УДК 666.3.017, 666.3.019

М.В. ПЛЕШКО, инженер (pleshkomv@yandex.ru), М.С. ПЛЕШКО, д-р техн. наук (mixail-stepan@mail.ru)
Ростовский государственный университет путей сообщения
(344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2)

Разработка нового состава ангоба на основе криолита и анортозита

Продемонстрирована необходимость применения ангоба для производства керамической плитки по технологии скоростного однократного обжига с использованием красножгущихся сырьевых материалов. Разработан новый состав покрытия с улучшенными показателями декоративных и физико-механических свойств, в котором вместо дорогостоящей фритты использован криолит искусственный технический, а турецкий полевой шпат и глинозем частично заменены на анортозит. На основе комплекса лабораторных исследований подобрана оптимальная рецептура ангоба, в состав которого вошли полевой шпат MAN/19; силикат циркония NATA/4; глина владимировская ВКС-2; технический глинозем марки Г-0 (УАЗ-СУАЛ); каолин КН-83 глуховецкий; анортозит; криолит искусственный технический и песок кварцевый ВС-050-1. Применение разработанного состава позволяет обеспечить высокие качественные показатели керамического покрытия при низкой себестоимости исходного сырья.

Ключевые слова: керамическая плитка, ангоб, фритта, криолит, анортозит.

M.V. PLESHKO, Engineer (pleshkomv@yandex.ru), M.S. PLESHKO, Doctor of Science (Engineering) (mixail-stepan@mail.ru)
Rostov State Transport University (2, Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Square, Rostov-na-Donu, 344038, Russian Federation)

Development of a New Composition of Engobe on the Basis of Cryolite and Anorthosite

The need for using the engobe for manufacturing ceramic tiles according to the technology of rapid single firing with the use of red-burning raw materials is demonstrated. A new coating composition with improved characteristics of decorative and physical-mechanical properties has been developed; artificial technical cryolite instead of expensive frit is used in it and Turkish feldspar and alumina are partially replaced with anorthosite. Optimum formulation has been selected on the basis of the complex of laboratory study; it includes feldspar MAN/19, zirconium silicate NATA/4, Vladimirovskaya clay VKS-2, technical alumina of G-0 brand (UAZ-SUAL), Glukhovetsky kaolin KN-83, anorthosite, artificial technical cryolite, and quartz sand VS-050-1. The use of the developed composition makes it possible to ensure high qualitative indexes of the ceramic coating at low self-cost of initial raw materials.

Keywords: ceramic tale, engobe, frit, cryolite, anorthosite.

Для производства готового изделия на керамический камень необходимо нанести декоративное покрытие, которое будет во многом определять эстетические и физико-механические свойства плитки [1]. При использовании умереннокрасножгущихся масс возникает необходимость полного скрытия цвета и структуры керамического камня для возможности применения широкой номенклатуры колориметрических решений [2]. Использование только глазурного покрытия предопределяет большие технологические трудности, поскольку функция скрытия цвета и структуры черепка возлагается на глазурь. Поэтому в условиях скоростного однократного обжига керамической плитки на основе умереннокрасножгущихся масс целесообразно использовать комбинацию из ангобного и глазурного слоя.

Ангоб представляет собой промежуточный по составу, микроструктуре и свойствам материал, который характеризуется более высоким количеством стеклофазы, чем в керамическом камне, но преимущественно твердофазовым спеканием в отличие от глазури. Он скрывает нежелательную окраску керамического камня и закрывает дефекты его поверхности. Этот слой должен создать достаточно плотное спекшееся покрытие, которое в дальнейшем будет препятствовать миграции влаги и растворов солей с образованием высолов. Ангоб также выполняет роль компенсатора при температурных деформациях камня и глазури, благодаря чему повышается долговечность готового керамического изделия [3].

В результате комплекса лабораторных испытаний и математического моделирования авторами разработан эффективный состав керамической массы для производства плитки по технологии однократного обжига. Оптимальное соотношение компонентов в сырьевой массе составляет: глина владимировская ВКС-3 (беложгущаяся) – 55%; глина маркинская (красножгущаяся) – 16%; гранит – 8%; габбро-долерит – 16%; бой плитки дробленый – 5% [4].

