

УДК 666.297

И. И. Жукова, И. А. Левицкий, С. Е. Моложавцев
Белорусский государственный технологический университет

АНГОБЫ ДЛЯ ТЫЛЬНОЙ СТОРОНЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК, ПРЕДУПРЕЖДАЮЩИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ РОЛИКОВ ПЕЧИ ОБЖИГА

Приведены результаты разработки составов ангобов для покрытия тыльной стороны керамических плиток.

Установлена зависимость физико-химических свойств ангобов от массового содержания компонентов при исследованных режимах обжига. Область оптимальных составов характеризуется следующими показателями: ТКЛР в интервале температур 20–300°C составляет $5,7\text{--}6,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, кажущаяся плотность 2340–2470 кг/м³; открытая пористость – 11,2–12,7%, огнеупорность – более 1350°C, водопоглощение – 5,1–6,5%, общая усадка 9,2–11,7%.

Дифференциально-сканирующей калориметрией определены основные термические эффекты, наблюдаемые в ангобных составах при нагревании. Методом РФА установлено наличие следующих кристаллических фаз: α-ангидрит, α-корунд, анортит, алит, ранкинит. Структура ангобов сформирована преимущественно кристаллическими образованиями, отвечающими по габитусу ангидриту.

Ключевые слова: ангоб, тыльная сторона плиток, керамический ролик, печь конвейерная, спекание, ангидрит, корунд, бой гипсовых форм, адгезия.

I. I. Zhukova, I. A. Levitskii, S. E. Molozhvtsev
Belarusian State Technological University

ENGOBE FOR THE BACK OF CERAMIC TILES PREVENTING POLLUTION ROLLERS OF KILN

The results of the development of the engobe compositions for covering the back of the tiles are presented.

The dependence of the physicochemical properties of engobe on the components' mass content at the investigated firing conditions was established. The optimal compositions are characterized by following data: thermal expansion coefficient (in the range of 20–300°C) is $5,7\text{--}6,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, apparent density is 2340–2470 kg/m³; open porosity is 11,2–12,7%, fire resistance is more 1350°C, water absorption is 5,1–6,5%, general shrinkage is 9,2–11,7%.

The main thermal effects observed in the engobe compositions have been determined by differential scanning calorimetry. Using the X-ray phase analysis, the presence of crystalline phases like anhydrite, corundum and anorthite was established. The structure of engobe formed mainly by crystalline formations corresponding to the habit of anhydrite.

Key words: engobe, the back of ceramic tiles, ceramic roller, kiln, sintering, anhydrite, corundum, adhesion.

Введение. Актуальность исследований состоит в необходимости защиты керамических роликов конвейерных печей, предназначенных для обжига керамических плиток, от налипания частиц глазури и керамической массы. В производственной практике с целью защиты роликов от загрязнений, которые после снятия роликов с печных агрегатов удаляются на специальных установках, на тыльную рельефную сторону плиток наносят слой ангоба. Этот слой наносимого ангоба не должен в дальнейшем затруднять укладку плиток на стены или полы помещений.

Применяемые в настоящее время в производстве керамических плиток ангобы для защиты поверхности керамических роликов путем нанесения промазки на тыльную сторону плиток включают следующие импортные сырьевые

материалы: глинозем и магнезитовый порошок, поставляемый из России, и глину огнеупорную – из Украины. Причем содержание магнезитового порошка составляет 60–80%^{*1}. стоимость – 395 долл. США за 1 т при годовой потребности около 70 т. Глинозем и глина огнеупорная вводятся в примерно одинаковых количествах.

Целью исследований является синтез ангобов для нанесения на тыльную сторону плиток на основе сырьевой смеси, содержащей нереализуемые в настоящее время отходы производства – отработанные гипсовые формы, образующиеся на ОАО «Керамин» при изготовлении

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

санитарных керамических изделий методом шликерного литья.

Для изготовления гипсовых форм используются гипс, отвечающий требованиям ТУ 21 РСФСР 153-90 «Вязущие гипсовые высокопрочные сепарированные специального назначения» марки Г-16, поставляемый ЗАО «Самарский гипсовый комбинат» (Россия).

