

*Канд. техн. наук М. А. Чиркіна¹, д-р техн. наук Я. М. Пітак²,
канд. техн. наук О. Я. Пітак², А. І. Бондарь², Т. І. Віховська²
(¹Національний університет цивільного захисту України,
м. Харків, Україна;*

*²НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Забарвлені покриття по кераміці з застосуванням ХРОМВІСНОЇ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Вступ

Найефективнішим способом вирішення екологічних проблем є повторне використання або повернення в оборот відходів виробництва. Вторинне використання матеріалів вирішує цілий комплекс питань захисту навколишнього середовища: скорочується потреба у первинній сировині, зменшуються енергетичні витрати на переробку сировини [1]. Виробництво будівельних матеріалів значно більше, ніж інші галузі, використовує відходи різних вогнетривких підприємств, зокрема для одержання забарвлених покриттів по кераміці.

Як відомо, глазуровані матеріали повинні одночасно поєднувати в собі стійкість до механічного руйнування, високу міцність на вигин, а так само відносно невисокий коефіцієнт теплового розширення зі зниженою температурою термообробки. Але кольорові поливні покриття, що відповідають цим вимогам, характеризуються високою вартістю реагентів і складною технологією виготовлення [2]. Найбільш перспективним способом фарбування глазурних стекол є введення до їх складу різних сполук перехідних металів, які при хімічній взаємодії з компонентами алюмосилікатного розплаву та при швидкісних режимах випалу дозволяють отримати якісну різноманітну колірну гаму. До складу таких барвників можуть входити наступні оксиди: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , CuO , ZnO , MgO та інші. Ці оксиди, як правило, складають основу техногенних продуктів [3].

З використанням хромоксидних шламів як фарбників вирішується не тільки екологічна проблема, але й з'являється можливість зменшити на 30—70 % витрати коштовної та дефіцитної сировини для отримання кольорових покриттів. З урахуванням вищевикладеного, використання промислових відходів

у виробництві будівельних матеріалів, а саме, у виробництві забарвлених покриттів для керамічної плитки, є актуальним напрямком.

Експериментальна частина

Оскільки головною задачею дослідження є встановлення залежностей властивостей матеріалів від складу кольорової поливи, найбільш доцільним методом вирішення цієї задачі є метод факторного планування експерименту, а саме — симплекс-ґратчасте планування з використанням планів Шеффе [4].

Для розробки складів кольорових полив та визначення їх властивостей були обрані наступні межі концентрацій сировинних матеріалів, мас. %: вміст хромоксидних відходів варіювали в межах від 2 до 8 % з кроком 2; вміст фрити (Харківського плиткового заводу) змінювався від 80 до 92 %; глини (Керамік «Веско») — від 6 до 12 %. У графічному вигляді симплекс-ґратка наведена на рис. 1.

Поливу готували за наступною технологією: після дозування всіх компонентів проводився сумісний мокрий помел (вологість 40 %) у кульовому млині протягом 18 год до залишку на ситі 0,063 від 0,5 до 1 %. Після цього поливу наносили на попередньо випалені зразки лицьовальної плитки ПАТ «ХПЗ» методом поливу. Після підсушування проводили випал за температури 980 °С у силітовій печі протягом 30 хв з витримкою 6 хв за максимальної температури. Після охолодження зразків визначали експлуатаційні та естетичні властивості: термостійкість покриттів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-118-2002 [5], термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) — за ГОСТ 10978—80 [6]. Блиск глазурованої поверхні визначали згідно з ТУ 25-05-1966-75.