В настоящее время широкое распространение получили ангобы, содержащие значительное количество фритт. В качестве базового в настоящем исследовании принят стандартный состав белого ангоба AH-STD (состав № 1, табл. 2), который используется на одном из российских предприятий для производства керамической облицовочной плитки по технологии однократного обжига. Этот состав отвечает основным требованиям, предъявляемым к ангобам, но имеет ряд недостатков. Так, содержание 20% фритты испанского производства позволяет получить плотное спекшееся покрытие за ко-

Таблица 1

Материал	Химический состав криолита искусственного технического								
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	MgO	K_2O+Na_2O	P_2O_5	OF_2	ППП
Криолит искусственный технический (ЗАО «Химпэк»)	0,4	0,04	17,1	0,04	0,01	26,72	0,04	55,2	0,45

Таблица 2

Компонент	Содержание, мас. %					
	АН-STD	АН-1	АН-2	АН-3	АН-4	АН-5
Фритта FO-7 (Испания)	20	18	16	11	3	–
Полевой шпат MAN/19 (Турция)	47					
Силикат циркония NATA/4	4					
Глина владимировская ВКН-2	18					
Технический глинозем марки Г-0 (УАЗ-СУАЛ)	2					
Каолин КН-83 глуховецкий	9	9	9	9	12	14
Криолит искусственный технический	–	2	4	4	4	4
Песок кварцевый ВС-050-1 Мураевня (Рязанская обл.)	–	–	–	5	10	11
Триполифосфат натрия*	0,3					
Примечание. * Триполифосфат натрия вводился сверх 100%.						

роткий промежуток времени. Вместе с тем усложняется регулирование процесса обжига из-за опасности образования чрезмерного количества прозрачного расплава, снижающего белизну и повышающего прозрачность [5]. В состав ангоба АН-STD входят дорогостоящие компоненты иностранного производства, что делает его применение совместно с разработанным сырьевым составом на основе умеренно красножгущихся глин экономически нецелесообразным [6].

Таблица 3

Характеристики	Содержание, мас. %					
	АН-STD	АН-1	АН-2	АН-3	АН-4	АН-5
Воодопоглощение, %	1,45	1,45	1,44	1,41	1,4	1,4
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	2,1
Белизна, среднее значение КО, %	72	73	75	75	76	77

С учетом этого проведено исследование по совершенствованию базового состава ангоба АН-STD. Содержащаяся в нем фритта интенсифицирует процесс образования жидкой фазы. Заменить ее другим сырьевым материалом можно при условии наличия в нем высокореакционных компонентов, которые способны обеспечить аналогичный эффект [7].

Одним из таких компонентов является криолит, применяемый для производства стекла и эмалей. Этот минерал относится к классу природных фторидов, представлен в виде кристаллических скоплений со стеклянным блеском [8]. Как показали результаты исследований, криолит является мощным минерализатором, способным при наличии щелочных оксидов обеспечивать интенсивное образование расплава в керамическим массах уже при температуре 800°С [9], что позволяет говорить о возможности замещения им части дорогостоящих фритт. Кроме того, образовавшийся расплав отличается низкой вязкостью, что, при наличии большого количества тугоплавкого сырья в составе ангоба позволяет достичь равномерного обволакивания частиц и обеспечить плотную микроструктуру [9]. Однако его месторождения достаточно ограничены, и часто содержат органические включения и окрашивающие примеси. Поэтому особую актуальность приобретает использование искусственного технического криолита, получаемого в заводских условиях в соответствии с ГОСТ 10561–80 «Криолит искусственный технический. Технические условия».

Химический состав криолита искусственного технического представлен в табл. 1.

Таблица 4

Компонент	Содержание, мас. %				
	АН-6	АН-7	АН-8	АН-9	АН-10
Полевой шпат MAN/19 (Турция)	37	27	17	7	–
Силикат циркония NATA/4	4				
Глина владимировская ВКС-2	18	18	18	19	22
Технический глинозем марки Г-0 (УАЗ-СУАЛ)	2	2	2	1	1
Каолин КН-83 глуховецкий	14				
Анортозит	10	20	30	40	44
Криолит искусственный технический	4				
Песок кварцевый ВС-050-1 Мураевня (Рязанская обл.)	11				
Триполифосфат натрия*	0,3				
Примечание. * Триполифосфат натрия вводился сверх 100%.					

