

## Розробка ангобних покриттів на основі лужних каолінів

О. С. Хоменко, Б. М. Даценко, Н. М. Срібняк, М. В. Нагорний,  
Л. А. Циганенко

*Досліджено властивості лужних каолінів як перспективної сировини при виготовленні ангобних покриттів для будівельної кераміки. Визначено хіміко-мінералогічний склад та особливості термічних перетворень каолінів; розроблено склади ангобних покриттів, досліджено їх реологічні властивості та визначено фізико-керамічні показники після випалу; встановлено особливості формування структури покриття.*

*Актуальність розширення сировинної бази стоїть дуже гостро, оскільки, існуючі рецептури керамічних мас та покриттів включають переважно високоякісні глини, каоліни, польові шпати, кварцові піски та ін. Природні запаси такої сировини стрімко вичерпуються, що негативно позначається на результатах виробництва. Отже, пошук альтернативної сировини має враховувати не тільки її доступність, а й можливість забезпечити високу якість керамічних виробів.*

*В результаті досліджень встановлено, що лужні каоліни є комплексною сировиною, яка містить каолінит, кварц та польовошпатові мінерали (мікроклін або альбіт), тому можуть замінити перелічені матеріали, які вводять до складу ангобів окремими компонентами. Для корегування реологічних властивостей розроблених ангобних покриттів можна застосовувати традиційні електроліти – реотан та рідке скло, у кількості до 0,7 мас. %. Під час термічної обробки лужні каоліни активно спікаються при температурах 1100–1150 °С і сприяють інтенсивному формуванню на поверхні виробу міцного каменеподібного ангобного шару з водопоглинанням 3 – 6 %. Таке покриття, окрім створення декоративного ефекту, підвищує довговічність будівельної продукції в середньому на 30–35 %.*

*Отримані дані мають як наукове, так і практичне значення, оскільки дозволили обґрунтувати доцільність використання лужних каолінів як комплексної сировини у виробництві ангобованої кераміки. Зазначене дозволяє скоротити кількість окремих компонентів у складі покриття та інтенсифікувати спікання ангобу, що в цілому призводить до покращення якості продукції*

*Ключові слова: керамічна лицьова цегла, ангоб, декоративне покриття, водопоглинання, випал будівельної кераміки, каолін лужний*

### 1. Вступ

Лицьова та клінкерна керамічна цегла сьогодні є одним з найбільш затребуваних будівельних матеріалів [1, 2], а ангобні покриття дозволяють не тільки суттєво урізноманітнити асортимент цієї продукції, а й підвищити її фізико-механічні властивості.

Виготовлення якісних ангобних покриттів для будівельної кераміки – процес досить складний і значною мірою залежить від вибору сировинних матеріалів для ангобної композиції. При цьому основними вимогами до сировини є доступність для багатотоннажного виробництва та відносно невисока вартість.

Лужні каоліни, які наряду з кварц-польовошпатовими матеріалами [3, 4], знайшли використання у виробництві багатьох видів тонкої кераміки, можуть бути перспективною комплексною сировиною і для виготовлення ангобних покриттів. Проте, враховуючи різноманіття лужних каолінів, мають бути проведені комплексні дослідження особливостей їх застосування та сформульовані основні залежності властивостей ангобних покриттів від вмісту сировини.

Таким чином, наукові дослідження щодо розширення сировинної бази для промисловості будівельних матеріалів є актуальними, оскільки, існуючі рецептури керамічних мас та покриттів включають переважно високоякісні глини, каоліни, польові шпати, кварцові піски та ін. Природні запаси такої сировини стрімко вичерпуються, що негативно позначається на випуску продукції. Вибір лужних каолінів як перспективних сировинних матеріалів для будівельної галузі враховує їх поширеність, доступність, вартість та здатність забезпечити в об'ємах крупнотонажні виробництва.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Традиційно для виготовлення тонкої кераміки та декоративних покриттів, в тому числі ангобних, в якості основної сировини використовують глини або каоліни, кварц та польовий шпат [5]. Глинисті матеріали забезпечують суспендуючу здатність шлікерів під час тонкого мокрого помелу композиції, адгезійну здатність покриття до керамічної основи, міцність матеріалу у сухому та випаленому стані. Кварцовий пісок необхідний для створення каркасу матеріалу, а при випалі підвищує в'язкість розплаву та попереджає деформацію виробів. Польовий шпат чи пегматит виступають у якості плавнів, тобто забезпечують рідкофазне спікання керамічного матеріалу чи шару ангобного покриття.