Предпосылкой использования боя гипсовых форм в составе ангобов является стабильность синтезируемой в процессе термообработки в интервале температур 1150–1200°C фазы ангидрида CaSO_4 и сродство ее с материалом, используемым для укладки плиток на стены при их облицовке или устройстве полов.

Основная часть. Синтез ангобных покрытий осуществляли в следующей системе сырьевых материалов, включающих, %: глина огнеупорная «Гранитик-Веско» (Украина) 16–28; глинозем технический NO-105 (Германия) 8–12 и бой отработанных гипсовых форм, образующийся при литье санитарных керамических изделий на ОАО «Керамин», – 64–76 (рис. 1). Усредненный химический состав сырьевых материалов, используемых при синтезе, приведен в таблице.

Бой гипсовых форм представляет собой пористый материал с включениями на их поверхности остатков керамической массы после литья санитарных керамических изделий.

Дифференциально-сканирующей калориметрией установлено, что при нагревании гип-

совых форм наблюдается ряд термических эффектов, которые в соответствии с [1, 2] обусловлены следующими фазовыми переходами.

Наиболее глубокий эндотермический эффект с минимумом при 152,0°C обусловлен дегидратацией двухводного гипса до полугидрата. При 172,7°C эндоэффект обусловлен образованием β -обезвоженного полугидрата. Небольшой экзоэффект при 375,2°C связан с перестройкой структуры и превращением нерастворимого ангидрида в растворимый. Неглубокий эндоэффект при 719,9°C связан с диссоциацией ангидрида. При температуре 890°C эндотермический эффект обусловлен образованием эстрих-гипса $\text{CaSO}_4 + n\text{CaO}$.

Методом РФА установлено, что фазовый состав боя гипсовых форм представлен гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дифракционные максимумы по интенсивности имеют отклонения от справочных данных [3], что свидетельствует о несовершенстве его кристаллической структуры.

Приготовление ангобных суспензий производилось мокрым помолом составляющих компонентов в шаровой мельнице мокрого помола до остатка на сите № 0063 (10000 отв./см²) не более 1,2%.

Для обеспечения требуемых реологических свойств покрытий и улучшения адгезии суспензий к поверхности керамических плиток вводились карбоксилметилцеллюлоза и триполифосфат натрия по 0,3–0,5% сверх 100% составляющих ангобов.

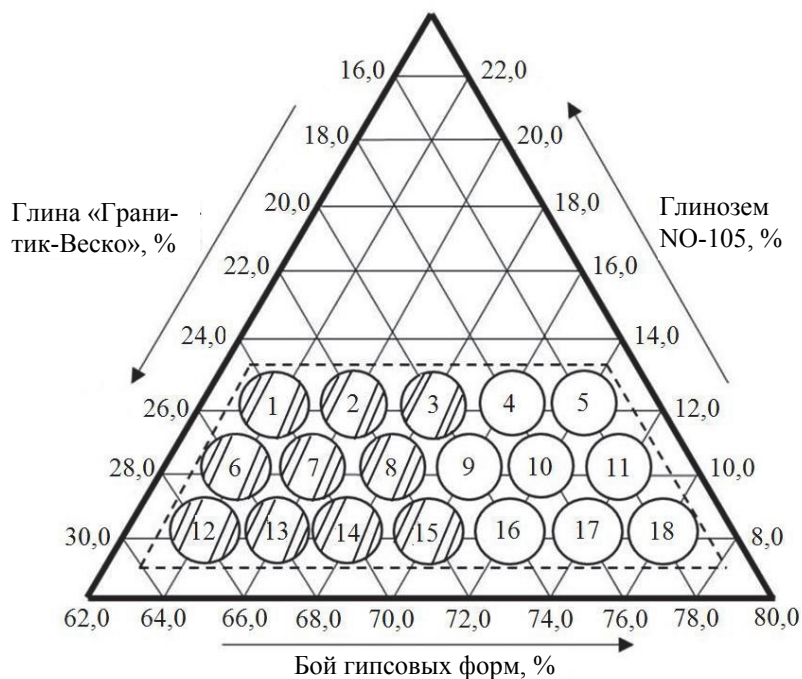


Рис. 1. Область синтезированных составов ангобов, %:
 --- область изученных составов; 1, 2, 3, ..., 18 – номер состава;
 ○ – гладкое, равномерное покрытие без дефектов поверхности;
 ⊗ – недостаточно гладкое покрытие с наличием бугорков

