НОВИ ПЕТРУРГИЧНИ МАТЕРИАЛИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЖЪЛТИ ПАВЕТА И ХУДОЖЕСТВЕНО-ДЕКОРАТИВНИ ПРОИЗВЕДЕНИЯ

Любен Лаков^{1*}, Мариета Гачева¹, Камелия Янкова²,
Станчо Йорданов¹, Божидар Живов¹, Стефан Рафаилов¹
и Красимира Тончева¹

¹ *Институт по металознание, съоръжения и технологии
с Център по хидро- и аеродинамика „Акад. Ангел Балеvски“,
Българска академия на науките,
бул. Шипченски проход № 67, 1574 София, България,
e-mails: mvgaceva@abv.bg; stanchol4@abv.bg; b_jiv@abv.bg;
stefanraf@mail.bg; krasiton4@abv.bg*

² *Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София,
Студентски град, ул. „проф. Боян Каменов“, София 1700, България,
e-mail: k.y.marinova@abv.bg*

Резюме. На база седиментни и метаморфни скали са разработени състави на цветни петругични материали с подходяща якост и атмосферна устойчивост, характеризиращи се със структура на естествени скали. Установена е зависимостта на цвета от вида и количеството на приложените оцветители. Получените продукти са приложими за изготвяне на цветни петругични изделия за изграждане на архитектурни обекти и художествено-декоративни произведения.

Ключови думи: високотемпературен синтез, петругични материали.

1. УВОД

Известни са разработки, свързани със състави, свойства и технология за производство на така наречените „жълти павета“ [1–5], получени на база мергелни глини и модификатори. Изготвени са прототипи на павета с еквивалентен цвят с еталони от оригиналната историческа улична настилка. Приложената термична обработка е осъществена при специално разработен температурен режим с максимална температура на изпичане

* Corresponding author.

DOI: 10.7546/EngSci.LV.18.02.04

от $1100 \pm 5^\circ\text{C}$. Характеристиките на получените образци са съобразени с изискванията, съществуващи към такъв тип керамични настилки.

Недостатък на тези състави, включващи този тип седиментни скали, е, че освен жълти и червени с различни нюансови характеристики не е възможно да се получи палитра от други цветни образци. Една от възможностите е провеждане на кинетика на избелване на повърхностите на жълтите образци и получаване на бели изделия за приложение, като напречна и надлъжна пътна маркировка на участъци, изградени от жълти павеа.

Целта на разработката е да се създадат състави на палитра цветни петрургични изделия, включително и бели, със структура на естествени скали и с подходяща якост и атмосферна устойчивост. Разработката се отнася до образци от цветни петрургични състави, получени на база седиментни и метаморфни скали. Материалите са със структура на естествени скали и ще намерят приложение за изработване на цветни петрургични материали за архитектурни и скулптурни елементи, художествено-декоративни и монументални изделия, като мозайки, пана, пластични образци, както и палитра от цветни павеа.

Получените при лабораторни и полупромишлени условия експериментални резултати предоставят възможност за разработване на подробен технологичен регламент, адаптиран към производствените възможности на конкретни предприятия в страната. Разработената технология за изготвяне на петрургични изделия се базира на класически методи, използвани в силикатната промишленост със съществуващо стандартно оборудване.

2. ИЗПОЛЗВАНО ОБОРУДВАНЕ

Експерименталните образци са получени чрез използване на следното лабораторно оборудване: Везна Sartorius A210 P-0 D1 (Германия), лабораторна порцеланова мелница с обем 5 литра и уралитови мливни тела, комплект стандартни лабораторни сита, преса Alfred J. Amsles & Co (UK). Термичната обработка на експерименталните образци е проведена в програмируема пещ, снабдена с програматор за задаване на скоростта на повишаване и понижаване на температурата и времето на изотермична задръжка.

Извършеният рентгенодифракционен анализ на изследваните образци е осъществен с помощта на автоматичен прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance с Cu K лъчение и регистрация от твърдотелен детек-

тор CynxEye. Количественият анализ е проведен по метода на Ритвелд с програмата Топаз 4.2 с точност на определяне $\pm 1\%$ [4].

Необходимите химични анализи на различните фази са проведени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 6010 Plus/LA&EDS System в Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“, София. Извършен е мокър химичен анализ в химичната лаборатория на СУ „Св. Кл. Охридски“.