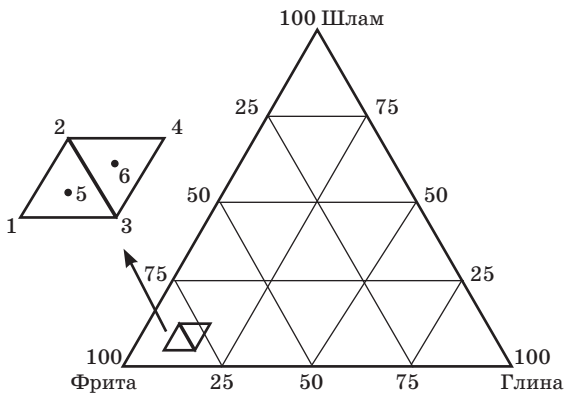


Рис. 1. Дослідна область композицій для розробки складів кольорових полив

Мікротвердість матеріалів визначали методом вдавлювання алмазної піраміди і наступного розрахунку значення мікротвердості за відбитком, який лишився на поверхні зразка.

Ідентифікацію кольору покриттів проводили за міжнародною системою RAL (*Reichsausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung*) [7]. RAL як універсальна система вибору кольорів стала незамінною у галузях, де необхідне точне розуміння кольору — як у виробництві, так і в будівництві. Оригінальні каталоги RAL випускає тільки інститут RAL gGmbH: RAL CLASSIC, RAL EFFECT, RAL DESIGN, RAL DIGITAL, RAL PLASTICS, RAL ICOLOURS [8].

У результаті здійснення експерименту за планом Шеффе та обробки отриманих даних, яка відбувалась із використанням статистичного аналізу, було встановлено закономірності, які визначають вплив співвідношень складових кольорових полив на властивості зразків, випалених за 980 °С.

Так, для кольорових полив були отримані регресійні рівняння, які адекватно описують залежності властивостей випалених матеріалів від складу поливи: «склад — блиск», «склад — мікротвердість» та «склад — ТКЛР». Також були вільно вибрані дві контрольні точки (по одній у кожному трикутнику — Кт 5 та Кт 6), які показали, що похибка розрахунку складає не більш 7%, відповідно, отримані рівняння регресій адекватні. Склади контрольних точок наступні (мас. %): Кт 5 (1-й трикутник): фрита — 87, глина — 10, шлам — 3; Кт 6 (2-й трикутник): фрита — 85, глина — 7, шлам — 8 (рис. 1).

Результати та їх обговорення

Відповідно до задач дослідження, як відгуки були обрані властивості поливи, які обумовлюють її естетичні — блиск (%) та експлуатаційні властивості — мікротвердість (МПа), ТКЛР (град⁻¹) та термостійкість (°С). Графічна інтерпретація отриманих залежностей для полив подана у вигляді ізоліній рівних значень вищезначених властивостей на трикутних діаграмах «склад — властивість». На рис. 2 представлено залежність «склад — блиск».

Аналіз даних рис. 2 свідчить про те, що зі збільшенням кількості шламу спостерігається тенденція до зменшення блиску зразків з 60 до 53%. У той же час із збільшенням кількості фрити з 80 до 86 мас. % відбувається підвищення показників блиску з 53 до 57%.

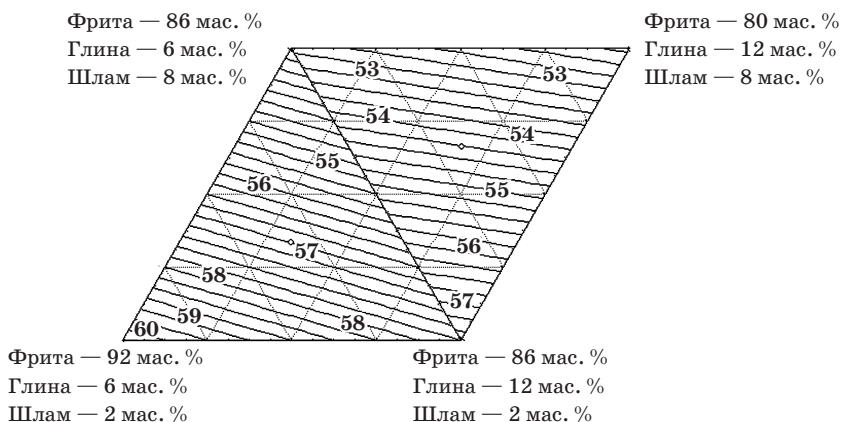


Рис. 2. Залежність «склад — блиск».