Как видно из табл. 1, криолит искусственный технический имеет низкое содержание Fe_2O_3+TiO_2. А так как именно эти компоненты являются красящими оксидами, можно предположить, что данный вид сырья обеспечит широкий интервал спекания при обжиге. При этом можно получить ангоб с высоким коэффициентом отражения.

На основании вышеизложенного разработаны и исследованы шихтовые составы ангобов с включением криолита искусственного технического (табл. 2).

В составах АН-1–АН-4 постепенно производилось уменьшение содержания фритты FO-7, а из состава АН-5 она была полностью исключена, при этом содержание криолита увеличилось с 0 до 4% по массе. Дальнейшее увеличение процентного содержания криолита нецелесообразно, так как это приводит к образованию чрезмерного количества расплава, росту растекаемости ангоба и появлению потеков при обжиге. Для увеличения тугоплавкости в составы АН-3–АН-5 введен кварцевый песок ВС-050–1, а для повышения белизны ангоба в составах АН-4–АН-5 увеличено содержание глуховецкого каолина КН-83.

Основные послеобжиговые свойства ангобов приведены в табл. 3.

В разработанных составах произошло улучшение основных качественных показателей: увеличилось среднее значение КО белизны, снизился показатель пористости. После замены фритты на криолит при спекании наблюдается образование жидкой фазы. Это подтверждает высокореакционную способность криолита и позволяет производить дальнейшую модификацию составов ангоба путем введения боле дешевых компонентов.

Учитывая полученные результаты, исследована возможность уменьшения в разработанных составах процентного содержания импортных сырьевых материалов – полевого шпата и глинозема. Необходимость их использования обусловлена низким качеством аналогичных отечественных сырьевых материалов, поэтому рассмотрена возможность применения нового компонента – анортозита [10].

Анортозит представляет собой полевошпатовый концентрат, отличающийся высоким содержанием оксидов алюминия и кальция и низким – щелочей и железа, что позволяет прогнозировать его высокую реакционную способность. Основной сферой его применения является производство стеклокристаллических материалов, стекловолокна и беложгущихся масс для каменного литья, т. е. материалов, которые по своему фазовому составу и структуре максимально близки к ангобному покрытию. Месторождения анортозита расположены в Украине, Латвии, на Кольском полуострове, в Восточной Сибири и Приморье, также встречаются менее мощные залежи на Северном Кавказе [11].

Таблица 5

Характеристики	Содержание, мас. %				
	АН-6	АН-7	АН-8	АН-9	АН-10
Водопоглощение, %	1,4	1,38	1,35	1,32	1,29
Пористость, %	4,87	4,79	4,78	4,69	4,65
Плотность, г/см^3	2,1	2,15	2,17	2,21	2,19
Белизна, среднее значение КО, %	76	75	77	79	76

Разработанные шихтовые составы ангобов с использованием анортозита приведены в табл. 4.

В составах АН-6–АН-10 постепенно уменьшалось содержание турецкого полевого шпата MAN/19 с 37% вплоть до его полного исключения. В составах АН-9–АН-10 также снижено содержание технического глинозема марки Г-0 (УАЗ-СУАЛ) с 2 до 1%. Вместо этих компонентов введен анортозит, максимальное содержание которого в составе АН-10 составляет 44%. В составах АН-9 и АН-10 также увеличено содержание Владимировской глины ВКС-2 для обеспечения оптимальной тугоплавкости.

Основные послеобжиговые свойства ангобов представлены в табл. 5.

Анализ полученных результатов показывает, что в составах АН-6–АН-8 происходит плавное улучшение основных послеобжиговых свойств. Это подтверждает эффективность анортозита как заменителя полевого шпата.

В качестве оптимального может быть принят состав АН-9. Он имеет наивысшие показатели белизны при существенном снижении содержания полевого шпата и глинозема. Дальнейшее уменьшение содержания данных компонентов нецелесообразно. Это подтверждают результаты испытаний состава АН-10, который характеризуется невысокими качественными показателями из-за слишком большого количества в нем соединений железа.

Таким образом, в результате исследований получен новый эффективный состав ангоба со следующим содержанием компонентов (по массе): 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%. В сравнении с известными составами он позволяет получить высококачественное покрытие при более низкой себестоимости сырья. Новый ангоб может применяться для производства керамической облицовочной плитки по технологии однократного обжига в сочетании с разработанной ранее керамической массой [4], а при соответствующем обосновании и с другими составами керамических масс.

