

Разработка новых составов ангобного и глазурного покрытия для керамической облицовочной плитки

М.В. Плешко

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: в статье представлены новые сырьевые составы ангобного покрытия для производства керамической плитки для внутренней облицовки стен с использованием криолита искусственного технического и анортозита. Проведен комплекс лабораторных исследований и анализ химических составов полученных ангобов. В результате был определен оптимальный состав ангобного покрытия, имеющий наивысшие показатели белизны. Также в статье предложены новые сырьевые составы глазури с пониженным содержанием фритты и использованием отхода производства микростеклошариков для дорожной разметки и широко распространённых и доступных сырьевых материалов волластонита, цинковых белил, каолина. Проведена предварительная оценка качественных показателей разработанных глазурных покрытий методом огневой пробы и осуществлен анализ химических составов глазури. В результате получен оптимальный состав глазурного покрытия для производства керамической облицовочной плитки.

Ключевые слова: декоративное покрытие, ангоб, криолит, анортозит, фритта, белизна, глазурь, отход производства микростеклошариков.

В настоящее время на строительном рынке представлено большое количество разнообразных строительных отделочных материалов [1–2], к которым предъявляются все более высокие требования к качеству, производственным и потребительским свойствам [3–4]. Одним из наиболее популярных материалов является керамическая плитка для внутренней облицовки стен.

Ранее разработан новый эффективный состав керамической массы для производства плитки по технологии однократного обжига. Оптимальное соотношение компонентов в данной сырьевой массе составляет: глина Владимирская ВКС-3 (беложгущаяся) – 55%; глина Маркинская (красножгущаяся) – 16%; гранит – 8%; габбро-долерит – 16%; бой плитки дроблёный – 5% [5].

Разработанный состав керамической массы отвечает всем предъявленным требованиям, но для получения готовой керамической плитки для внутренней облицовки стен, на поверхность керамического

черепка необходимо нанести декоративное покрытие [6–7]. Декоративный слой керамической облицовочной плитки состоит из двух слоев: ангобного и глазурного. Ангоб маскирует нежелательную окраску и разнотонность изделий, закрывает небольшие дефекты лицевой поверхности, создает достаточно плотное спекшееся покрытие, препятствующее миграции влаги и растворов солей с образованием высолов, а также выполняет роль компенсатора температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) черепка и глазури [8]. Глазурь улучшает технические и эксплуатационные свойства и повышает декоративные качества керамического изделия [9].

В результате комплекса лабораторных исследований разработан ряд новых составов ангоба, представленных в табл. 1. В этих составах дорогостоящая фритта заменена новым компонентом – криолитом искусственным техническим [10].

Таблица №1

Шихтовые составы 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	-	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0

искусственный технический						
Песок кварцевый ВС-050-1 Мураевня, Рязанская обл	-	-	-	5,0	10,0	11,0
Триполифосфат натрия (вводился сверх 100%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Результаты физико-механических исследований ангобов представлены в табл. 2.

Таблица №2

Основные физико-механические свойства 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

Результаты испытаний показывают, что включение в состав ангоба криолита обеспечивает высокие показатели по основным качественным характеристикам. Кроме того, с увеличением содержания криолита спекание переходит к жидкофазовому механизму. Это позволяет осуществлять дальнейшую модификацию составов ангоба, в частности применить дешёвые отощающие материалы. Поэтому при дальнейших исследованиях вместо импортных сырьевых компонентов – полевого шпата и глинозёма, введен новый компонент – анортозит. Он имеет повышенное содержание щелочных и щелочноземельных оксидов, что позволяет прогнозировать его высокую реакционную способность. Большое количество Al_2O_3 также будет

способствовать замещению части глинозёма. Разработанные шихтовые составы представлены в табл. 3.

Таблица №3

Шихтовые составы ангобов

Компонент	Содержание, % по массе				
	АН-6	АН-7	АН-8	АН-9	АН-10
Полевой шпат МАН/19	37,0	27,0	17,0	7,0	-
Силикат циркония НАТА/4	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Глина Владимировская ВКС-2	18,0	18,0	18,0	19,0	22,0
Технический глинозем марки Г-0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0
Каолин КН-83	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Анортозит	10,0	20,0	30,0	40,0	44,0
Криолит искусственный технический	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Песок кварцевый ВС-050-1	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Триполифосфат натрия (вводился сверх 100%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Результаты лабораторных испытаний представлены в таблице №4.