Проте родовища польовошпатових матеріалів, особливо якісних, з мінімальним вмістом забарвлюючих домішок, – швидко вичерпуються, особливо, коли потреби у них мають задовольнити крупнотонажні технології [6, 7]. Тому питання заміни польовошпатових матеріалів у складах керамічних мас чи покриттів стоїть достатньо гостро.

В роботах [8, 9] наведені результати досліджень щодо заміни польовошпатових матеріалів в кераміці на склобій тарний. Показано, що даний компонент є ефективним плавнем у складі ангобу, який інтенсифікує спікання керамічного матеріалу. Але залишається невирішеним питання доступності та дорожнечі даної сировини. Причиною цього є те, що потреби у склобої значно перевищують його кількість, при чому для отримання білого ангобу це має бути відбірний бій прозорого тарного скла.

В роботі [10] зазначається, що ефективними заміниками польових шпатів є гранітні відсівки. Вони також містять польовошпатові мінерали, які сприяють інтенсифікації спікання керамічного матеріалу. Але невирішеним залишається питання щодо вмісту забарвлюючих домішок у даній сировині. Внаслідок під-

вищеного вмісту забарвлюючих оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{TiO}_2$  гранітних відсівів, для отримання базової білої ангобної основи їх застосування обмежене. Це питання вирішується у роботі [11], де пропонується у якості плавнів використовувати скляні фрити заданого хімічного складу, які спеціально виробляють для конкретного виробництва. В цьому випадку дійсно можна досягнути мінімального вмісту забарвлюючих домішок у складобавці, але для одержання склофрит потрібні значні ресурсо- та енерговитрати.

В роботах [3, 4] показане застосування лужних каолінів у виробництві плиток, а у дослідженнях авторів [12–14] сировину вводять до складу керамічних мас для виготовлення побутового, санітарного та електроізоляційного фарфору. Відмічається, що лужні каоліни виступають в ролі спікаючої добавки в масах з температурами випалу 1180–1200 °С і вище. Але не вирішеними в наукових роботах є питання застосування лужних каолінів у складах ангобних покриттів для будівельної кераміки. Не встановлена принципова можливість застосування даної сировини в якості спікаючого компонента при більш низьких температурах випалу та не досліджені усадочні процеси з огляду на необхідність узгодження покриття та керамічної основи.

Зазначене дозволяє стверджувати, що доцільним є проведення досліджень лужних каолінів як альтернативної сировини у виробництві ангобів для будівельної кераміки. Необхідним є вивчення реологічних властивостей ангобів на основі даної сировини, узгодженість покриття до керамічної основи у сухому та випаленому стані, а також властивості покриттів після випалу.

### **3. Мета і завдання дослідження**

Метою дослідження є розробка складу та встановлення фізико-хімічних основ формування ангобного покриття на основі лужного каоліну, призначеного для декорування керамічної цегли однократного випалу.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- дослідити основні властивості лужних каолінів Катеринівського, Майдан-Вільського, Йосипівського та Немильнянського родовищ;
- дослідити реологічні властивості ангобних шлікерів та фізико-керамічні характеристики ангобів після спікання;
- дослідити погодженість ангобних покриттів та керамічної основи.

### **4. Матеріали та методи досліджень виготовлення ангобних покриттів на основі лужних каолінів**

В якості основних сировинних матеріалів для досліджень були обрані лужні каоліни різних родовищ. Інші компоненти ангобів, у мас. %: 15 – глина світложуча Дружківського родовища (Україна), 10 – кварцовий пісок Авдієвського родовища (Україна), 3 – склобій тарний.

В якості керамічної основи в дослідженнях було використано сирець-напівфабрикат, отриманий методом екструзії з суміші легкоплавких глин.

Тонкість помелу ангобного шлікеру визначали за кількістю залишку на ситі № 0063. Показник текучості шлікеру, який являє собою час витікання 100 мл суспензії крізь отвір розміром 4 мм, вимірювали за допомогою чаші Форда. По-

казники усадки визначали за зміною розмірів зразків-напівфабрикатів до та після сушіння і випалу. Водопоглинання спечених матеріалів оцінювали за кількістю поглиненої води у відкриті пори зразка після насичення в вакуумі та за допомогою гідростатичного зважування [15].