Усредненный химический состав исходных компонентов для получения ангобов

Наименование компонентов	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Другие оксиды	Потери при прокаливании
Глина «Гранитик-Веско»	60,00	26,40	0,29	1,00	0,41	2,11	1,32	MgO – 0,29	7,93
Глинозем NO-105	0,20	99,54	0,02	0,04	0,11	–	1,32	CuO – 0,01	–
Бой гипсовых форм	0,80	0,25	37,37	0,17	–	0,07	–	SrO – 0,17 SO ₃ – 44,82	16,35

Рабочая плотность ангобной суспензии составляла 1240–1300 кг/м³. Ангоб при нанесении на тыльную рельефную сторону плиток толщиной 0,1–0,3 мм обеспечивал ровную гладкую поверхность.

Плитки с нанесенными ангобными покрытиями толщиной слоя 0,3 мм подвергались обжигу в конвейерной роликовой печи при температуре 1200 ± 3 °С.

Продолжительность обжига составляла 42 ± 1 мин, выдержка при максимальной температуре – 23 ± 1 мин. Качество покрытий после обжига ангобов определялось преимущественно наличием в составе огнеупорной глины «Гранитик-Веско». При ее содержании 16–20% формировалось гладкое, ровное покрытие преимущественно белого цвета, увеличение содержания глины до 22–28% обуславливало формирование недостаточно гладкого покрытия кремово-белого цвета с наличием бугорков.

Большинство синтезированных ангобов характеризовались достаточным спеканием их с керамической основой плиток. Исключение составляли составы 1, 6 и 12–16, которые сравнительно легко удалялись после обжига с их рельефной поверхности при воздействии на них волосяной щеткой или ветошью из хлопчатобумажных и синтетических тканей.

Термический анализ исследованных шихт сырьевых компонентов осуществляли на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 25–1200 °С в нейтральной среде с погрешностью ± 1 °С.

Фазовый состав образцов проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Излучение CuK_α. Запись проводилась в диапазоне углов 2θ, составляющем 5–80°.

Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Joint Commitecon Fowder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение Diffrac Plus фирмы Brucker.

Структура ангобов исследовалась с помощью сканирующего микроскопа JSM 5610 (Япония).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ангобов измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы NETSCH (Германия) в интервале температур 20–400 °С при записи показаний индикатора часового типа. Погрешность измерения составляла ± 0,5 · 10⁻⁷ К⁻¹.

Дифференциально-термический анализ проводили с помощью термоаналитической системы TGA/DSC – 1/1600 HF фирмы Mettler Toledo Instruments (Швейцария) при скорости подъема температуры 10 °С/мин, массе навески 1,0 г и чувствительности 1/10. Погрешности измерения температуры составляли ± 2 °С, потеря массы ± 1%.

Химический состав исходных материалов и синтезированных ангобов определялся с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра XRE-1800 фирмы Shimadzu (Япония). Огнеупорность образцов определили по методике ГОСТ 4069.

Воздушная усадка ангобов характеризовалась значениями 0,8–1,3% и возрастала с повышением содержания в составе огнеупорной глины. Значения огневой усадки также определялись в основном содержанием огнеупорной глины и составляли 8,6–11,7%. Общая усадка находилась в пределах от 9,6 до 12,9%. Установлено, что повышение содержания боя гипсовых форм обуславливает незначительный рост значения усадки, а глинозем снижает ее значения.

Характеристиками степени спекания синтезированных образцов являются водопоглощение, кажущаяся плотность и открытая пористость.