Таблица №4

Основные физико-механические свойства ангобов

Наименование характеристик	Содержание, % по массе				
	АН-6	АН-7	АН-8	АН-9	АН-10
Воодопоглощение, %	1,40	1,38	1,35	1,32	1,29
Пористость, %	4,87	4,79	4,78	4,69	4,65
Плотность, г/см ³	2,10	2,15	2,17	2,21	2,19
Белизна, среднее значение КО, %	76	75	77	79	76

Как видно из табл. 4, в составах АН-6 – АН-9 происходит плавное улучшение основных послеобжиговых свойств, поэтому можно сделать вывод о высокой эффективности анортозита, как заменителя полевого шпата. Тем не менее, при полном исключении полевого шпата и замене его на анортозит (состав АН-10, табл. 3) наблюдается снижение показателей. Поэтому полученные результаты необходимо проанализировать не только с точки зрения шихтовых, но и химических составов.

Химический состав разработанных ангобов представлен в таблице №5.

Таблица №5

Химический состав исследуемых ангобов

Состав ангоба	Массовое содержание, %											Сумма
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	OF ₂	P ₂ O ₅	HfO ₂	ZrO ₂	
АН-6	64,019	0,417	22,141	0,461	1,536	0,327	6,080	2,285	0,002	0,053	2,679	100,00
АН-7	62,352	0,474	23,127	0,450	2,625	0,454	5,498	2,285	0,002	0,053	2,680	100,00
АН-8	60,683	0,530	24,115	0,440	3,751	0,581	4,914	2,286	0,002	0,053	2,681	100,00
АН-9	59,705	0,597	24,347	0,444	4,809	0,715	4,358	2,287	0,002	0,053	2,683	100,00
АН-10	59,020	0,645	24,907	0,472	5,240	0,779	3,904	2,291	0,002	0,053	2,687	100,00

Анализ химических составов показывает, что в разработанных составах наблюдается улучшение показателей белизны за счет увеличения количества Al₂O₃. Повышение количества тугоплавких соединений привело к смещению процесса спекания в область более высоких температур. При этом он протекает за более короткий промежуток времени благодаря такому эффективному минерализатору как OF₂. Это особенно важно в условиях скоростного однократного обжига, когда необходимо обеспечить завершение процессов дегазации черепка до начала формирования декоративных покрытий.

Состав АН-10, имеет невысокие качественные показатели из-за наибольшего среди всех исследованных составов количества соединений железа и, несмотря на низкую стоимость и соответствие ряду требований, он не может считаться оптимальным.

На основании полученных результатов в качестве оптимального принят состав АН-9, который имеет следующий состав: полевой шпат MAN/19 (Турция) – 7%; силикат циркония NATA/4 – 4%; глина Владимировская ВКС-2 – 19%; технический глинозем марки Г-0 (УАЗ-

СУАЛ) – 1%; каолин КН-83 Глуховецкий – 14%; анортозит – 40%; криолит искусственный технический – 4%; песок кварцевый ВС-050-1 – 11%.

На втором этапе выполнены исследования глазури для облицовочной керамической плитки. В качестве базового принят состав глазури Г-STD (состав 1, табл. 6), который получил широкое применение для декорирования плитки однократного обжига. Состав Г-STD характеризуется высокими эксплуатационными свойствами, однако имеет ряд недостатков. Он включает дорогостоящую испанскую фритту, глазурь на его основе практически не содержит пластичных материалов, что повышает риск седиментационного осаждения шликера.

Целевыми направлениями при разработке нового состава глазурного покрытия являлось снижение себестоимости за счет сокращения количества вводимых дорогостоящих фритт, использование широко распространённых и доступных сырьевых материалов, а также производственных отходов. В результате предварительных исследований, тщательного анализа и мониторинга, авторами для разработки состава глазури был выбран отход производства микростеклошариков для дорожной разметки. Близость свойств и состава этого отхода к фриттам позволило без потери качественных показателей использовать микростеклошарики при производстве прозрачных глазурей. Исследованные составы глазурей приведены в таблице №6.

Таблица №6

Шихтовые составы глазурей

Компонент	Содержание, % по массе					
	Г-STD	Г-1	Г-2	Г-3	Г-4	Г-5
Фритта FT-847 (Испания)	90,00	73,00	69,00	65,00	58,00	51,00
Полевой шпат MAN/19	-	10,00	10,00	10,00	15,00	20,00
Волластонит ASTO-2A	-	5,00	5,00	5,00	9,00	9,00
Цинковые белила ZnO	-	2,00	4,00	6,00	2,00	2,00



Отход производства микростеклошариков	-	-	2,00	4,00	6,00	8,00
Каолин КН-83	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Карбоксиметилцеллюлоза СМС ММЗ*	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Триполифосфат натрия*	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16