Хімічний аналіз лужних каолінів та ангобів визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометру Zetium (PANalytical B.V., Нідерланди), а мінералогічний склад сировини – розрахунковим методом на основі оксидного вмісту та якісного рентгенофазового аналізу.

Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-3 («Буревісник», Росія) з використанням рентгенівської трубки з мідним електродом.

Характер термічних перетворень керамічних мас визначали за допомогою диференційно-термічного аналізу з використанням дериватографу системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey Q-1000 (фірма «МOM», Угорщина).

Показник білизни визначали за допомогою компаратору кольору КЦ-3 (Загорський оптико-механічний завод, Росія).

Для вивчення мікроструктури випалених зразків застосовували оптичний мікроскоп МБС-10 зі збільшенням у 32 рази та растровий електронний мікроскоп "РЕМ-106-І" при збільшенні 1000 – 3000 разів.

## 5. Результати досліджень ангобованої будівельної кераміки

### 5. 1. Дослідження основних властивостей лужних каолінів

Каоліни є продуктами вивітрювання гранітоїдних порід, що містять калієві польові шпати, та їх часткової каолінізації. При проходженні цих процесів за рахунок інтенсивного виносу оксидів заліза, кальцію, магнію і частково натрію відбувається збагачення лужних каолінів оксидом калію. Ступінь змін материнських порід та глибина їх перетворення у лужний каолін визначає хіміко-мінералогічний склад останніх.

Хімічний склад дослідних лужних каолінів наведений у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних каолінів, мас.% (Україна)

Родовище	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	В. п. п*.
Катеринівське (Донецька обл.)	74,3	15,2	0,3	0,3	0,7	0,2	0,7	4,7	3,6
Майдан-Вільське (Хмельницька обл.)	67,2	21,5	0,8	0,1	0,1	0,2	0,1	3,3	6,7
Йосипівське (Житомирська обл.)	72,5	16,3	0,8	0,4	0,8	0,4	3	1,2	4,6
Немильнянське (Житомирська обл.)	69,1	18,2	0,9	0,8	0,6	0,6	1	3,7	5,1

Примітка: В. п. п. – втрати при прожарюванні

Дослідні каоліни містять від 3,4 до 5,4 мас.% оксидів лужних металів ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ), тобто у складі ангобних покриттів будуть сприяти їх спіканню під час випалу. Найменший вміст забарвлюючих оксидів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ) мають катеринівський та майдан-вільський каоліни.

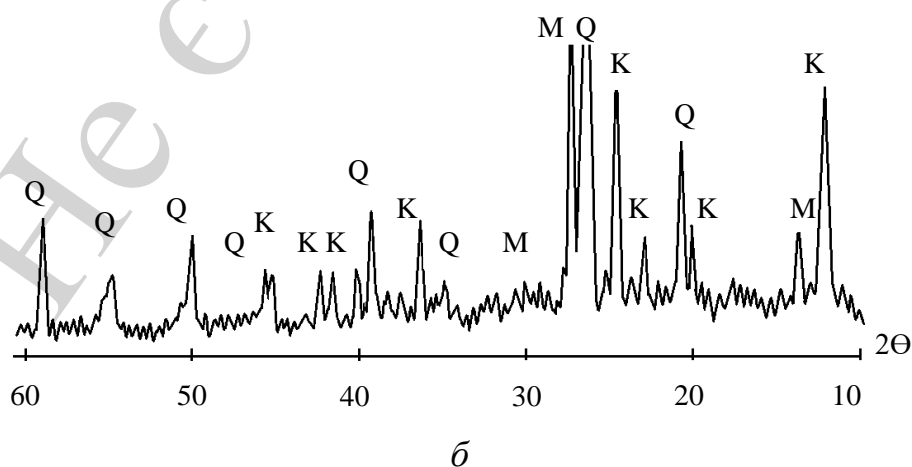
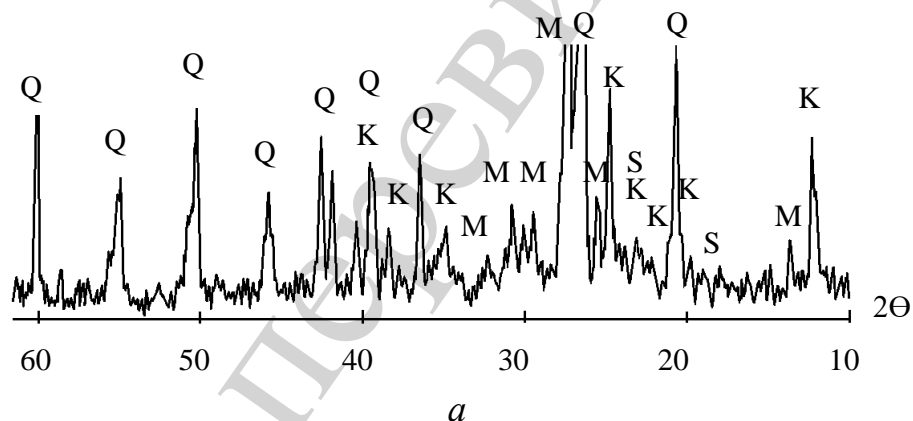
Результати визначення якісного мінералогічного складу лужних каолінів за допомогою рентгенофазового аналізу наведені на рис.1, а розрахунковий кількісний вміст мінералів – у табл. 2.

