9-10], які до того ж підвищують функ-

ціональні можливості виробів, але їх використання обмежується високою собівартістю виробництва. Існують також відомості щодо застосування технології роботизованого розпилення хромофорного покриття безпосередньо на фасад будівлі [11], що суттєво знижує інтенсивність людської праці, проте в нашій країні такий метод не знайшов поширення через необхідність додаткового високовартісного обладнання.

Усі розглянуті вище способи отримання кольорових керамічних матеріалів з усіма їх недоліками й перевагами можуть бути використані в промисловості. Вибір способу забарвлення залежить від економічних можливостей підприємств і визначається співвідношенням факторів якості та собівартості.

Мета роботи. Метою даної роботи є дослідження можливості отримання керамічних матеріалів яскравих хроматичних кольорів безпігментним способом шляхом модифікування поверхні під час випалу за рахунок синтезу заданих хромофорних фаз.

Матеріали і методи досліджень. Робоча гіпотеза дослідження полягала в тому, що пігменти яскравих кольорів можуть бути синтезовані в процесі випалу матеріалів за участі хромофорного катіону з солі та Al_2O_3 – одного з основних породоутворюючих оксидів глини. Як кристалічну структуру, що є основою для утворення пігментів, обрано цинкову шпінель $ZnO \cdot Al_2O_3$ (ганіт).

Для оцінки імовірності утворення ганітової фази та інших кристалічних фаз проведено термодинамічний аналіз стехіометричних реакцій їх утворення. Розрахунок енергії Гіббса наведених нижче реакцій здійснювався за рівнянням Гіббса-Гельмгольца $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T$ згідно з методикою авторів [12] з використанням термодинамічних констант, запозичених в роботах [11, 13].

Дослідження проводили з використанням напівкислої червонопаленої глини родовища «Червона Гора» (м. Бахмут), яка за своїми технологічними властивостями може бути використана в технології будівельної кераміки. Глина характеризується таким хімічним складом (мас. %): SiO_2 – 61,3;

Al_2O_3 – 17,8; Fe_2O_3 – 6,3; CaO – 3,5; MgO – 2,2; Na_2O – 0,3; K_2O – 1,8; в.п.п – 6,8. Як фазоутворюючий компонент для синтезу ганіту використовували технічний оксид цинку ZnO (цинкіт).

Для синтезу ганіту $ZnO \cdot Al_2O_3$ необхідні оксиди ZnO та Al_2O_3 . Кількість ZnO розраховували, виходячи з вмісту Al_2O_3 в зразках та масових стехіометричних коефіцієнтів для цієї фази ($ZnO : Al_2O_3 = 0,8 : 1$). Для експерименту залучено дві солі – $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і $MnSO_4$. Визначену кількість ZnO додавали до концентрованих розчинів кобальтової і манганової солі і таким чином отримували модифікуючу кольороутворюючу суспензію вологістю 70–80 %.

Приготування керамічних зразків здійснювали за пластичною технологією, наближеною до технології виготовлення будівельної кераміки. Кольороутворюючі суспензії наносили на сухі зразки методом поливу, для кращого зчеплення покриття зі зразком вони попередньо нагрівалися в сушильній шафі до температури 70 °С. Зразки проходили термічну обробку в муфельній печі за температури 950 °С в окислювальному середовищі.

Для визначення фазового складу забарвлених керамічних матеріалів проведено рентгенофазові дослідження поверхні зразків із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М з CuK_{α} - випромінюванням та нікелевим фільтром при стандартних умовах його роботи.

Результати дослідження. За даними авторів [14] кристалічні структури шпінельного типу характеризуються гарною іонною ємністю, розвинутим ізоморфізмом катіонів і можливістю утворення стійких до дії температур твердих розчинів (шпінелідів) різних кольорів. В даному випадку при використанні солей двовалентних металів утворення пігментів може відбуватися за механізмом ізоморфного заміщення Zn^{2+} зі шпінелі на Me^{2+} із солі. Основною умовою для перебігання такого процесу є близькість іонних радіусів основного і заміщуючого катіонів. В табл. 1 наведені дані щодо розміру окремих катіонів, які свідчать про

те, що всі вони можуть брати участь в процесі ізоморфного заміщення завдяки майже ідентичним з Zn^{2+} іонним радіусам.