Список литературы

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. Жуков А.Д., Горбунов Г.И., Белаш Н.А. Энергосберегающая технология керамической плитки // *Вестник МГСУ*. 2013. № 10. С. 122–130.
3. Галенко А.А., Верченко А.В. Совершенствование технологии производства керамических строительных материалов однократного обжига // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2011. № 4. С. 88–91.
4. Плешко М.В., Плешко М.С. Керамические массы однократного обжига на основе габбро-долерита и уме-

References

1. Solodskij N.F., Shamrikov A.S. Raw materials and ways to improve the efficiency of production of building ceramics. Steklo i keramika. 2009. No. 1, pp. 26–29. (In Russian).
2. Zhukov A.D., Gorbunov G.I., Belash N.A. Energy-saving technology of ceramic tiles. Vestnik MGSU. 2013. No. 10, pp. 122–130. (In Russian).
3. Galenko A.A., Verchenko A.V. Improvement of production technology of ceramic building materials single firing. Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki. 2011. No. 4, pp. 88–91. (In Russian).
4. Pleshko M.V., Pleshko M.S. Ceramic materials based on single-firing gabbro-dolerita and moderately red-burning

реннокрасножгущейся глины // *Стекло и керамика*. 2015. № 1. С. 21–24.
5. Зубехин А.П., Куликов В.А., Попова Л.Д. Разработка состава ангоба для керамических облицовочных плиток // *Стекло и керамика*. 2003. № 2. С. 15–17.
6. Адылов Г.Т., Меносманова Г.С., Рискиев Т.Т. Руми М.Х., Файзиев Ш.А. Перспективы расширения сырьевой базы для керамического производства // *Стекло и керамика*. 2010. № 2. С. 29–31.
7. Голенко А.А. Разработка состава ангоба для облицовочной керамической плитки однократного обжига // *Технические науки*. 2010. № 1. С. 88–91.
8. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Часть 2 // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307. № 2. С. 165–169.
9. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Ступко О.В. Фазовые превращения в системах: полиминеральное глинистое сырье–примеси–минерализатор // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 1. С. 51–59.
10. Бубнова Т.П., Гаранжа А.В. Особенности технологической минералогии анортозитов – сырья многоцелевого назначения // *Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: сб. науч. статей. По материалам III Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск*, 2009. С. 94–97.
11. Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. Композиты на основе анортозитов и их свойства // *Строительные материалы*. 2012. № 1. С. 64–69.

clay. Steklo i keramika. 2015. No. 1, pp. 21–24. (In Russian).
5. Zubehin A.P., Kulikov V.A., Popova L.D. Development of angoba for ceramic tiles. Steklo i keramika. 2003. No. 2, pp. 15–17. (In Russian).
6. Adylov G.T., Menosmanova G.S., Riskiev T.T., Rumi M.H., Fajziev Sh.A. Prospects of expanding the raw material base for the ceramics industry. *Steklo i keramika*. 2010. No. 2, pp. 29–31. (In Russian).
7. Golenko A.A. Development of angoba for veneering ceramic tiles single-fired. *Tehnicheskie nauki*. 2010. No. 1, pp. 88–91. (In Russian).
8. Bojarko G.Ju., Hat'kov V.Ju. Production and consumption of fluoride mineral resources in Russia. Part 2. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*. 2004. Vol. 307. No. 2, pp. 165–169. (In Russian).
9. Nikiforova Je.M., Eromasov R.G., Stupko O.V. Phase transformations in the system: polymineral loam soil impurity-mineralizer Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2013. No. 1, pp. 51–59. (In Russian).
10. Bubnova T.P., Garanzha A.V. Features of technological mineralogy anorthosite - raw materials, multi-purpose. *New methods of technological mineralogy in the evaluation of metallic ores and industrial minerals: a collection of scientific articles. According to the materials of III Russian seminar on technological mineralogy*. Petrozavodsk. 2009, pp. 94–97. (In Russian).
11. Skamnickaja L.S., Bubnova T.P. Composites on the basis of anorthosites and their properties. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 1, pp. 64–69. (In Russian).