

УДК 666.297

АНГОВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, А. Ю. Циунель

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Ангобы – матовые белые или цветные покрытия, наносимые на лицевую поверхность изделия для получения более гладкой поверхности, скрытия нежелательной окраски черепка, создания рельефного рисунка. 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, применяемые ангобы содержат компоненты, имеющие непостоянный состав и характеризуются значительным содержанием фриттованной составляющей (35–50 мас. %), что значительно повышает себестоимость составов. Кроме того, применение принтерной печати для декорирования керамической плитки в процессе обжига компоненты ангоба взаимодействуют с тонкомолотыми красителями, что приводит к изменению их цвета. Наибольшему влиянию подвержены пигменты, обеспечивающие сиреневые и розовые тона.

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

– серия 1: циркобит – 10–14; алюмоборосиликатная фритта [1] – 18–22; полевой шпат – 11–17; количество каолина, доломитовой муки, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным во всех изучаемых составах, их суммарное количество составляло 55;

– серия 2: каолин – 15–19; глушенная фритта [2] – 23–27; полевой шпат – 28–32; количество доломитовой муки, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным, их суммарное количество – 30.

Шликер 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 печати, а затем подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200±5) °С в течение (50±2) мин в ОАО «Керамин»

(Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

Исследование включало определение блеска и белизны покрытий 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 Wolpert Wilson Instruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Bruker (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).

При комплексном изучении физико-химических свойств ангобов во взаимосвязи с особенностями структуро- и фазообразования установлено, что флюсные ангобы, приготовленные на основе алюмоборосиликатной фритты, характеризуются качественной матовой заглушенной фактурой поверхности, а также следующими комплексом физико-химических свойств: белизна – 84–90 %, блеск – 17–25 %, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – $(55,3–62,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, микротвердость покрытий – 6526–8018 МПа, термостойкость – 125 °С, химически стойкие к раствору № 3 в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2001, степень износостойкости – 2 за счет формирования в процессе их термообработки кристаллов анортита и наличия реликтовых зерен циркона и корунда, равномерно распределенных по всему объему стекловидной фазы.

Исследование фазовых превращений в процессе обжига ангоба серии 1 (рисунок 1) показало, что в интервалах температур 220–240 °С и 240–265 °С происходит выгорание органических примесей и удаление адсорбционной воды из гидрослюды, присутствующей в огнеупорной глине и каолине, соответственно. Эндоэффект с минимумом при 510 °С обусловлен процессом удаления химически связанной влаги из минерала каолинита, входящего в состав каолина и огнеупорной глины. Эндотермический эффект при температуре 573 °С связан с полиморфным переходом кварца из β -формы в α -форму. Минимум при температуре 703 °С обусловлен разложением доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на MgO и CaCO_3 . При 885 °С на кривой ДСК наблюдается эндотермиче-

ский эффект, обусловленный декарбонизацией CaCO_3 . При температуре 868 °С и 925 °С, очевидно, происходит кристаллизация анортита. Плавление ангоба начинается при 933 °С.

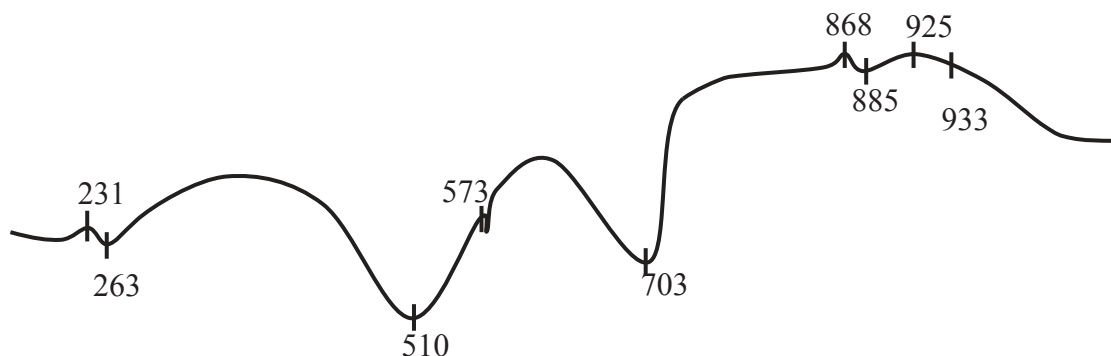


Рисунок 1 – ДСК ангоба оптимального состава серии 1

При помощи микрондового анализа установлено, что в стекловидной матричной фазе равномерно распределены кристаллы циркона неизометричной формы размером 1–8 мкм (рисунок 2).