У площині трикутника наведено значення показників блиску (%)

Графічну інтерпретацію отриманих залежностей «склад — мікротвердість» для кольорових полив наведено на рис. 3.

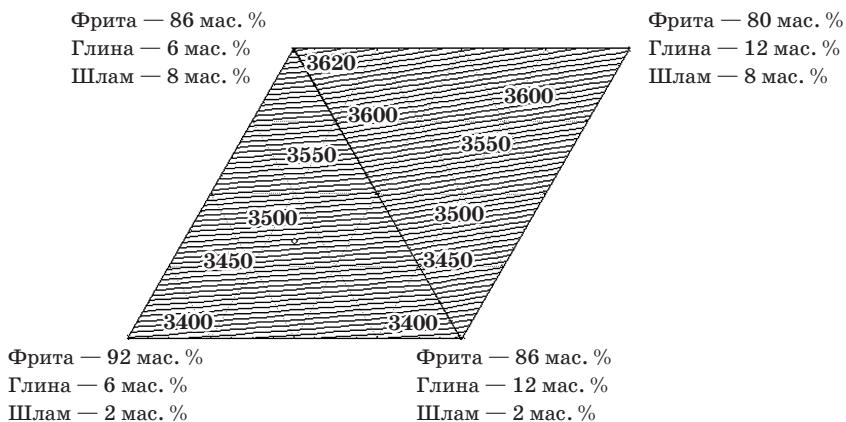


Рис. 3. Залежність «склад — мікротвердість».

У площині трикутника наведено значення мікротвердості покриттів (МПа)

За результатами даних експерименту можна зробити висновок, що зі збільшенням кількості шламу мікротвердість підвищується і складає 3620 МПа при введенні 8 мас. % відходу. При цьому зі збільшенням кількості фрити до 90 мас. % мікротвердість дещо зменшується і складає 3400 МПа. Зміна кількості глини майже не впливає на дану властивість.

Основний вплив на ТКЛР полив здійснює термічне розширення фаз, які утворюються в процесі формування поливи. Залежність «склад — ТКЛР (10^6 град^{-1})» наведено на рис. 4.

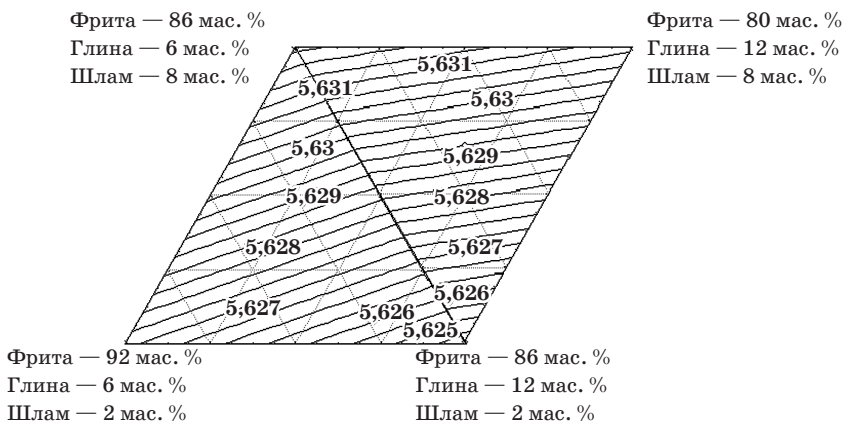


Рис. 4. Залежність «склад — ТКЛР ($\times 10^6 \text{ град}^{-1}$)».

