

УДК 666.3.017, 666.3.019

Курочка Павел Никитович

ФГБОУ ВПО "Ростовский государственный университет путей сообщения"
Россия, г.Ростов-на-Дону¹

Заведующий кафедрой "Изыскания, проектирование и строительство железных дорог"
Доктор технических наук / Профессор
E-Mail: +79034636010@yandex.ru

Плешко Марианна Викторовна

ФГБОУ ВПО "Ростовский государственный университет путей сообщения"
Россия, г.Ростов-на-Дону²

Ассистент кафедры "Изыскания, проектирование и строительство железных дорог"
Аспирант 2го года обучения "Ростовского государственного университета путей сообщения"
E-Mail: pleshkomv@yandex.ru

Разработка состава ангоба повышенной белизны без использования фритты

Аннотация. Ангобирование играет важную роль в процессе декорирования керамической плитки. Поскольку ангоб полностью скрывает цвет керамического черепка, а также играет роль компенсатора температурного коэффициента линейного расширения черепка и глазури, то при его использовании повышается долговечность изделия. Для исследования был принят стандартный состав ангоба, в который входят дорогостоящий турецкий полевой шпат, большое количество испанской фритты, силикат циркония и глинозём, что делает данный состав очень дорогостоящим. Авторами, в результате исследования, было проведено совершенствование состава ангобного покрытия, путем замены дорогостоящей фритты на криолит искусственный технический. Исследование показало, что использование криолита позволило получить ангоб, с более высоким показателем белизны, чем у стандартного состава, при этом снизилась пористость ангоба, благодаря чему расход глазурного шликера при нанесении на керамическую поверхность черепка стал гораздо меньше за счёт снижения впитывания. Таким образом, авторам удалось получить ангоб, качественные показатели которого будут немного лучше, чем при использовании фритты. Спекание с увеличением содержания криолита переходит к жидкофазовому механизму, что позволяет осуществлять дальнейшую модификацию составов ангоба, за счёт использования дешёвых материалов.

Ключевые слова: керамическая облицовочная плитка; однократный обжиг; ангоб; фритта; криолит; песок кварцевый; каолин; белизна; водопоглощение; пористость; плотность.

¹ 344038, Россия, г.Ростов-на-Дону, пл.Ростовского Стрелкового Полка Народного ополчения, д.2

² 344038, Россия, г.Ростов-на-Дону, пл.Ростовского Стрелкового Полка Народного ополчения, д.2

Керамическая плитка является одним из наиболее популярных строительных материалов. На рынке сбыта постоянно растет конкуренция керамической продукции, к изделиям предъявляются все более высокие технико-экономические и дизайнерские требования. Одной из важнейших задач является поиск новых, более совершенных способов производства.

Перспективным направлением при производстве керамической плитки является переход на однократный обжиг, при котором необходима модификация состава не только керамической массы, но также и декоративного покрытия [1]. Декорирование производится в два этапа: последовательное ангобирование и глазурирование [2]. Технология однократного обжига существенно ограничивает технологические параметры ангобного и глазурного покрытия, которые должны обеспечить беспрепятственную дегазацию в процессе обжига керамического изделия и образовывать спек или расплав только по завершении процессов фазообразования в керамическом черепке. Поэтому к ангобу предъявляются самые высокие требования. Ангоб маскирует нежелательную окраску или разнотонность изделий, закрывает небольшие дефекты лицевой поверхности, создает достаточно плотное спекшееся покрытие, препятствующее миграции влаги и растворов солей с образованием высолов [3]. Кроме того он выполняет роль компенсатора температурного коэффициента линейного расширения (ТЛКР) черепка и глазури, благодаря чему повышается долговечность готового керамического изделия [4].

Ангоб – это материал, в котором при обжиге твердофазовые и жидкофазовые процессы протекают одновременно при равном соотношении, что позволяет охарактеризовать его как промежуточный вид керамики между черепком и глазурью [7]. Наиболее распространенные материалы, входящие в состав ангоба – это высокой сортности беложгущаяся глина, фритта, каолин, кварцевый песок, керамические пигменты. Наиболее дорогостоящими материалами являются керамические пигменты и фритты иностранного производства. Поэтому перспективным направлением является разработка технологии ангобирования, позволяющая снизить расход данных компонентов.