* компоненты, вводимые сверх 100%

Предварительная оценка качественных показателей разработанных глазурных покрытий осуществлялась методом огневой пробы. Сравнение образцов, прошедших обжиг, показала, что в составе Г-1 наблюдается некоторое незначительное ухудшение свойств огневой пробы. Это обусловлено снижением количества фритты и, как следствие, уменьшением количества жидкой фазы на начальном этапе плавления. У образцов состава Г-2 и Г-3 наблюдались примерно одинаковые показатели разлива и прозрачности (оцениваемой визуально) с составом Г-STD. У образцов составов Г-4, Г-5 прозрачность снижалась с уменьшением количества фритты. Так, глазурь Г-5 уже можно отнести к полупрозрачным или матовым, что обусловлено её повышенной тугоплавкостью и как результат – незавершёнными процессами плавления. Рост тугоплавкости в данном составе объясняется увеличением содержания Al_2O_3 и TiO_2 , и, кроме того, особенностями высокоскоростного обжига, при котором компоненты в составах с пониженным содержанием фритты не успевают полностью перейти в расплав.

Таким образом, на основании проведенных исследований, в качестве оптимального может быть принят состав Г-3, содержащий 65,0% фритты FT-847; 10,0% полевого шпата MAN/19; 5,0% волластонита ASTO-2A; 6,0% цинковых белил ZnO; 4% отхода производства микростеклошариков; 10,0% каолина КН-83. Он характеризуется наилучшими свойствами при наименьших материальных затратах.

Литература

1. Котляр В.Д., Лапунова К.А., Терехина Ю.В. Перспективы производства фигурного керамического кирпича на основе опок// Инженерный вестник Дона. 2012. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/946
2. M. Safiuddin, M.Z. Jumaat, M. A. Salam, M. S. Islam, R. Hashim. Utilization of solid wastes in construction materials. International Journal of the Physical Sciences. 2010. №10. p. 1952–1963
3. Набокова Я.С. Эффективные строительные материалы и способы возведения зданий // Инженерный вестник Дона, 2008, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/96
4. Солодский Н.Ф., Шамриков А.С. Сырьевые материалы и пути повышения эффективности производства строительной керамики // Стекло и керамика. 2009. №1. С.26–29
5. Плешко М. В. Совершенствование составов керамической плитки для внутренней облицовки стен с использованием габбро-долерита и умеренно красножгущейся глины маркинского происхождения // Вестник РГУПС. 2014. № 2. С. 87 – 90.
6. Romagnoli, M., 2005. Optimizing stain resistance in tile. American Ceramic Society Bulletin, 4: p. 9301-9304.
7. Зубехин А.П, Галенко А.А. Облицовочная керамическая плитка однократного обжига // Збірник наукових праць ВАТ "УкпНДІВогнетривів імені А.С. Бережного". Харків: Каравела. 2010. № 110. С.125 – 129.

8. N. D. Yatsenko, É. O. Ratkova Engobes for ceramic brick. Glass and Ceramics, 2009, №3. pp 93-94

9. Ю.В. Харыбина, О. Я. Питак, И. В. Питак. Разработка составов декоративных покрытий для лицевых керамических изделий // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2013. №6. С. 56-58.

10. Курочка П.Н., Плешко М.В. Разработка состава ангоба повышенной белизны без использования фритты // Интернет-журнал «Науковедение», 2014 №5. URL://naukovedenie.ru/sbornik6/4.pdf

References

1. Kotljар V.D., Lapunova K.A., Terehina Ju.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/946

2. M. Safiuddin, M.Z. Jumaat, M. A. Salam, M. S. Islam, R. Hashim. Utilization of solid wastes in construction materials. International Journal of the Physical Sciences, 2010, №10, p. 1952–1963

3. Nabokova Ja.S. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2008, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2008/96

4. Solodskij N.F., Shamrikov A.S. Steklo i keramika. 2009. №1 pp.26–29

5. Pleshko M. V. Vestnik RGUPS. 2014. № 2. pp. 87 – 90.

6. Romagnoli, M., 2005. Optimizing stain resistance in tile. American Ceramic Society Bulletin, 4: pp. 9301-9304.

7. Zubehin A.P, Galenko A.A. Zbirnik naukovih prac' VAT "UkrNDIVognetriviv imeni A.S. Berezhnogo". Harkiv: Karavela. 2010. № 110. pp.125 – 129.

8. N. D. Yatsenko, É. O. Ratkova Engobes for ceramic brick. Glass and Ceramics, 2009. №3. pp 93-94



9. Ju.V. Harybina, O. Ja. Pitak, I. V. Pitak. Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij, 2013. №. 6. pp. 56-58.

10. Kurochka P.N., Pleshko M.V. Internet-zhurnal «Naukovedenie», 2014 №5. URL://naukovedenie.ru/sbornik6/4.pdf