Определянето на цвета на образците е направено по системата Munsell [6]. Записването на цвета, определен по номенклатурата на Munsells Soil Color Charts, се означава с нюанс (hue), стойност (value), цвят (chroma) (Кулев, 2012). Определянето на цвета по картата на Munsells Soil Color се извършва, като изпитваният образец се постави директно зад отвора, разделящ най-близките цветни определители в картата.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Разработени са основни състави със следните компоненти в тегловни проценти: промит каолин от 40 до 50 тег.%, прах от битови стъклени отпадъци със специфична повърхност $5500\text{--}6000\text{ cm}^2/\text{g}$, мрамор от с. Устрем, Тополовградско, Р. България, предварително накален при 900°C и смлян на прах в количество от 45 до 55 тегл.%, цинков оксид 1–2 тегл.%, който се характеризира с това, че към този основен състав са прибавени свръх 100% следните оцветяващи компоненти поединично или в комбинация: кобалтов оксид, димеден оксид, метална мед, калаен диоксид, манганов диоксид, титанов диоксид, никелов оксид, калаен дихлорид, дихромен триоксид, кадмиев сулфид, кадмиев оксид, селен, графит и други.

Използваните оцветители са типични и широко употребявани за керамика и стъкло, отразени в книгата на Е. Герасимов „Технология на керамиката“ 1977 г., стр. 252–257 [7] и в книгата на Ст. Гуцов „Технология на стъклото“ от 1964 г., стр. 201–210 [8]. По отношение на високотемпературния синтез на петрургичните материали, те не са прилагани и, в този смисъл, приложението им представлява ново принципно творческо решение, т.е. получаването на цветни петрургични изделия на база седиментна скала, каолин и метаморфна скала – тополовградски доломитов мрамор, както и споменатите единично или в комбинация оцветители. Този процес е свързан с появата на нови неочаквани ефекти в резултат на d-преходи по отношение както на оцветяването, така и на количеството на внесения оцветител в избраната базична система. Влиянието на изоморфното заместване в кристалната структура на синтезиращия се диоксид и получа-

ването на смесени кристали са свързани с нови по-високи физикохимични показатели, което ще бъде докладвано.

Тъй като базичната система е свързана със синтез на бял петрургичен материал, то включването на оцветителите към тази система е съпроводено с взаимодействието между изходния състав и допълнителните оцветяващи компоненти, а именно изоморфно заместване на йоните на оцветителите в решетката на получавания диопсидов минерален състав.

Технологично (без това да е обект на настоящата статия) процесът на получаване на цветните петрургични изделия е свързан със създаване на шихтови състави, към които след добавяне на 20–30 тегл.% вода компонентите се смесват и с добавяне към сместа на 0,1% водно стъкло и 0,1% NaCO_3 се получава водна дисперсна колоидна система. Последните отлежават 10–12 дни, след което се обезводняват чрез филтър преса и от получената пластична маса се формоват изделия, които при специален режим за всеки конкретен случай се подлагат на високотемпературен синтез при $T = 1220 - 1250^\circ\text{C}$.

В *таблица 1* са дадени видът и количеството на оцветителите, прибавени върху 100% към базовия състав, както и макроскопско наблюдаваният цвят на получения след високотемпературен синтез петрургичен материал.

Известни са оцветители за керамика, произвеждани от различни фирми, но съставите им са търговска тайна. В разработката са използвани чисти оксиди и е установена зависимостта на цвета от количеството и вида на оцветителя.

Физикохимичните и механичните показатели на палитра от цветни петрургични образци са:

- киселинна устойчивост спрямо к. H_2SO_4 – $99.0 \div 99.6\%$;
- киселинна устойчивост спрямо 20% HCl – $93.0 \div 98.4\%$;
- алкалоустойчивост спрямо 35% NaOH – $90.0 \div 95.4\%$;
- якост на натиск – $6000 \div 6500 \text{ kg/cm}^2$;
- якост на огъване – $750 \div 800 \text{ kg/cm}^2$;
- плътност – $3.1 \div 3.3 \text{ g/cm}^3$;
- водопоглещаемост – $0.12 \div 0.10\%$.

