

АНГОб

Engobe



Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» - Технический эксперт Союза производителей сухих строительных смесей.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company "Colourit-Mehanohimia" - the Technical expert of The Union of manufacturers of dry building mixes.

Аннотация. В статье обсуждается применение новых механоактивированных минеральных пигментов ярких цветов, характерных для органических пигментов, в технологии создания ангобированной плитки и лицевого кирпича ЩД-1 и ЩД-2 на производственных мощностях Кучинского керамкомбината.

Summary. The article discusses the use of new mechano-activated mineral pigments of bright colors, characteristic of organic pigments, in the technology of creating angobized tiles and face bricks SCHD-1 and SCHD-2 at the production facilities of the Kuchinsky ceramic plant.

Ключевые слова: Механоактивированные минеральные керамические пигменты. Дулёвский красочный завод. Высокая оценка базовой номенклатуры показателей качества ангобированной плитки и лицевого кирпича одинарного и сдвоенного. Вклад в строительное материаловедение.

Keywords: Mechano-activated mineral ceramic pigments. Dulevo colorful plant. The high rating of the base item quality indicators ingibirovannoj tile and face brick single and double. Contribution to building materials science.

Ангоб (фр. engobe — обмазка) — тонкий слой сырой белой или цветной глины, который наносят на поверхность керамического изделия до его обжига. Основная функция ангоба — маскировка грубой фактуры или нежелательного цвета черепка (не обожжённой глины). ru.wikipedia.org > **Ангоб**

По своему составу ангобы делятся на флюсные (используемые для архитектурно-строительной керамики) и глинисто-песчаные (применяются для майолики). Также существует деление ангобов на белые и цветные. В основе приготовления белых лежат беложгущиеся глины, а цветные получают с помощью природно-окрашенных глин и керамических высокотемпературных пигментов.

Для получения цветных ангобов применяют и белый ангоб, смешивая его с красящим пигментом в количестве от 5 до 10%. Для получения синего цвета

в беложгущуюся глину в виде красителя добавляют оксид кобальта, для зеленого — оксид хрома, а для красного — оксид железа.

Белый ангоб получают из каолина и фаянсовой природной глины. Для приготовления простого белого ангоба необходимо смешать следующие ингредиенты: белая глина; алунд или беложгущаяся глина; толченый кварцевый песок; отмученный мел; полевой шпат; мел.

Белые ангобы, как и цветные, непрозрачны и не имеют блеска.

Ангоб для керамической плитки. Технология относится к промышленности строительных материалов, и может быть использована при производстве облицовочных и фасадных плиток. С целью повышения белизны и снижения стоимости ангоба, он включает следующие компоненты, мас. %: глина беложгущаяся 15-19; стеклобой 27,7-34,5; фаянсовый череп 43,0-50,0; триполифосфат натрия 0,3-0,5 и цирконий содержащая фритта 3,0-7,0.

Причём, состав цирконий содержащей фритты следующий, мас. %: Fe_2O_3 0,005-0,007; CaO 5,29-5,49; MgO 1,49- 1,55; K_2O 0,92-0,96; NaO 4,67-4,87; BaO 20,65-21,49; ZnO 5,64-5,88; BaO 2,09-2,17; ZrO_2 6,21-6,45; F_2 3,53-3,67; Al_2O_3 5,4-5,62; SiO_2 - остальное. Физико-механические показатели следующие: белизна 76-83 %; морозостойкость более 90 циклов, водопоглощение 0,9-3,12%, усадка 7,62- 8,65%.

Рассмотрим эффективность применения механоактивированных пигментов для окраски ангоба.

Таблица 1.1

Механоактивированные керамические высокотемпературные пигменты

Физико-химические характеристики высокотемпературных пигментов под общим названием рецептур "Колорит".

