

УДК 666.635:666.297

Студ. А. Ю. Циунель

Науч. рук. проф., д.т.н. И.А. Левицкий  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## АНГОВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

В настоящее время производители керамической плитки Республики Беларусь для декорирования изделий начали активно использовать метод цифровой печати, поскольку он позволяет воспроизводить различные фактуры (древесину, натуральный камень, мятая бумага, металл и другие) в фотографическом качестве. Данный метод заключается в нанесении на покрытый ангобом полуфабрикат керамической плитки чернил цифровым принтером. Чернила состоят из мелкодисперсных оксидов металлов, равномерно распределенных в диэтилгексилевоом эфире. После нанесения чернил на поверхность флюсного ангоба, происходит испарение эфира и образуется плотная оксидная пленка, которая вплавляется в покрытие в процессе обжига.

Экспериментальные исследования зарубежных ученых [1–4] показывают, что для получения требуемой цветовой гаммы готовой продукции, химический состав ангобов должен быть оптимизирован с учетом следующих факторов: высокое содержание оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  снижает интенсивность чернил всех цветов; повышенное количество оксидов щелочных и щелочноземельных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$ , напротив, увеличивает насыщенность цветовой гаммы; благоприятное влияние на проявление красного цвета оказывают  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , однако все цвета при этом принимают красноватые оттенки.

Анализ источников литературы показал, что известно множество составов ангобных композиций, однако многие из них отличаются низкой температурой обжига, что не позволяет использовать их в современных условиях производства плиток для полов. Кроме того, некоторые ангобы содержат компоненты, имеющие непостоянный состав (гальванический шлам, шлаки и др.), вещества второго класса опасности (оксид сурьмы и т.д.), а также стеклобой.

С учетом вышесказанного в настоящем исследовании в качестве основных компонентов для получения ангобных покрытий использовались следующие сырьевые материалы, мас. %:

– серия 1: циркобит – 10–16; алюмоборосиликатная фритта [5] – 16–22; полевой шпат – 13–19; количество каолина, доломита, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным во всех изучаемых составах, их суммарное количество составляло 55;

– серия 2: каолин – 13–19; глушенная фритта [6] – 21–27; полевой шпат – 28–34; количество доломита, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным, их суммарное количество – 30.

Поскольку керамические плитки для полов подвержены значительным истирающим воздействиям, в состав ангоба в качестве кристаллического наполнителя, армирующего стекломатрицу и повышающего степень износостойкости покрытий, вводились глинозем и цирконит. Кроме того предполагалось, что оксиды магния и кальция, вносимые в данный состав полевым шпатом и доломитом, обеспечат образование кристаллов анортита, обладающих достаточной твердостью.

Ангоб готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью (50±1) % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % полуфабрикат керамических плиток. Покрытые опытными составами ангобов образцы керамической плитки декорировались с помощью принтерной установки, а затем подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200±5) °С в течение (50±2) мин в ОАО «Керамин» (Минск, Республика Беларусь).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MC-122 (Германия – Беларусь), цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных ангобов измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуального осмотр синтезированных покрытий показал, что в выбранных системах сырьевых материалов формируются качественные ангобы белого цвета.

Физико-химические свойства измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице.

**Таблица – Физико-химические свойства ангобных покрытий**

| Свойства                                 | Показатели свойств ангобов |                   |
|------------------------------------------|----------------------------|-------------------|
|                                          | серии 1                    | серии 2           |
| Цвет покрытий                            | Белый                      | Белый             |
| Фактура поверхности                      | Матовая                    | Матовая           |
| Блеск, %                                 | 17–25                      | 17–27             |
| Белизна, %                               | 84–90                      | 84–86             |
| Микротвердость, МПа                      | 6500–8100                  | 5600–7600         |
| Твердость по шкале Мооса                 | 4–5                        | 4–5               |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$ | 68,6–75,6                  | 52,2–68,1         |
| Термическая стойкость, °С                | 125                        | 125               |
| Химическая стойкость                     | Химически стойкие          | Химически стойкие |
| Степень износостойкости                  | 1–2                        | 1–2               |