Так, значения водопоглощения ангобов находятся в интервале 5,1–6,5%. Показатели кажущейся плотности составляют 2340–2490 кг/м³; открытой пористости – 7,3–16,8%. Указанные значения свидетельствуют о сравнительно невысокой степени спекания ангобов, и жидкая фаза в них формируется в основном за счет глины «Гранитик-Веско».

Графическая зависимость указанных свойств составов ангобов от содержания боя гипсовых форм, введенного взамен глины «Гранитик-Веско», представлена на рис. 2.

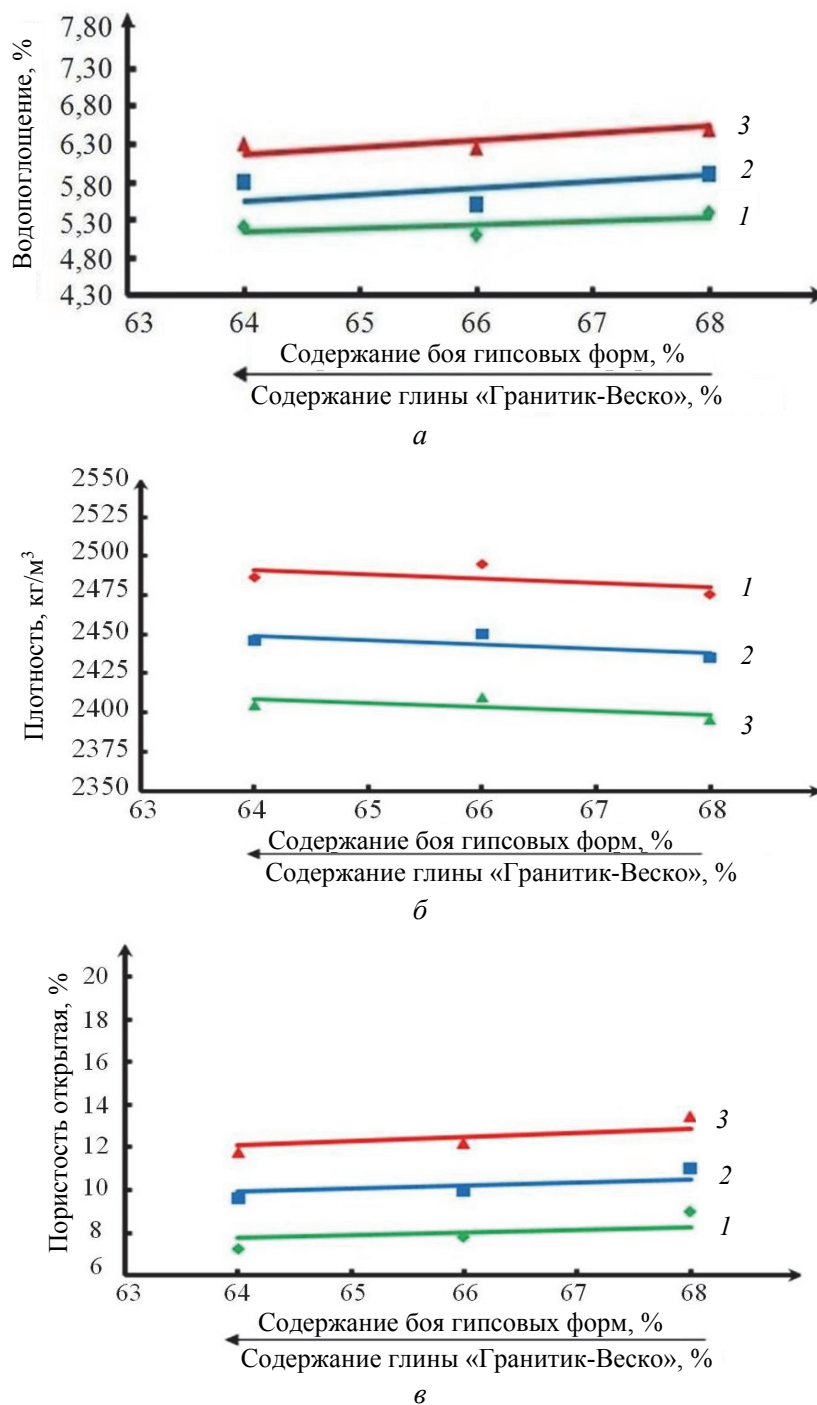


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (а), кажущейся плотности (б) и открытой пористости (в) ангобов от содержания боя гипсовых форм, введенных взамен глины «Гранитик-Веско», при содержании глинозема:
1 – 8,0%; 2 – 10,0%; 3 – 12,0%

Значения ТКЛР синтезированных ангобов находятся в интервале $(5,00-7,02) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и закономерно повышаются с ростом содержания боя гипсовых форм, введенных как взамен глинозема, так и глины «Гранитик-Веско». Керамическая основа характеризуется ТКЛР, который в зависимости от типа керамической плитки составляет $(6,5-7,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Установлено, что исследуемые образцы обеспечивают огнеупорность выше 1350°C .

Исследование фазовых переходов в синтезированных ангобах при нагревании проводилось для составов оптимальной области на основе справочных данных [1, 2]. Кривые ДСК показаны на рис. 3.

Наиболее глубокий эндотермический эффект с максимумами при температурах $151,4;$

158,3 и 155,1°C соответственных для масс составов 7, 9 и 11 обусловлен диссоциацией двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В интервале температур 161,7–174,1°C эндоэффект обусловлен образованием β -обезвоженного полугидрата.