№ п/п	Показатели*)	Ед. изм.	Значение показателя для высокотемпературного пигмента								Методы испытаний
			Хризантема	Лилия	Лотос	Черная ночь	Чёрное море	Гладиолус	Яблоневый цвет	Эшольция	
1	Цвет	1)	белый	белый	белый	чёрный	чёрно-синий	красно-коричн.	нежно-розовый	ярко-оран-жевый	Визуально
2	Массовая доля воды и летучих веществ, не более	%	0,5	0,5	0,5	2,0	2,0	0,5	0,5	1,5	ГОСТ 21119.1 Раздел 2
3	Массовая доля веществ, растворимых в воде, не более	%	0,5	1,2	0,5	1,3	1,3	1,0	0,5	1,0	ГОСТ 21119.2 Раздел 1
4	Остаток на сите с сеткой N-0056, после сухого просеивания, не более	%	1,0	1,5	1,0	3,0	3,0	1,5	1,0	2,0	ГОСТ 21119.4 Раздел 2

1) Цвет соответствует эталону, согласованному с заказчиком *) В соответствии с требованиями нормативно-технической документации

Таблица 1.2

Физико-химические характеристики высокотемпературных пигментов под общим названием рецептов "Колорит".

№ п/п	Показатели*)	Ед. изм.	Значение показателя для высокотемпературного пигмента								Методы испытания
			Одуванчик	Купальница	Лютик	Кувшинка	Папоротник	Колокольчик	Фрезия	Орех	
1	Цвет	1)	лимонный	канареечный	жёлтый	Тёмно-жёлтый	зелёный	голубой	фиолетовый.	Коричневый	Визуально
2	Массовая доля воды и летучих веществ, не более	%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	2,0	ГОСТ 21111 Раздел 2
3	Массовая доля веществ, растворимых в воде, не более	%	1,0	1,0	1,3	1,0	1,5	1,3	1,3	1,3	ГОСТ 21111 Раздел 1
4	Остаток на сите с сеткой N-0056, после сухого просеивания, не более	%	5,0	5,0	5,0	5,0	2,0	1,2	1,2	2,5	ГОСТ 21111 Раздел 2
1) Цвет соответствует эталону, согласованному с заказчиком *) В соответствии с требованиями нормативно-технической документации											

Таблица 2.

Результаты гранулометрических исследований механоактивированных пигментов¹⁾

№№ образца	Номер Пигмента	Цвет	Образец	Объёмный % частиц $\phi < 0,9$ мкм		Положение max на Гистограммах, мкм	
				2)	3)	2)	3)
1	№ 159	жёлтый		20	36	4	4
4	№ k 7	белый		20	39	4	4
2	№ 255	голубой		20	27	4	4
3	№ 160	зелёный		17	34	4	4
8	№ 1063	чёрный		13	17	4	4
9	№ 1024/1	красный		12	17	4	4
10	№ 180	красно-коричневый		14	19	4	4

- 1) Исследования проведены с помощью лазерного гранулометра фирмы Fritsch (ФРГ) – (He-Ne лазер, λ 632 нм, 5 мВт) в водной дисперсионной среде. Интервал детектирования 0,6-100 мкм.
- 2) До ультразвуковой обработки / 3) После ультразвуковой обработки

Ангоб для керамического кирпича. Технология относится к производству керамических строительных материалов, и может быть использована,

например, при производстве цветного керамического кирпича, применяемого для наружной облицовки зданий, сооружений и создания интерьеров. Ангоб для лицевого керамического кирпича содержит в своем составе, мас. %: волластонитовый концентрат - 31-35, бой бесцветного прозрачного стекла – 35-40, глина беложгущаяся или светложгущаяся – остальное.

Таблица 3. Температура обжига керамических высокотемпературных пигментов

Номер пигмента	Цвет	Образец	Состав	T°С	Стекло	Надглазурные // керам. плитка
№ 159	жёлтый		Pb-Sb	880°С	+	+
№ 170	жёлтый		Pb-Sb	1000°С	+	+
№ 255	голубой		Co-Al	1350°С	+	+
№ 160	зелёный		Co-Cr-Zn	1350°С	+	+
№ 1063	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°С	+	+
№ 1024/1	красный		Cd-S-Se	850°С	+	+
№ 180	красно-коричневый		Zn-Fe-Cr	1365°С	+	+