Образците, получени по високотемпературен течнофазов синтез, се характеризират с наличие на диопсид и анортит, които са установени при изготвените прототипи на „жълти павета“, но с преобладаващо съдържание на диопсид (при новите петрургични материали).

На изготвените цветни петрургични образци (*табл. 2*) е извършено определяне на цвета (*табл. 3*) по системата на Munsell.

ТАБЛИЦА 1. Вид и количество на използваните оцветители при получените петрургични материали
 TABLE 1. Type and quantity of the colorants used in the obtained petrurgical materials

№	Вид и количество на оцветителя, тегл. %
1	Кобалтов оксид – 1,5
2	Кобалтов оксид – 1,2
3	Кобалтов оксид – 0,9
4	Двумеден оксид – 4, Метална мед на прах – 2,5, Калаен диоксид – 2,7
5	Метална мед на прах – 12; калаен диоксид – 8
6	Манганов диоксид – 10
7	Манганов диоксид – 20
8	Титанов диоксид – 1,2; Двужелезен три оксид – 1,2
9	Манганов диоксид – 6,5; Метален селен на прах – 0,15; Димеден оксид – 0,7
10	Никелов оксид – 1, графит 2
11	Метална мед на прах – 6,0; Калаен дихлорид – 3,5
12	Графит – 1,6
13	Селен на прах – 0,9; Цинков оксид – 8,0
14	Селен на прах – 0,7;
15	Дихромен триоксид – 2,0
16	Дихромен триоксид – 5,0; Кобалтов оксид – 1,0
17	Дихромен триоксид – 10; Кобалтов оксид – 0,6
18	Кобалтов оксид – 2,0, Двухромен триоксид – 1
19	Кадмиев сулфид – 2,0; Селен на прах – 1,0; Кадмиев оксид – 1,0
20	Дихромен триоксид – 2,6, Кадмиев окис – 1
21	Дихромен триоксид – 0,8
22	Кадмиев сулфид – 2, Селен на прах – 1, Кадмиев оксид – 1
23	Калаен оксид – 2, Графит – 0,5
24	Дижелезен триоксид – 3, Манганов оксид – 1
25	Селенов диоксид – 3, Двуванадиев пентаоксид – 2

ТАБЛИЦА 2. Цветна палитра на петрургични материали
TABLE 2. Colour palette of petrurgical materials

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>

ТАБЛИЦА 3. Цветни характеристики на получените петрургични образци
TABLE 3. Colorful characteristics of the obtained petrurgical specimens

№	Нюанс (hue) Стойност (value) Цвят (chroma)
1	10R 8/2 розово-бял (?)**
2	10R 8/3 розово-бял (?)**
3	(?)*
4	10R 3/3 тъмночервен
5	10R 3/4 тъмночервен
6	2.5YR 5/1 червеникавосив
7	10YR 4/2 тъмно сиво-кафяв
8	5YR 4/3 червеникавокафяв
9	5YR 2.5/2 тъмно червеникавокафяв
10	5Y 2,5/1 черен
11	5Y 8/1 бял
12	5Y 7/1 светлосив
13	5Y 7/1 светлосив
14	5Y 6/1 сив
15	5Y 5/1 сив
16	Участък 1 – 5Y 6/4 бледомаслинов Участък 2 – 2,5Y 3/3 светло жълтеникавокафяв
17	5Y 6/2 светло маслиненосив
18	GLEЙ 1 4/1 тъмно зеленикавосив
19	GLEЙ 1 3/1 много тъмно зеленикавосив
20	GLEЙ 1 3/1 много тъмно зеленикавосив
21	GLEЙ 1 7/1 светло зеленикавосив
22	Участък 1 – (?)* Участък 2 – 10R 5/1 червеникавосив
23	10R 7/1 светлосив
24	10R 4/2 слабочервен
25	(?)*

Забележка

(?)* – Проба или участък от проба, за която липсва подходящ определител от таблицата;

(?)** – Цветът на пробата е приблизително еднакъв с този на определителя от таблицата.

Remark

(?)* – Sample or portion of a sample for which missing a suitable identifier in the table;

(?)** – The colour of the sample is approximately the same as that of the table identifier.