Таблиця 1 – Іонні радіуси обмінних катіонів

Катіон	Іонний радіус, нм (за Дітцелем)
Zn^{2+}	0,083
Co^{2+}	0,082
Mn^{2+}	0,090
Fe^{2+}	0,083

Виходячи із загальної формули шпінелей $RO \cdot R_2O_3$, в матеріалах можливо утворення ганітової фази й інших хромофорних фаз шпінельного типу (алюмінатів і феритів). Для оцінки імовірності утворення хромофорних фаз проведено термодинамічний аналіз стехіометричних реакцій їх утворення. При цьому, враховуючи можливе утворення й іншої цинквмісної фази – вілеміту ($2ZnO \cdot SiO_2$) – за рахунок введеного оксиду цинку і значної кількості оксиду силіцію в глині, проведено термодинамічний аналіз і реакції утворення вілеміту.

Нижче наведені реакції, для яких проводився термодинамічний аналіз:



У графічному вигляді температурна залежність енергії Гіббса реакцій наведена на рис. 1.

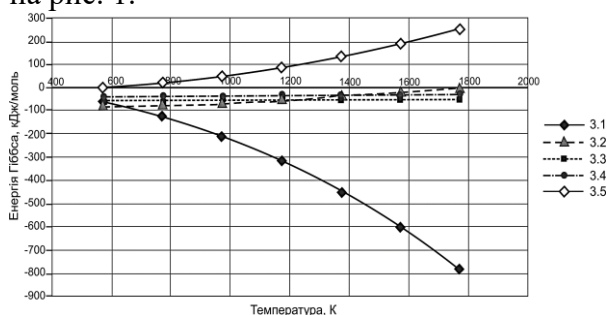


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса реакцій від температури

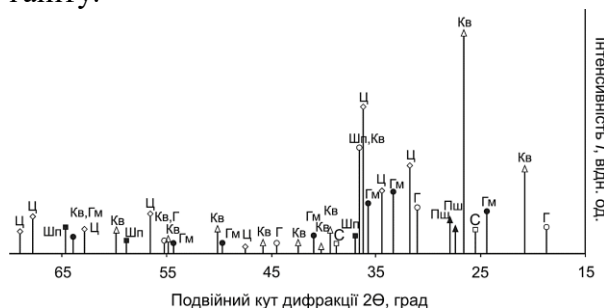
З наведеного рисунку видно, що найбільшою імовірністю і переважністю утворення в усьому розглянутому інтервалі температур характеризується саме ганітова фаза. Термодинамічна імовірність утворення вілеміту існує, але з підвищенням температури вона зменшується. Щодо інших фаз шпінельного типу слід зазначити, що синтез алюмінатів цілком імовірний. Порівнюючи значення енергії Гіббса реакцій утворення алюмінатів, можна заключити, що більшою імовірністю синтезу характеризується герциніт ніж алюмінат кобальту. Важливо зазначити, що серед усіх розглянутих взаємодій тільки реакції синтезу ганіту характеризуються зменшенням значень ΔG_T по мірі зростання температури. Це вказує на переважність його утворення у порівнянні з іншими фазами та його термічну стабільність.

В результаті проведення експерименту після випалу отримані керамічні матеріали двох різних яскравих кольорів – зеленого (з використанням модифікуючої суспензії на основі розчину нітрату кобальту) і жовтого (на основі сульфату мангану). Для обґрунтування імовірного механізму отримання кольорів поверхні залучали рентгенофазовий аналіз (РФА). Результати РФА у вигляді штрих-рентгенограм наведені на рис. 2, з якого видно, що основними фазами зразків є кварц, польові шпати у вигляді мікрокліну або альбіту, сульфат кальцію і гематит.