Таблиця 2

Мінералогічний склад дослідних каолінів, мас.% (Україна)

Родовище	каолініт	кварц	альбіт	мікроклін	слюда	домішки
Катеринівське	25–27	39–42	0–1	30–32	0–1	0–0,5
Майдан-Вільське	42–46	18–20	0–1	27–29	0–0,5	0–1
Йосипівське	26–30	37–40	19–22	5–8	0–1,5	0–0,5
Немильнянське	27–32	33–37	4–6	27–30	1–3	1–2

В якості основних мінералів дослідні каоліни містять каолініт, кварц та альбіт або мікроклін. Співвідношення зазначених мінералів в кожному каоліні різне, тому при проектуванні складів ангобів необхідно цей фактор враховувати.



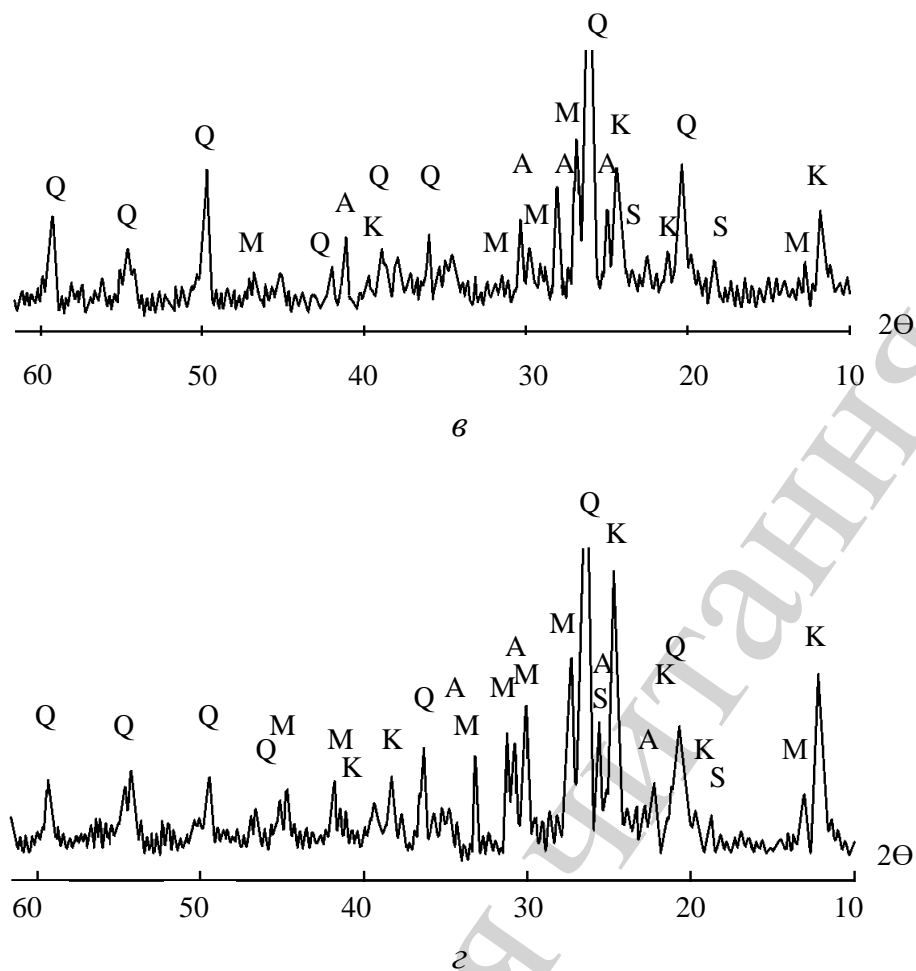


Рис. 1. Рентгенофазовий аналіз проб лужних каолінів: *a* – катеринівського; *б* – майдан-вільського; *в* – йосипівського; *г* – немильнянського; К – каолініт; Q –  $\beta$ -кварц; М – мікроклін; А – альбіт; S – слюда

Диференційно-термічний аналіз показав (рис. 2), що при нагріванні каолінів на термограмах присутні ендо- та екзоефекти, які відрізняються різними температурами і інтенсивністю.

Ендоефект з максимумом при 540–575 °С пов'язаний з видаленням залишкової кристалічнозв'язаної води з каолініту. Площа і глибина ефектів залежать від кількості каолініту в дослідній сировині: найбільша глибина ендоефекту спостерігається для майдан-вільського, в якому кількість каолініту становить до 46 мас.%. Найменша площа ендоефекту має місце на термограмі катеринівського каоліну (з вмістом каолініту 25–27 мас.%). Йосипівський і немильнянський каоліни додатково мають ендоефект, пов'язаний з руйнуванням структури слюдистих мінералів (610 °С).

А екзоефект при 930–970 °С свідчить про кристалізацію первинного муліту у сировині. Найбільш інтенсивний екзоефект мають каоліни майдан-вільський, оскільки в ньому найбільший вміст каолініту, а також немильнянський, який містить більшу кількість оксиду титану, який виступає каталізатором кристалізації муліту. З тієї ж причини, температура екзоефекту у немильнянського каоліну найнижча (930 °С).

Отже, різні температури та інтенсивності ендо- та екзоєфектів у дослідних каолінів свідчать про їх різну активність та здатність до спікання під час випалу.