При температуре 407°C фиксируется слабый экзотермический эффект, который обусловлен перестройкой кристаллической решетки β -обезвоженного полугидрата с превращением в растворимый β - CaSO_4 .

Неглубокие эндотермические эффекты для ангобных составов при температурах 487,9; 489,0 и 490,0°C обусловлены выделением конституционной воды из гидрослюды частичной перестройкой ее структуры [4]. Разложение каолинита с удалением химически связанной воды и аморфизацией обусловлено неглубоким эндоэффектом при температуре 647,6°C. Эндоэффектом при 930,2°C вызван полным разрушением структуры гидрослюды [4].

При температуре 1066,2°C происходит образование эстрих-гипса $\text{CaSO}_4 + n\text{CaO}$ по реак-

ции $2\text{CaSO}_4 \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, чему соответствует неглубокий эндотермический эффект.

Эндотермический эффект небольшой интенсивности при максимуме 1097,5; 1092,4 и 1090,4°C связан, очевидно, с образованием алюмосиликатов кальция.

При 1150°C небольшой эндотермический эффект обусловлен полиморфным превращением ангидрита (α - CaSO_4) [1], а при 1184,1; 1186,5 и 1187,8 – переходом ангидрита II (AII) в ангидрит I (AI).

Образование эстрих-гипса связано с выделением летучих составляющих, в том числе диоксида серы SO_2 , который относится к веществам III класса опасности – умеренно опасным веществам [5].

В связи с этим проводилось исследование потерь массы сырьевой смеси с помощью дифференциально-термического метода анализа.

Установлено, что потери массы при указанном термическом эффекте составляют 1,5%, что существенного влияния на повышение концентрации диоксида серы в воздухе рабочей зоны не оказывает.