Ангоб готовят по шликерному способу путем мокрого помола в шаровой мельнице. Игольчатая форма кристаллов волластонита обеспечивает хорошую укрывистость ангобного покрытия, а в сочетании с боем стекла - адгезионную прочность покрытия. Блокирование открытых пор на лицевой поверхности изделия за счет плотноспечённого ангобного слоя, приводящее к снижению общей влагонепроводности изделия, при достаточной прочности сцепления декоративного слоя с керамической основой повышает морозостойкость декорированной облицовочной керамики. Высокая химическая чистота волластонитового концентрата и использование боя бесцветного прозрачного стекла (с содержанием красящих оксидов не более 0,20%) повышают белизну покрытия и улучшают декоративные свойства ангобированного изделия. Необходимая цветовая палитра покрытия определяется выбором керамического пигмента. Техническая задача – повышение прочности сцепления с керамической основой, улучшение белизны и морозостойкости изделий.

Таблица 4. Компонентные составы ангобных покрытий. Содержание, мас. %

Компоненты	1	2	3	4	A*	B*
Глина	34	30	29	25	45	15
Волластонитовый концентрат	31	35	31	35	25	40
Стеклобой	35	35	40	40	30	45

1. - за пределами составы
2. Загрузку мельницы производят в два приема. На первом этапе в мельницу загружают дробленые в щековой дробилке до крупности 1-2 мм стеклобой и 10% 5. глины от его массы. Воду добавляют до влажности суспензии 30%. На втором этапе в мельницу загружают оставшуюся часть глины, волластонитовый концентрат и добавляют воду до влажности 40-45%. Помол ведут до остатка на сите №0063 1-1,5%.
3. Для нанесения ангоба на поверхность кирпича после сушки влажность ангоба должна составлять 35-50%.
4. Пигмент сверх 100% согласно эталону, согласованному с заказчиком, но не более 10%.
5. Керамические пигменты Дулевского красочного завода согласно ассортименту.
6. Механоактивированные высокотемпературные пигменты, под общим названием «Колорит». Температура спекания на 300°C ниже Дулёвских пигментов.
7. Полученный ангобный шликер имеет плотность 1,52-1,58 г/см³ и текучесть (через 30 с) 10-12 с (диаметр отверстия вискозиметра - 6 мм).

Таблица 5. Химический состав сырьевых материалов

Компоненты	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	BaO	Δm
Глина	58,34	26,61	1,66	1,16	0,95	1,39	-	9,89
Волластонитовый концентрат	49,11	1,04	1,81	46,09	0,48	0,4	-	-
Стеклобой	71	0,8	0,2	5,5	3,5	17,1	2,2	-

Повышенное содержание глины в данном составе приемлемо в случае использования его для получения двухслойных фасадных облицовочных изделий. Однако при использовании его в качестве ангобного покрытия повышенное содержание глинистой составляющей обуславливает невысокую прочность сцепления тонкослойного покрытия с керамической основой за счет недостаточной степени спекаемости и развитости переходного слоя, что сказывается на снижении морозостойкости декорированных изделий, проявляющееся в отшелушивании тонкослойного покрытия и обнажения керамической основы изделия. Технологической задачей является повышение прочности сцепления ангоба с керамической основой, улучшение декоративных свойств (белизны) и морозостойкости изделий, что обеспечивается добавками волластонитового концентрата и боя бесцветного прозрачного стекла с содержанием красящих оксидов (Fe₂O₃+FeO) не более 0,20%, а также получение цветных покрытий.

Целесообразность выбора волластонитсодержащей добавки в качестве непластичного компонента ангобных масс обусловлена игольчатым габитусом кристаллов волластонита, обеспечивающих хорошую

укривистость покрытия и сцепление с керамической основой, а также прочностные свойства покрытия. Уменьшение количества вводимой добавки волластонитового концентрата менее 31% сказывается на увеличении общей усадки ангоба и снижении прочности сцепления покрытия с керамической основой. Увеличение содержания концентрата более 35% вызывает уменьшение связности ангобного шликера за счет повышения доли непластичных компонентов в составе ангоба, что проявляется в появлении сетки посечек при наборе ангобного покрытия на теле керамической матрицы.

Бой бесцветного прозрачного стекла используется с целью активизации процесса спекания ангоба и развития переходного слоя, обеспечивающего адгезионную прочность покрытия и керамики.