На основе комплекса лабораторных испытаний и математического моделирования, авторами был разработан новый эффективный состав керамической массы для производства плитки для внутренней облицовки стен по технологии однократного обжига. Оптимальное соотношение компонентов в сырьевой массе составило: глина Владимировская ВКС-3 (беложгущаяся) – 55%; глина Маркинская (красножгущаяся) – 16%; гранит – 8%; габбро-долерит – 16%; бой плитки дроблёный – 5% [5]. Разработанный состав обладает высокой реакционной способностью и позволяет полностью завершить процессы фазо- и структурообразования в керамическом черепке, но для получения готовой керамической плитки для внутренней облицовки стен с использованием разработанной керамической массы, необходимо нанести на керамический черепок декоративное покрытие [6].

При проведении исследований, авторами за основу был принят стандартный состав ангобного покрытия АН-STD (табл. 2). Он нашел применение в России при производстве керамической плитки методом однократного обжига, но характеризуется достаточно высокой стоимостью отдельных компонентов. Например, в его состав входит дорогостоящий компонент фритта, который необходим для интенсификации образования жидкой фазы [8], а исключить ее из состава можно только при использовании высокорекреакционных сырьевых материалов, которые смогут обеспечить аналогичный эффект.

С учетом этого для снижения себестоимости продукции в состав ангоба был введен криолит. Его месторождения в России расположены на Южном Урале [9], кроме того возможно применение криолита искусственного технического.

Криолит искусственный технический выпускаемый ЗАО «Химпэк», Москва, соответствует требованиям ГОСТ 10561-80 «Криолит искусственный технический. Технические условия». Этот материал искусственно получается путём взаимодействия фторида

алюминия с фторидом натрия и представляет собой мелкокристаллический порошок серовато-белого цвета. Это достаточно легкоплавкий сырьевой материал с температурой плавления 1012°C. Применяется криолит искусственный технический при производстве стекла и эмалей. Химический состав криолита искусственного технического, выпускаемого ЗАО «Химпэк», представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав криолита искусственного технического ЗАО «Химпэк»

Наименование материала	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	P ₂ O ₅	OF ₂	ППП	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Криолит искусственный технический ЗАО «Химпэк»	0,40	0,04	17,10	0,04	0,01	26,72	0,04	55,20	0,45	100,00

Низкое содержание Fe₂O₃+ TiO₂, которые являются красящими оксидами, показывает, что данный вид сырья может обеспечить широкий интервал спекания при обжиге, при этом может получиться ангоб с высоким коэффициентом отражения.

Авторами были разработаны шихтовые составы ангобов АН-1 – АН-5, которые представлены в табл. 2.

Компоненты из представленных шихтовых сырьевых материалов взвешивали на технических весах с точностью до 0,01г. Затем сырьевые материалы в сухом состоянии смешивали и загружали в фарфоровые барабаны для размолла. В качестве мелющих тел использовали уралитовые шары и цилиндры, которые помещались в фарфоровые барабаны в соотношении 1:2 к сырьевым материалам. Для размолла применялась лабораторная валковая мельница. Размол производился до тех пор (3,5ч), пока остаток на сите №006 не достиг 1–2%. Влажность готовых ангобных шликеров составляла 40% при плотности 1,60–1,62*10³ и скорости истечения из вискозиметра (диаметр отверстия 4мм) 11–12с. Нанесение ангоба на керамический черепок осуществлялось методом распыления. Керамические плитки с нанесенным на них ангобом подвергались обжигу в муфельной электрической печи 42 минуты, при максимальной температуре 1095 °С.

Таблица 2

Шихтовые составы стандартного и разработанных ангобов

Компонент	Содержание, % по массе					
	АН-STD	АН-1	АН-2	АН-3	АН-4	АН-5
Фритта FO-7 (Испания)	20,0	18,0	16,0	11,0	3,0	-
Полевой шпат MAN/19 (Турция)	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0
Силикат циркония NATA/4	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Глина Владимировская ВКН-2	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Технический глинозем марки Г-0 (УАЗ-СУАЛ)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Каолин КН-83 Глуховецкий	9,0	9,0	9,0	9,0	12,0	14,0
Криолит искусственный технический	-	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Песок кварцевый ВС-050-1 Мураевня, Рязанская обл.	-	-	-	5,0	10,0	11,0
Триполифосфат натрия*	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

* триполифосфат натрия вводился сверх 100%

Как видно, из данных таблицы 2, в составах ангоба АН-1 – АН-5 произведено постепенное уменьшение содержания фритты FO-7 до его полного исключения. При этом увеличилось процентное содержание криолита с 0% до 4% по массе. Однако дальнейшее увеличение содержания криолита в шихтовых составах оказалось нецелесообразным. Так как предварительные исследования показали, что при увеличении содержания криолита более 4% происходит образование чрезмерного количества прозрачного расплава, увеличивается его растекаемость и образуются отдельные потеки.