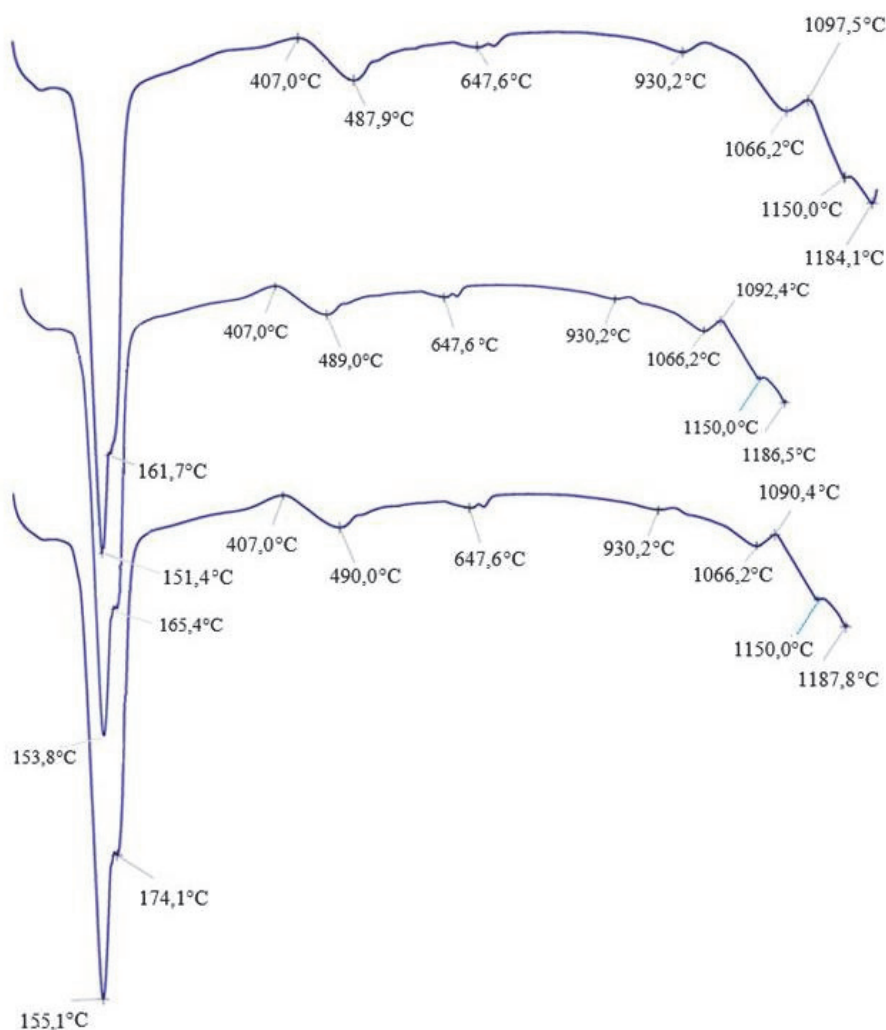


Рис. 3. ДСК синтезированных ангобных покрытий

Следует отметить, что все термические эффекты, характерные для глины огнеупорной, включающие каолинит (60–70%) и гидрослюда (25–35%) [4], отличаются стабильностью температур для всех исследованных ангобов. Это может быть связано со сравнительно небольшим их количеством в составе сырьевой композиции.

Рентгенофазовым анализом установлено, что фазовый состав ангобов определяется преимущественно составом и основной кристаллической фазой является ангидрит.

Дифрактограммы образцов ангобных покрытий представлены на рис. 4.