Уменьшение количества вводимой добавки боя стекла менее 30% обуславливает необходимость повышения температуры обжига для интенсификации процесса спекания ангоба. Увеличение содержания стеклобоя более 40% вызывает пережог материала покрытия, что проявляется в локальных вздутиях и оплавлении покрытия.

Таблица 6

Свойства керамических лицевых кирпичей с ангобированным покрытием

Базовая номенклатура показателей качества*	Норма по ГОСТ 530-2012	Составы						Методы испытаний
		1	2	3	4	А*	Б*	
Водопоглощение, %	6,0	0,8	0,8	0,6	0,6	1,5	2,0	7025
Предел прочности на удар, кгм	1,2-1,5	1,7	1,7	1,7	1,7	1,2	1,3	***
Предел прочности ангоба на отрыв, МПа	***	3,2	3,2	3,3	3,3	3,4	2,7	***
Морозостойкость, циклы	50	50	50	50	50	45	40	7025 один раз/квартал
Усадка, н/б, %	***	7,8	7,7	7,9	7,7	8,5	9,2	***
Цвет**	1)							***

*- Удельная эффективная активность естественных радионуклидов должна быть не более 370 Бк/кг. ГОСТ 30108.

** - Обжиг ангобированного кирпича проводят при температуре 950-1100°C.

***- Определяется факультативно.

1) Любой, согласно эталону, согласованному с заказчиком.

Для получения цветных ангобов на основе предлагаемого светложгущегося ангоба достижение необходимой палитры обеспечивается путем ввода в ангобный шликер совместно с волластонитовым концентратом различных керамических механоактивированных высокотемпературных пигментов в количествах 1-10%.

Ангобный шликер наносили пульверизацией на лицевые поверхности глиняного бруса, выходящего из вакуум-пресса. При ангобировании свежесформованного изделия, глиняный брус с нанесенным покрытием толщиной 250-300 мкм разрезали на отдельные кирпичи-сырца и направляли на сушку до влажности изделия 2-3% в сушильной камере тоннельного типа. После чего кирпич пересаживали на обжиговые вагонетки туннельного типа. Все разновидности декорированных изделий обжигали при температуре 1000-1020°C с выдержкой не менее 2 часов. Затем разгрузка на поддоны.

Механоактивированные пигменты. Перечень ТУ для экспериментальной работы.

- | | | | |
|-------|--|----------|-----------|
| 1) ТУ | 2321-2.1.3-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Лотос". Белый цвет. | | |
| 2) ТУ | 2322-2.5.2-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Одуванчик". Жёлтый цвет. | | |
| 3) ТУ | 2322-2.7.1-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Колокольчик". Голубой цвет. | | |
| 4) ТУ | 2322-2.6.9-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Папоротник". Зелёный цвет. | | |
| 5) ТУ | 2322-2.2.1-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Черная ночь". Чёрный цвет. | | |
| 6) ТУ | 2322-2.3.4-3-17934770-97 | Пигменты | "Колорит" |
| | высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Гладиолус". Красный цвет. | | |

Свойства обожженных изделий представлены в табл.3.

Игольчатая форма кристаллов волластонита обеспечила хорошую укрывистость ангобного покрытия, а в сочетании с боем стекла - адгезионную прочность покрытия. Блокирование открытых пор на лицевой поверхности изделия за счет плотноспечённого ангобного слоя, привело к снижению общей влагонасыщенности лицевых блоков ЩД-1 и ЩД-2 в

процессе службы в строительных сооружениях, при достаточной прочности сцепления декоративного слоя с керамической основой повысилась морозостойкость декорированной облицовочной керамики.

Высокая химическая чистота волластонитового концентрата и использование боя бесцветного прозрачного стекла (с содержанием красящих оксидов не более 0,20%) повысила белизну покрытия, и улучшила декоративные свойства ангобированного изделия. Необходимая цветовая палитра покрытия определена выбором керамического высокотемпературного пигмента.