Для повышения белизны ангоба в составы АН-4 – АН-5 был добавлен Глуховецкий каолин КН-83, а для повышения тугоплавкости в составы АН-3 – АН-5 был введен кварцевый песок ВС-050-1, в химический состав которого входят тугоплавкие компоненты SiO_2 (98,48%) и Al_2O_3 (1,16%), которые способствуют увеличению прочности и химической стойкости изделия [10]. Этот сырьевой материал в сухом виде представляет собой свободно текучий песок белого цвета, форма зерен округлая хорошо окатанная, цвет зерен бесцветный, белый. Применяется песок кварцевый в стекольной промышленности для производства листового технического стекла.

Для изучения физико–механических свойств ангоба, из полученных шликерных масс методом литья получили образцы – плитки, которые подвигали на воздухе при комнатной температуре в течение 24ч. После этого их сушили в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С в течение 3,5ч. Высушенные образцы плитки взвешивались на технических весах с точностью до 0,01г. Затем, их обжигали в муфельной электрической печи 42 минуты со скоростью подъема температуры 5 °С до максимальной температуры 1095 °С.

Наиболее важными свойствами являются такие показатели как, плотность, водопоглощение и пористость, которые помогают характеризовать качество ангобного покрытия, а также косвенно характеризуют расход глазури.

Кроме того, для ангобного покрытия еще одним важным качеством является белизна. Этот показатель особенно важен, когда для изготовления керамического черепка применяется красножгущее сырье или используются прозрачные глазури. Именно благодаря данному свойству удаётся скрыть цвет и структуру черепка, а также обеспечить возможность использования пигментов любого оттенка при последующем декорировании. В связи с этим для определения оптимального состава ангобного покрытия нами осуществлялось определение его белизны фотометрическим методом с определением коэффициента отражения (КО) на фотометре ФМ-56 со встроенными светофильтрами: синим, зелёным и красным СС5, ЗС10 и КС14. В качестве эталона использовали белое матовое стекло МС-20, аттестованное в ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, коэффициент отражения эталона которого составляет 96%.

Основные послеобжиговые свойства исследуемых ангобов, полученные на основе лабораторных испытаний, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Послеобжиговые свойства стандартного и разработанных ангобов

Наименование характеристик	Содержание, % по массе					
	АН-STD	АН-1	АН-2	АН-3	АН-4	АН-5
Водопоглощение, %	1,45	1,45	1,44	1,41	1,40	1,40
Пористость, %	4,98	4,95	4,91	4,92	4,89	4,87
Плотность, г/см ³	1,99	2,01	2,07	2,05	2,08	2,10
Белизна, среднее значение КО, %	72	73	75	75	76	77

Как видно из полученных результатов, в целом при введении криолита и кварцевого песка происходит улучшение основных качественных показателей: увеличивается среднее значение КО белизны, снижается пористость, благодаря чему, появляется возможность уменьшить расход глазурного шликера при нанесении на керамическую поверхность черепка, за счет снижения ее впитывания в ангоб.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что при использовании криолита, причем в гораздо меньших количествах, чем содержание фритты, можно получить ангоб, качественные показатели которого будут немного лучше или такими же, что и при использовании фритты. Спекание с увеличением содержания криолита переходит к жидкофазовому механизму, что позволяет осуществлять дальнейшую модификацию составов ангоба, за счёт использования дешёвых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солодский Н.Ф., Шамриков А.С. Сырьевые материалы и пути повышения эффективности производства строительной керамики // Стекло и керамика. 2009. №1 С.26–29
2. Галенко А.А. Строительные материалы и технологии их производства: учеб. пособие. Шахтинский институт (филиал) ЮРГТУ (НПИ). Новочеркасск: ЮРГТУ, 2012. 150с.
3. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Ратькова В.П. Ангобы на основе красножгущихся легкоплавких глин // Строительные материалы. 2009. №3 С. 40–41
4. Будников П.П., Полубаеринов Д.К. Химические технологии керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972. 552с.
5. Плешко М.В. Разработка и исследование нового состава облицовочной керамической плитки, изготавливаемой по технологии однократного обжига// «Строительство – формирование среды жизнедеятельности»: сборник научных трудов семнадцатой Международной межвузовской научно–практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. М.: МГСУ, 2014. С.1025–1030
6. Турчанинова Л.П., Мокроусова Т.А. Технологическая инструкция ОАО «Стройфарфор». Производство плиток керамических глазурованных для внутренней облицовки стен, 2003. 93с.
7. Голенко А.А. Разработка состава ангоба для облицовочной керамической плитки однократного обжига //Технические науки. 2010. №1 С. 88–91
8. Основные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, В.В.Верещака, В.А.Гузий. М.: КАРТЭК, 2010. 308с.
9. Суссик-Форнефельд К. Драгоценные камни и минералы. М.: Астрель, 2001. 288 с.
10. Лемешев В.Г., Петров С.В., Лемешев О.В. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов // Стекло и керамика. 2001. №3 С.17–20