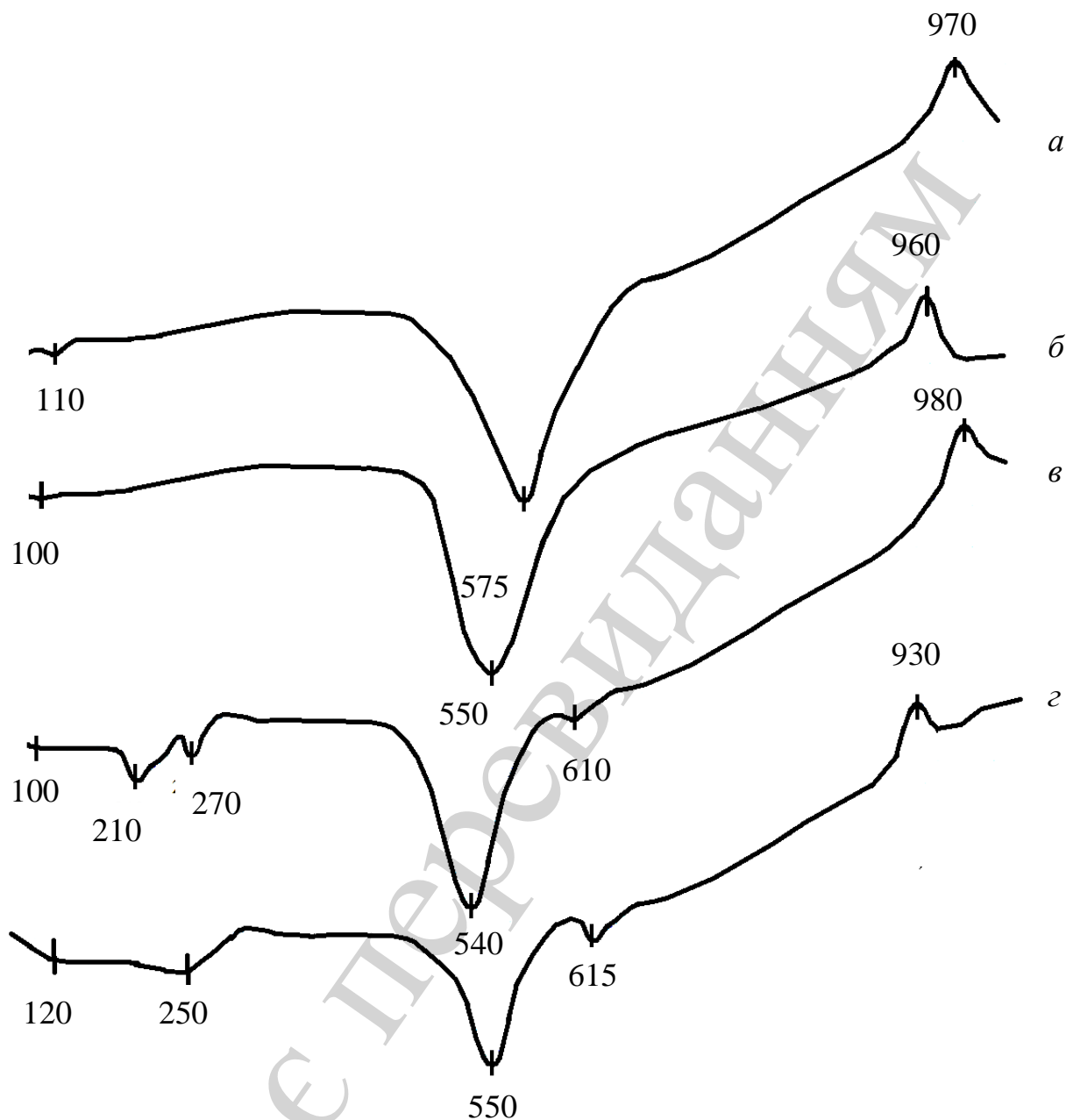


Рис. 2. Термограми дослідних лужних каолінів: *a* – катеринівського; *б* – майдан-вільського; *в* – йосипівського; *г* – немільнянського

## 5. 2. Дослідження реологічних властивостей ангобних шлікерів та фізико-керамічних характеристик ангобів після спікання

Для досліджень були приготовлені ангобні композиції однакового складу. До ангобу № 1 вводили каолін Катеринівського, № 2 – Майдан-Вільського, № 3 – Йосипівського, № 4 – Немільнянського родовищ. При цьому хімічний склад ангобів відрізнявся переважно (табл. 3) вмістом тугоплавкого оксиду  $Al_2O_3$  від

17,91 до 23,08 % та оксидів лужних металів  $\text{Na}_2\text{O}$  1,55 – 3,68 мас. % та  $\text{K}_2\text{O}$  1,16 – 3,73 мас. %, що обумовить різну інтенсивність спікання покриттів під час випалу зразків.

Таблиця 3  
Хімічний склад ангобних покриттів

№ складу ангобу	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
1	73,82	17,91	0,42	0,50	1,09	0,57	1,95	3,73
2	70,19	23,08	0,8	0,36	0,67	0,58	1,55	2,77
3	73,03	18,86	0,79	0,58	1,18	0,72	3,68	1,16
4	70,77	20,35	0,87	0,88	1,03	0,87	2,2	3,03

Ангобні шлікери вологістю 40% розмелювали у кульовому млині до залишку на ситі № 0063 менше 0,5% і вивчали їх здатність до розрідження рідким склом та реотаном (рис. 3).