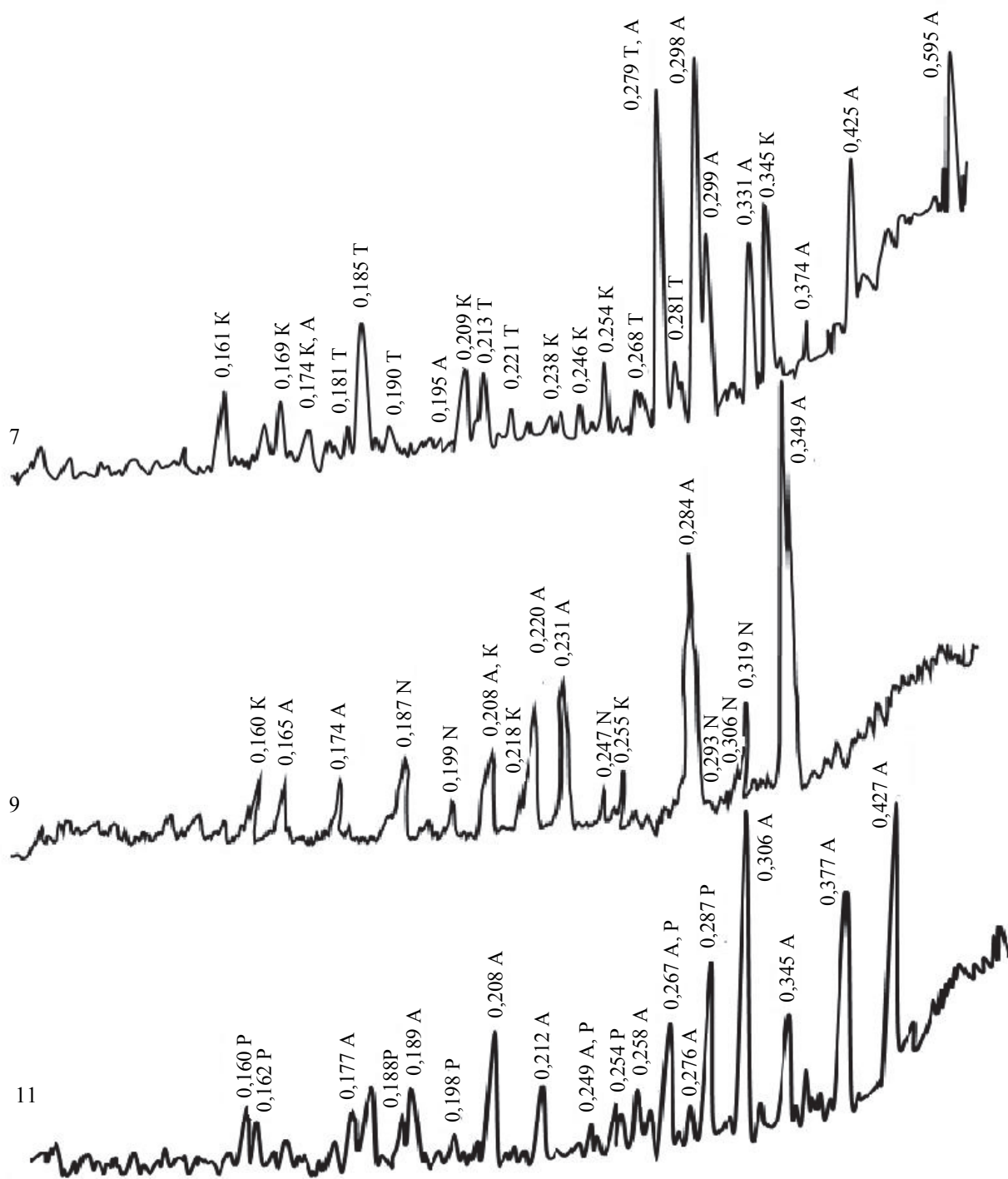


Рис. 4. Дифрактограммы ангобных покрытий:
 А – α - CaSO_4 (ангидрит); К – α - Al_2O_3 (корунд);
 Т – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (алит); N – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит);
 P – $3\text{CaO} \cdot \alpha\text{SiO}_2$ (ранкинит)