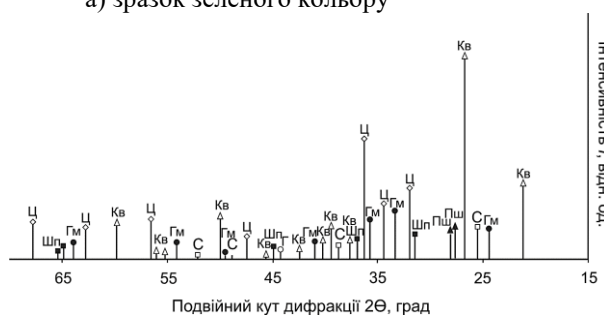
При аналізі рентгенограм встановлені новоутворення, що можна визначити як хромофорні фази. Для зразка зеленого кольору (рис. 2 (а)), окрім основних кристалічних фаз (кварцу, гематиту, сульфату кальцію і польових шпатів), ідентифіковані такі новоутворення, як герциніт $FeAl_2O_4$ і шпінелід з рентгенівськими рефlekсами, які за міжплощинними відстанями близькі до цинкової шпінелі (ганіту). Утворення цієї фази підтверджується результатами термодинамічного аналізу, який показав найбільшу термодинамічну вірогідність утворення саме ганіту.

Як можна побачити з рентгенограми зразка жовтого кольору (рис. 2 (б)), на його поверхні у складі кольорового шару, окрім

основних фаз, присутні шпінелід, цинкіт і герциніт. Значно менша кількість рентгєнівських рефлексів герциніту і більша – шпінеліду свідчить про те, що ZnO повніше прореагував з Al₂O₃, що вказує на додаткову мінералізуючу роль Mn²⁺ при синтезі ганіту.



а) зразок зеленого кольору



б) зразок жовтого кольору

Кв – кварц; Пш – польовий шпат (мікроклін, альбіт); С – сульфат кальцію; Гм – гематит; Г – герциніт; Шп – шпінелід; Ц – цинкіт

Рис. 2. Штрих-рентгєнограми поверхні забарвлєних керамічних зразків

Єдиний рефлекс герциніту, який зазвичай надає керамічним матеріалам темних (майже чорних) кольорів, свідчить про його дуже малу кількість у зразках, що й сприяє отриманню світлозабарвленої поверхні.

Обговорення результатів. Отже, найбільш імовірний механізм отримання зеленого кольору поверхні полягає в утворенні ганіту, до решітки якого міг увійти Co²⁺ з дуже близьким до Zn²⁺ іонним радіусом (див. табл. 1). Присутність у зразку цинкіту свідчить про те, що певна його кількість не брала участі в синтезі ганіту, що в подальшому дасть змоги зменшити вміст цього компонента в модифікуючій суспензії. Такий самий механізм утворення хромофорної фази (ізоморфне заміщення Zn²⁺ в решітці ганіту на Mn²⁺ із солі) можна вважати і при формуванні жовтого кольору.

При використанні прийому безпигментного забарвлення поверхні керамічних матеріалів встановлено, що із застосуванням модифікуючої кольороутворюючої суспензії на основі ZnO і Co(NO₃)₂·6H₂O або MnSO₄ можна отримувати архітектурно-будівельну кераміку яскравих кольорів за температури випалу 950 °С.

Висновки. Проведені дослідження свідчать про те, що хромофорний ефект забезпечується синтезом в поверхневому шарі матеріалів в процесі випалу цинкової шпінелі, до решітки якої замість Zn²⁺ входять Co²⁺ і Mn²⁺, утворені при розкладі солі, з формуванням відповідно зеленого і жовтого кольорів.

Означений спосіб отримання забарвлєних з поверхні керамічних матеріалів характеризується низькою матеріалоемністю, відтворюваністю кольору і може бути застосований у виробництві будівельної кераміки, яку використовують для створення яскравих кольорових композицій в архітектурно-будівельному і ландшафтному дизайні.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Methods of dyeing ceramic brick [Text] / I. V. Pishch, G. N. Maslennikova, N. A. Gvozdeva [et al.] // Glass and Ceramics. – 2007. – Vol. 64. – Issue 7–8. – P. 270–273.
2. Зубехин А. П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента / Зубехин А. П., Яценко Н. Д. Голованова С.П.– М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2014. – 152с.
3. Nestertsov A. I. Lightening of red-burning clays in the production of ceramic materials [Text] / A. I. Nestertsov // Glass and Ceramics, 2009. – Vol. 66:253. – P. 20–21.
4. Харьбина Ю. В. Разработка составов декоративных покрытий для лицевых керамических изделий [Текст] / Ю. В. Харьбина, О. Я. Питак, И. В. Питак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 6. – С. 56–58.
5. Klevakin V. A. Particularities of tinting glazes, using cobalt oxides, for building ceramic [Text] / V. A. Klevakin, V. A. Deryabin, E. V. Klevakina // Glass and Ceramics. – 2009. – Volume 66, Issue 5–6. – P. 221–222.
6. Engobes for ceramic brick [Text] / N. D. Yatsenko E. O. Rat'kova // Glass and Ceramics. – 2009. – Volume 66, Issue 3–4. – P. 93–94.
7. Pozhidaev D.A. Obtaining the Zeolite glaze on ceramic products [Text] / D.A. Pozhidaev, V.T. Gulyaev, L.I. Maksimov // «International Journal