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что в синтезированных ангобных покрытиях диагностируются следующие кристаллические фазы: серия 1 – анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) и корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); серия 2 – циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), волластонит ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и нефелин ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Исследования структуры глазурей методом электронной сканирующей микроскопии подтвердили данные рентгенофазового анализа и позволили установить, что кристаллические образования равномерно распределены по всему объему покрытия, а соотношение стекловидной фазы и кристаллической составляет примерно 50 : 50.

Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии ангоба оптимального состава серии 2 приведена на рисунке. На начальных этапах нагрева шихты происходят процессы удаления физически и химически связанной воды, о которых свидетельствуют эндотермические эффекты на кривой ДСК в интервале температур 200–300 °С, а также модификационный переход  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц при 573 °С.

Как видно из рисунка, при температуре 733 °С происходит процесс диссоциации магниевой составляющей доломита, о чем свидетельствует минимум на кривой ДСК.

В интервале температур 780–930 °С разлагается кальциевая составляющая доломита, а также происходит дегидратация каолинита с образованием метакаолинита. Поскольку нет четкой границы между концом разложения карбоната магния и началом карбоната кальция, можно предположить, что при температуре выше 780 °С одновременно с диссоциацией  $\text{MgCO}_3$  происходит и разложение  $\text{CaCO}_3$ .

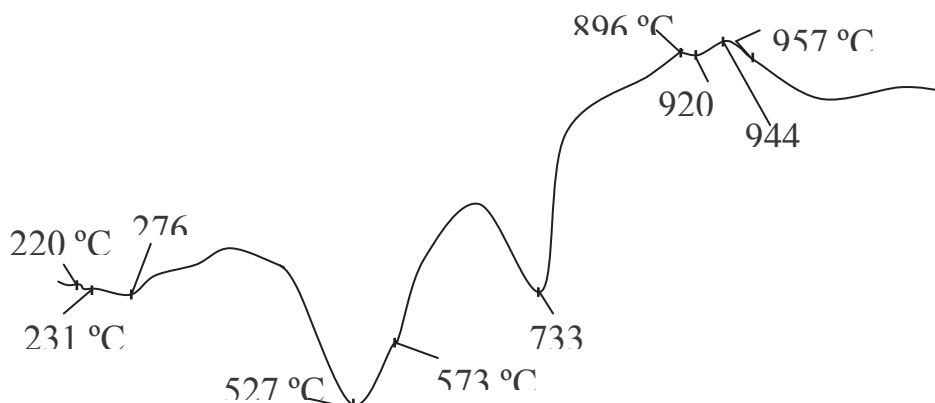


Рисунок – ДСК ангобного покрытия оптимального состава серии 2

Экзотермические тепловые эффекты в интервале температур 890–950 °С свидетельствуют о кристаллизационных процессах, в результате протекания которых формируется анортит. Плавление ангоба начинается при температуре 957 °С.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали возможность использования разработанных составов ангобов в условиях промышленного производства по существующей технологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Clausell, J.J. The ceramic design process adapted to digital printing / J.J. Clausell, L. Ortiz, J. Mira// XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 3–13.

2 Watanabe, O. Development of an ink-jet printing system for ceramic tile / O. Watanabe, T. Hibino, M. Sakakibara// XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 73–82.

3 Dondi, M. Ceramic pigments for digital printing: an overview / M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli // XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 101–113.

4 Magdassi, S. The chemistry of inkjet inks / S. Magdassi. – Jerusalem (Israel): World Scientific Publishing, 2013. – 345 p.

5 Фриттованная составляющая глушеной глазури : пат. ВУ 15539 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.

6 Глушенная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 6. – С. 27–30.