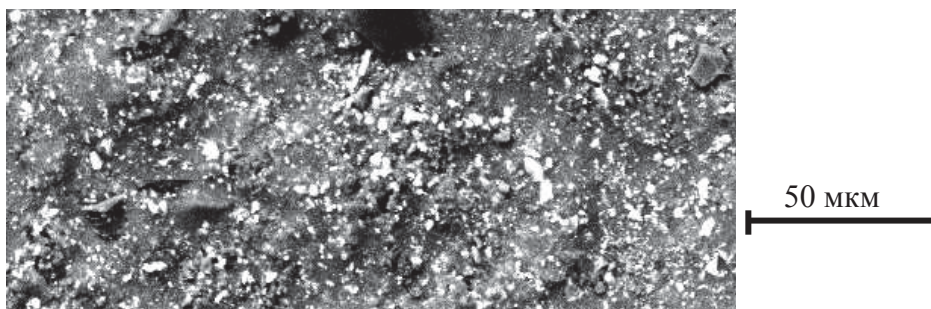


Рисунок 2 – Структура ангоба оптимального состава серии 1 (×500)

Оптимальные составы ангобных покрытий серии 2 не уступают по декоративно-эстетическим характеристикам ангобам серии 1 и отличаются следующими показателями физико-химических свойств: белизна – 84–86 %, блеск – 17–27 %, ТКЛР – $(52,2–68,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, микротвердость – 5992–6456 МПа, термостойкость – 125 °С, химическая стойкость соответствует требованиям ГОСТ 27180–2001. При помощи рентгенофазового анализа выявлено наличие в синтезированных ангобных покрытиях серии 2 таких кристаллических фаз, как корунд, анортит, циркон, волластонит, нефелин, диопсид.

Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии ангоба оптимального состава серии 2 приведена на рисунке 3. В сырьевых композициях ангобов серии 2 происходят аналогичные процессы, однако кристаллизационные процессы с образованием анортита, нефелина и диопсида протекают при более высоких температурах – 896°С и 944 °С, а плавление ангоба начинается при температуре 957 °С.

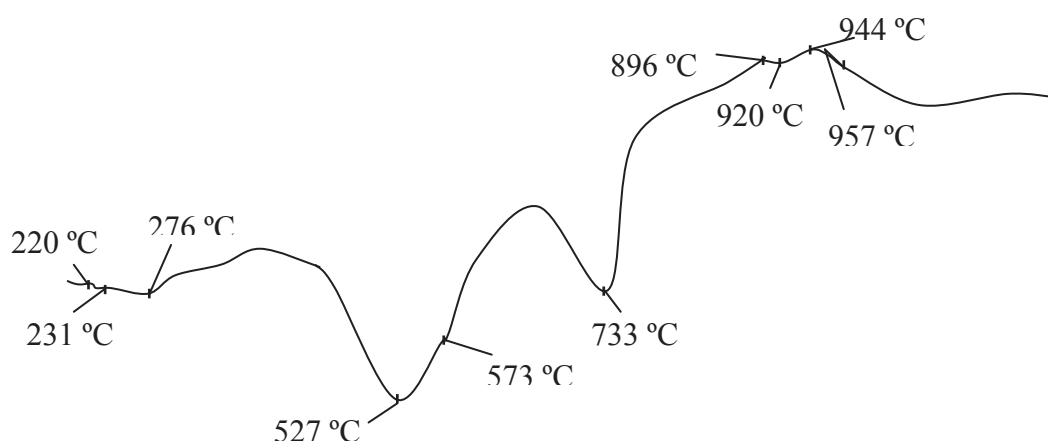


Рисунок 3 – ДСК ангоба оптимального состава серии 2

При помощи микронзондового анализа установлено, что в стекловидной матричной фазе встречаются единичные кристаллы циркона неизометричной формы размером 1–2 мкм (рисунок 4).

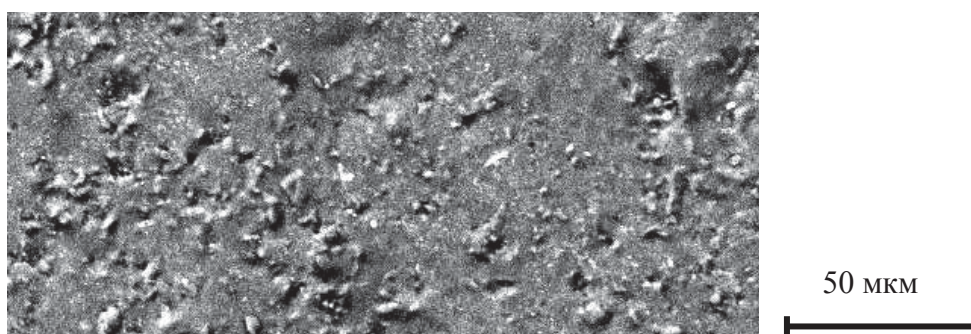


Рисунок 4 – Структура ангоба оптимального состава серии 2 (×500)

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали возможность использования разработанных составов ангобов в условиях промышленного производства по существующей технологии. Кроме того, в оптимальных составах ангобов серии 1 содержание фриттованного компонента снижено до 16 мас. %, а серии 2 – до 23 мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. ВУ 15539 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк, Н.В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.
2. Глушенная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 6. – С. 27–30.