Таблица 7

Промышленный ассортимент керамических высокотемпературных пигментов Дулёвского красочного завода

Industrial range of ceramic high-temperature pigments of the Dulevsky Paint Factory

Номер пигмента	Цвет	Образец	Состав	Т°С	Стекло	Надглазурные // керам. плитка
1.1.2.002	черный		Cu-Cr	700°C	+	
1.2.2.1031	чёрный		Cr-Fe-Mn-Ni	1250°C	+	
1.4.2.1063	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°C	+	+
1.4.2.1064	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°C	+	+
1.1.2.61	серый		Co-Fe-Mn-Si	1300°C	+	
1.4.2.03	коричневый		Fe-Cr-Zn-Al	1250°C	+	+
1.4.2.04	светло-коричневый		Fe-Cr-Zn-Al	1250°C	+	+
1.4.2.180	красно-коричневый		Zn-Fe-Cr	1365°C	+	+
1.4.2.192	коричневый		Zn-Fe	1000°C	+	+
1.4.2.265	красно-коричневый		Zr-Si-Fe	1250°C	+	+
1.4.2.331	тёмно-коричневый		Ni-Fe	900°C	+	+
1.4.2.1010	красно-коричневый		Fe	1000°C	+	+
1.1.3.02	желтый		Cd-S-Zn	850°C	+	
1.2.3.138	жёлтый		Zr-V-Ti-Al	1320°C		+
1.4.3.159	жёлтый		Pb-Sb	880°C	+	+
1.4.3.170	жёлтый		Pb-Sb	1000°C	+	+
1.2.3.222	жёлтый		Zr-Si-Pr	1300°C		+
1.1.3.232	лимонно-жёлтый		Ni-Sb-Ti	1160°C	+	
1.1.4.01	зеленый		Co-Ni-Ti-Zn	1150°C	+	
1.4.4.06	бирюзовый		Co-Cr-Al-Zn	1300°C	+	+
1.4.4.38	бирюзовый		Zr-Si-V	1160°C	+	+

1.4.4.105	голубовато-зелёный		Co-Cr-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.107	голубовато-зелёный		Co-Cr	1350°C	+	+
1.2.4.115	зелёный		Co-Cr-Al	1300°C		+
1.4.4.160	зелёный		Co-Cr-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.594	бирюзовый		Co-Cr-Al	1350°C	+	+
1.4.4.609	бирюзово-хромовый		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.904	зелёно-голубой		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.906	зелёно-голубой		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.206	оливковый		Cr-Mn	1450°C	+	+
1.2.5.31	голубой		Zn-Co-Al	1360°C		+
1.4.5.255	голубой		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.256	голубой		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.685	синий		Co-Zn-Si	1300°C	+	+
2220	синий		Co-Zn-Si	1280°C		+
1.4.5.902	синий		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.03	синий		Co-Zn-Si	1350°C		+
1.3.5.05	темно-синий		Co-Si-Mn	1200°C		+
1.3.5.06	темно-синий		Co- Si-Sn-Mg	1200°C		+
1.3.6.01	фиолетовый		Sn-Cr	1360°C		
1.4.6.4	розовый		Sn-Ca-Si-Cr	1300°C	+	+
1.4.6.5	розовый		Sn-Ca-Si-Cr-Ba	1350°C		
1.2.6.28	розовый		Zn-Al-Cr	1300°C		+
1.3.6.29	розовый		Mn-Al-P	1250°C		
1.1.7.1014	оранжевый		Cd-S-Se-Zr	850°C	+	
1.4.7.1015	оранжевый		Cd-S-Se-Zn	850°C	+	+
1.4.7.1020	красный		Cd-S-Se	850°C	+	+
1.4.7.1023	красный		Cd-S-Se-Al	850°C	+	+
1.4.7.1024/1 т.р.-кг	красный		Cd-S-Se	850°C	+	+
1.4.7.1050	красный		Cd-S-Se-Zr-Si	1000°C	+	+

Предложенные способы получения ангобов и окраски их керамическими высокотемпературными пигментами серийного производства Дулёвского красочного завода, а также механоактивированными высокотемпературными пигментами под общим названием «Колорит» имеют практическую и научную перспективу применения для получения фасадной плитки и лицевого одинарного и сдвоенного керамического кирпича. Серийные и экспериментальные (механоактивированные) пигменты легко смешиваются и сочетаются с ангобами.