- of Applied Engineering Research». – 2016. – Vol. 11. – Issue 20. – P. 10252–10256.
8. Щукіна Л. П. Кольорова архітектурно-художня і фасадна кераміка на основі червоновипалювальних глин [Текст] / Л. П. Щукіна, Є. В. Колесник, В. В. Цовма [та ін.] // Кераміка: наука і життя. – 2012. – № # 3 (17). – С. 30–36.
 9. Нанотехнологии в керамике [Электронный ресурс] / ВРБТ Порцекс – технології виробництва кераміки. Научно-исследовательский Центр Технологии Керамики (НИЦ ТК). – Режим доступа: www/ URL: <http://www.porceks.com.ua/page12> – 08.08.2017 г. – Загл. с экрана.
 10. Салахов А.М. Нанотехнология – гарантия заданных свойств керамических материалов [Текст] / А.М. Салахов, А.Н. Ливада, Р.А. Салахова // Строительные материалы. – 2008. – №4. – с. 27-29.
 11. Yixuan Hou and Jingrong Wu. A research on Exterior Wall Coating Based on Environmental Protection and Automatic Spraying Technology [Text]: МАТЕС Web Conf., International Symposium on Materials Application and Engineering (SMAE 2016), 29 July 2016. – Volume 67. – 4 p.
 12. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
 13. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. у 2 ч.: Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурс- та енергозбереження в технології ТНСМ / [Федоренко О. Ю., Пітак Я. М., Рищенко М. І. та ін.]; за ред. М.І. Рищенко. – Х.: Вид-во Підручник НТУ «ХП», 2015. – 336 с.
 14. Масленникова Г. Н. Керамические пигменты / Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ. – М.: Стройматериалы, 2009. – 223 с.

Shchukina L. P., Ryshchenko M. I., Daineko K. B., Kabats'ka H. O. NON-PIGMENT STAINING OF ARCHITECTURAL AND CONSTRUCTION CERAMICS WITH BRIGHT COLORS

The possibility of non-pigment staining of ceramic materials in the surface layer by a modifying suspension consisting of zinc oxide and a solution of inorganic salts is shown. The mechanism of color formation, which consists in the synthesis on the surface of articles during their burning of zinc spinel, is carried out. In the crystal structure of spinel, the zinc cation is isomorphically replaced by cations of cobalt or manganese. Ceramic materials of bright green and yellow colors were obtained.

Key words: non-pigment staining, modifying colour-forming suspension, burning, zinc spinel, chromophore cations.

Щукіна Л. П., Рыщенко М. И., Дайнеко Е. Б., Кабацкая А. О. БЕСПИГМЕНТНОЕ ОКРАШИВАНИЕ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЯРКИХ ЦВЕТОВ

Показана возможность беспи́гментного окрашивания керамических материалов в поверхностном слое модифицирующей суспензией, состоящей из оксида цинка и раствора неорганических солей. Исследован механизм цветообразования, заключающийся в синтезе цинковой шпинели на поверхности изделий при их обжиге, в решетку которой при изоморфном замещении Zn^{2+} входят хромофорные катионы солей Co^{2+} или Mn^{2+} . Получены лицевые керамические материалы яркого зеленого и желтого цветов.

Ключевые слова: беспи́гментное окрашивание, модифицирующая цветообразующая суспензия, обжиг, цинковая шпинель, хромофорные катионы.