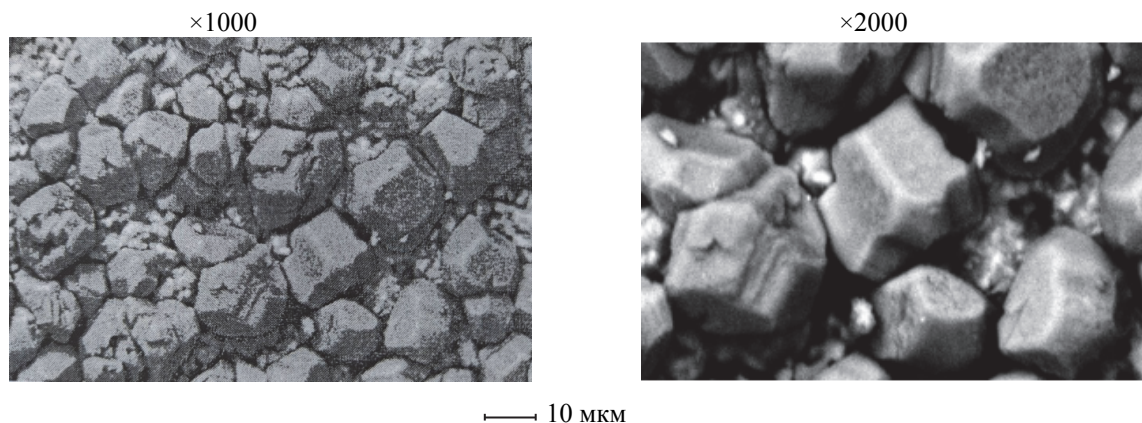


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки ангобного покрытия оптимального состава

По результатам рентгенофазового анализа можно заключить, что основными кристаллическими составляющими состава № 7 являются ангидрит ($\alpha\text{-CaSO}_4$), корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Для оптимального состава № 9 характерна кристаллизация ангидрита, корунда и анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). В составе № 11 установлено наличие ангидрита и ранкинита ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

Электронно-микроскопическими исследованиями ангобного покрытия оптимальной области составов подтверждено формирование кристаллической структуры, представленной объемными кристаллическими образованиями (рис. 5), имеющими четкую огранку, близкую к классическому габитусу ангидрита [3]. Преобладают кристаллы размером 15–20 мкм. Пространство между ними заполнено изоморфными образованиями размером 0,1–0,3 мкм (рис. 5).

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования синтезированных по-

крытий в условиях промышленного производства.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность использования отработанных гипсовых форм в сочетании с глиноземом и огнеупорной глиной для синтеза ангобов, применяемых в производстве керамических плиток, для защиты керамических роликов конвейерных печей от налипания глазури и керамической массы. В результате исследований определены физико-химические свойства ангобов, обеспечивающие требуемые эксплуатационные характеристики, установлены технологические параметры и оптимальные режимы получения ангобов.

Изучены процессы, протекающие при термической обработке ангобов, определено, что основной кристаллической фазой, синтезируемой в процессе обжига, является α -ангидрит с близкой к классической формой кристаллов. Присутствуют также примеси анортита, корунда, алита, ранкинита в зависимости от состава исходной смеси.

Список литературы

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник / под общ. ред. А. В. Федронской. М.: Изд-во АСВ, 2004. 488 с.
2. Горшков В. С. Термография строительных материалов. М.: Изд-во лит. по строительству, 1968. 238 с.
3. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.
4. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова и [др.]. Л.: Недра, 1974. 400 с.
5. Перечень регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ: сан. нормы: утв. постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь 31.12.2008, № 240. Минск: РНПЦГ, 2008. 205 с.

References

1. *Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye)* [Gypsum materials and products (production and use)]. Ed. by A. V. Fedronskaya. Moscow, Izdatel'stvo ASV Publ., 2004. 488 p.
2. Gorshkov V. S. *Termografiya stroitel'nykh materialov* [Thermography of building materials]. Moscow, Izdale'tstvo literatury po stroitel'stvu Publ., 1968. 238 p.
3. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savel'yev V. G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv* [Methods of physic-chemical analysis of binders]. Moscow, Vysshaya shkola, 1981. 335 p.
4. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 400 p.

5. *Perechen' reglamentirovannykh v vozdukhke rabochey zony vrednykh veshchestv: sanitarnyye normy* [List of hazardous substances regulated in the air of the working area: sanitary standards]. Minsk, RNPTsG Publ., 2008. 205 p.

Информация об авторах

Жукова Ирина Ивановна – магистрант факультета заочного обучения. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhukovaii@keramin.com

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Моложавцев Станислав Евгеньевич – студент факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: molozhvtsev@list.ru

Information about the authors

Zhukova Irina Ivanovna – Master's degree student, the **Faculty of Extramural Studies**. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhukovaii@keramin.com

Levitskii Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramic Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Molozhvtsev Stanislav Evgen'yevich – student of the Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: molozhvtsev@list.ru

Поступила 15.06.2020