У площині трикутника наведено значення показників ТКЛР ($\times 10^6 \text{ град}^{-1}$)

Аналіз даних рис. 4 свідчить про те, що зміна кількості шламу майже не змінює значення ТКЛР, яке складає $(5,627 \div 5,630) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Зі зменшенням кількості фрити з 92 до 86 мас. % показники дещо зменшуються і складають відповідно $5,627 \cdot 10^{-6}$ та $5,525 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Аналіз експериментальних даних показав, що з підвищенням кількості шламу від 2 до 8 мас. % та зміни кількості фрити та глини термостійкість майже не змінюється і складає $175 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ідентифікацію зразків згідно з міжнародними стандартами наведено в таблиці.

Таблиця

Ідентифікація зразків згідно з міжнародними стандартами

Вид зразків	RAL CLASSIC		RAL DESIGN		
	Колір	Назва	H, % відтінок	L, % ярість	C, % насиченість
ХІІІ-2	RAL 6034	Пастельно-бірюзовий	150	80	10
ХІІІ-4	RAL 6011	Резедово-зелений	150	70	20
ХІІІ-6	RAL 6025	Папоротньо-зелений	140	40	30
ХІІІ-8	RAL 6020	Хромово-зелений	150	30	20

Аналіз даних таблиці свідчить, що розроблені покриття з вмістом відходу 2 мас. % (ХШ-2) відносяться до № 6034 — колір пастельно-бірюзовий; покриття з вмістом 4 мас. % відходу (ХШ-4) належать до № 6011 — колір резедово-зелений; покриття, до складу якого вводили 6 мас. % відходу (ХШ-6), мають папоротньо-зелений колір (№ 6025); покриття з вмістом 8 мас. % відходу (ХШ-8) — хромово-зелений колір (№ 6020). Результати досліджень свідчать про різноманітну гаму отриманих кольорових покриттів та високі показники яркості і насичуваності, що задовольняє широкі потреби споживачів.

Висновки

Показано можливість застосування вторинної хромвмісної сировини як барвника для виготовлення кольорових покриттів для кераміки. Виявлено, що оптимальні склади для виготовлення поливи містять 2 та 4 мас. % шламу відповідно.

Розроблено поливу, яка призначена для глазурування керамічних плиток для внутрішнього облицювання стін, завдяки великій кольоровій гамі, а також високим експлуатаційним та естетичним властивостям рекомендована для впровадження на підприємствах керамічної промисловості.

Бібліографічний список

1. Денисенко Г. Ф. Охрана окружающей среды в черной металлургии / Г. Ф. Денисенко. — К. : Техника, 1990. — 246 с.
2. Штейнберг Ю. Г. Стекловидные покрытия для керамики / Ю. Г. Штейнберг. — Л. : Стройиздат, 1978. — 200 с.
3. Стеклокристаллические покрытия по керамике : монография / Г. В. Лисачук, М. И. Рыщенко, Л. А. Белостоцкая [и др.] ; под ред. Г. В. Лисачука. — Х. : НТУ «ХПИ», 2008. — 480 с.
4. Ахназарова С. Л. Алгоритмическое и программное обеспечение оптимального эксперимента при решении задач химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров, Н. В. Коновалова. — М. : РХТУ, 1996. — 220 с.
5. Будівельні матеріали. Плитки керамічні. Методи випробувань: ДСТУ Б В.2.7-118-2002. — [Чинний з 07-05-2002]. — К. : Держбуд України, 2002. — 42 с. — (Національний стандарт України).
6. Стекло и неорганические материалы. Определение ТКЛР: ГОСТ 10978—83. — [Действует с 04-07-1983]. — М. : Минпромстройматериалов СССР, 1983. — 13 с. — (Межгосударственный стандарт).
7. Willkommen bei RAL [Електронний ресурс] // Офіційний сайт RAL. — 2012. — Режим доступу: <http://www.ral.de/>
8. Таблица цветов RAL [электронный ресурс] // Электронная версия RAL Classic. — 2010. — Режим доступа: <http://www.ral-farben.de/uebersicht-ral-classic-farben>.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.