Получените материали притежават високи киселинна и алкалоустойчивост, якост на натиск и огъване и ниска водопопиваемост.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена е палитра цветни петрургични продукти на база седиментни и метаморфни скали, като каолин, тополовградски доломитов мрамор и оцветители, приложени самостоятелно или в комбинации помежду си. Изготвените продукти притежават структура на естествени скални материали.

Въвеждането на оцветители в изследваната система е съпроводено с взаимодействието между изходните състави и използваните оцветяващи компоненти и протичане на изоморфно заместване на йоните на оцветителите в решетката на синтезирания диопсид. Протичащото изоморфно заместване в кристалната структура на получения диопсид и формирането на смесени кристали повишават физикохимичните показатели на крайните образци. Разработените състави са приложими за производство на цветни петрургични продукти за оформяне на архитектурни обекти, художествено-декоративни изделия и цветни паважи.

На база седиментни скални суровини чрез различни технологични подходи са получени прототипи с еквивалентен цвят и идентични размери с еталони от автентична паважна настилка. При прототипите е установено образуването на кристалните фази $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, констатирани и при еталоните. Изготвените прототипи се отличават с по-високи комплексни експлоатационни показатели от предоставените за съпоставка образци. Получените прототипи биха могли да намерят употреба при подмяната на амортизирана стара настилка, като се съхрани оригиналният облик на улиците. Поради добрите си естетически характеристики, изделията са широко приложими при изпълнение и на други градоустройствени обекти.

REFERENCES

- [1] P. Conev, L. Lakov and V. Vasilev, Patent Application No. 112274/1304.2016, Petrurgical material (in Bulgarian).
- [2] M. Kandeва, L. Lakov, P. Conev, V. Vasilev and Kr. Toncheva, Tribological research of new bul garian “yellow pavement”, in: Scientific Proceedings of “NDT days 2017”, Year XXIV, June 2016, 2016, 1 (187), pp. 235–240 (in Bulgarian).

- [3] L. Lakov, N. Stoimenov, P. Conev, V. Vasilev, B. Jivov and Kr. Toncheva, Physic and chemical, mechanical properties and tomographic analysis of the new “yellow brick” from petrurgic material, in: Proceedings of the International Conference on Civil Engineering Design and Construction (Science and Practice), DCB 2016, 15–17 September 2016, Varna, Bulgaria, pp. 115–120 (in Bulgarian).
- [4] L. Lakov, 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).
- [5] Sv. Encheva, P. Petrov, D. Yanakieva, L. Lakov and K. Yankova, Why are the yellow bricks yellow? in: Proceedings of National Conf. of Bulg. Geol. Soc. “Geosciences 2016”, Sofia, BGS, 2016, pp. 25–26.
- [6] I. Kulev, Archeometry, University Edition, “St. Kliment Ohridski”, Sofia (2012) (in Bulgarian).
- [7] E. Gerasimov and S. Bachvarov, Technology of ceramic products, State Publishing House “Technika” (1977) (in Bulgarian).
- [8] S. Gutzov, Glass technology, State Publishing House “Technika” (1964) (in Bulgarian).

NEW PETRURGICAL MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF YELLOW BRICKS AND ARTISTIC-DECORATIVE ITEMS

LYUBEN LAKOV¹, MARIETA GACHEVA¹, KAMELIA YANKOVA²,
STANCHO YORDANOV¹, BOJIDAR JIVOV¹, STEFAN RAFAILOV¹
AND KRASIMIRA TONCHEVA¹

¹*Institute of Metal Science, Equipment and Technologies
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. Angel Balevski”,
Bulgarian Academy of Sciences,
67, Shipchenski Prohod Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria,
e-mails: mvgaceva@abv.bg; stanchol4@abv.bg; b_jiv@abv.bg;
stefanraf@mail.bg; krasiton4@abv.bg*

²*University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski” – Sofia,
Student’s Town, Prof. Boyan Kamenov St., 1700 Sofia, Bulgaria,
e-mail: k.y.marinova@abv.bg*

Abstract. On the basis of sedimentary and metamorphic rocks, compositions of coloured petrurgical materials of suitable

strength and atmospheric stability, characterized by the structure of natural rocks, have been developed. The colour dependence of the type and quantity of the applied colorants is established. The resulting products are applicable for the production of coloured petrurgical articles for the construction of architectural objects and artistic-decorative items.

Keywords: high-temperature synthesis, petrurgical materials.

Received April 26, 2018