Рецензент: Прокопов Альберт Юрьевич, Доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой " Инженерной геологии, оснований и фундаментов" ГОУ ВПО "Ростовский государственный строительный университет".

Pavel Kurochka

Rostov State Transport University
Russia, Rostov-on-Don
+79034636010@yandex.ru

Marianna Pleshko

Rostov State Transport University
Russia, Rostov-on-Don
pleshkomv@yandex.ru

To work out the composition of engobe of higher white without use of frits

Abstract. Engobing plays an important role in the process of decorating ceramic tiles. Since engobe completely hides the color of the ceramic crock, and also plays the role of the compensator coefficient of linear thermal expansion of the glaze crock and then when you use it increases the durability of the product. To investigate the composition of the standard was adopted engobe, which includes expensive Turkish feldspar, a large number of Spanish frit, zirconium silicate and alumina, which makes this structure is very costly. Authors as a result of the study was carried out improvement of engobe by replacing costly frit artificial cryolite technical. The study showed that the use of cryolite yielded engobe, with higher brightness than that of the standard formulation with reduced porosity engobe, allowing fuel glaze slip when applied to the surface of the ceramic crock was much less due to reduced absorption. Thus, the authors were able to get engobe, quality indicators which will be a little better than using frit. Sintering with increasing content of cryolite proceeds to liquid-phase mechanism, which allows for further modification engobe compositions, through the use of cheap materials.

Keywords: ceramic wall tiles; single firing; engobe; frit; cryolite; quartz sand; kaolin; white; water absorption; porosity; density.

REFERENCES

1. Solodskiy N.F., Shamrikov A.S. Syr'evye materialy i puti povysheniya effektivnosti proizvodstva stroitel'noy keramiki // *Steklo i keramika*. 2009. №1 S.26-29
2. Galenko A.A. Stroitel'nye materialy i tekhnologii ikh proizvodstva: ucheb. posobie. Shakhtinskiy institut (filial) YuRGU (NPI). Novocherkassk: YuRGU, 2012. 150s.
3. Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Rat'kova V.P. Angoby na osnove krasnozhhgushchikhsya legkoplavkikh glin // *Stroitel'nye materialy*. 2009. №3 S. 40-41
4. Budnikov P.P., Polubaerinov D.K. Khimicheskie tekhnologii keramiki i ogneuporov. M.: Stroyizdat, 1972. 552s.
5. Pleshko M.V. Razrabotka i issledovanie novogo sostava oblitsovochnoy keramicheskoy plitki, izgotavlivaemoy po tekhnologii odnokratnogo obzhiga// «Stroitel'stvo - formirovanie sredey zhiznedeyatel'nosti»: sbornik nauchnykh trudov semnadtsatoy Mezhdunarodnoy mezhvuzovskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, magistrantov, aspirantov i molodykh uchenykh. M.: MGSU, 2014. S.1025-1030
6. Turchaninova L.P., Mokrousova T.A. Tekhnologicheskaya instruktsiya OAO «Stroyfarfor». Proizvodstvo plitok keramicheskikh glazurovannykh dlya vnutrenney oblitsovki sten, 2003. 93s.
7. Golenko A.A. Razrabotka sostava angoba dlya oblitsovochnoy keramicheskoy plitki odnokratnogo obzhiga // *Tekhnicheskie nauki*. 2010. №1 S. 88-91
8. Osnovnye tekhnologii tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov: ucheb. posobie / A.P. Zubekhin, S.P. Golovanova, E.A. Yatsenko, V.V.Vereshchaka, V.A.Guziy. M.: KARTEK, 2010. 308s.
9. Sussik-Fornfel'd K. Dragotsennye kamni i mineraly. M.: Astrel', 2001. 288 s.
10. Lemeshev V.G., Petrov S.V., Lemeshev O.V. Utilizatsiya tekhnogennykh produktov v proizvodstve keramicheskikh stroitel'nykh materialov // *Steklo i keramika*. 2001. №3 S.17-20