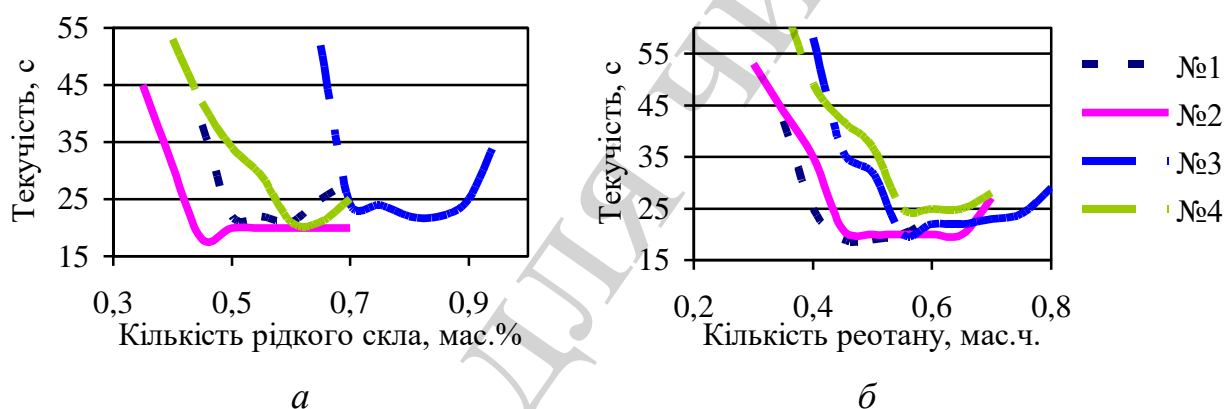


Рис. 3. Показники текучості дослідних шлікерів при розрідженні: *a* – рідким склом; *б* – реотаном

Незалежно від типу електроліту, здатність до розрідження ангобних шлікерів зберігається. Найменший вміст електролітів для забезпечення текучого стану суспензії спостерігався у ангобів на основі майдан-вільського та катеринівського каолінів. Так, щоб отримати текучість 18–20 с до ангобу № 2 на основі майдан-вільського каоліну достатньо було ввести 0,48 мас. % рідкого скла або 0,41 мас. % реотану. Аналогічні показники було отримано й для ангобів на основі катеринівського каоліну (відповідно 0,5 та 0,41 мас. % електролітів).

З метою визначення здатності ангобів до спікання, зі шлікерів відливали зразки-плиточки, висушували при 100 °С, випалювали у лабораторній печі при температурах 1050–1150 °С, і вимірювали показники водопоглинання зразків.

Найбільш активне спікання характерне для ангобу № 3 (водопоглинання після випалу в дослідному діапазоні температур становить 7,8–3,1 %). Зазначене можна пояснити підвищеним вмістом натрій оксиду в йосипівській сировині, який сприяє спіканню керамічних матеріалів в більшому ступені, ніж калій оксид. Також високу реакційну здатність каоліну лужного йосипівського підтвер-



джує наявність ендоефекту, пов'язаного з руйнуванням кристалічної решітки каолініту, при зниженій температурі (540 °С, рис. 2). Ангоб № 2 на основі каоліну майдан-вільського серед всіх дослідних каолінів, здатний до спікання менш активно – показники водопоглинання зразків змінюються в інтервалі 10,1–7,7 %, що пов'язане з підвищеним вмістом алюміній оксиду в ангобі (23,08 %, табл. 3). Ангоби № 1 та 4 на основі каолінів катеринівського та немільнянського мають ідентичний характер спікання.

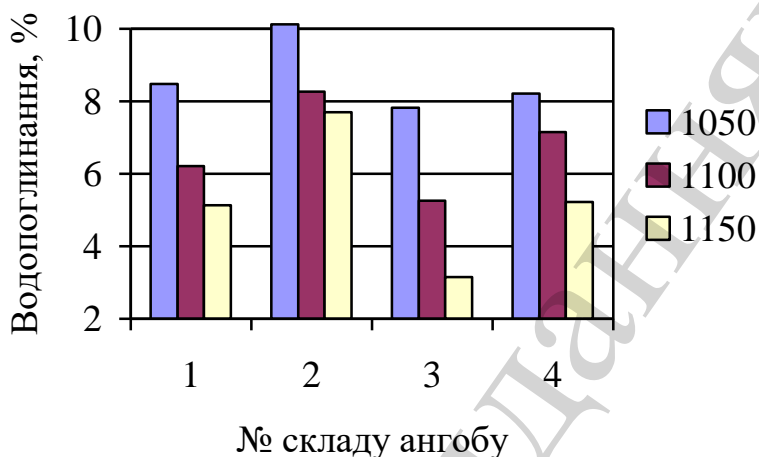


Рис. 4. Показники водопоглинання зразків ангобів після випалу при різних температурах

Результати вимірювання показників усадок керамічної маси та ангобних покриттів наведені на рис. 5.

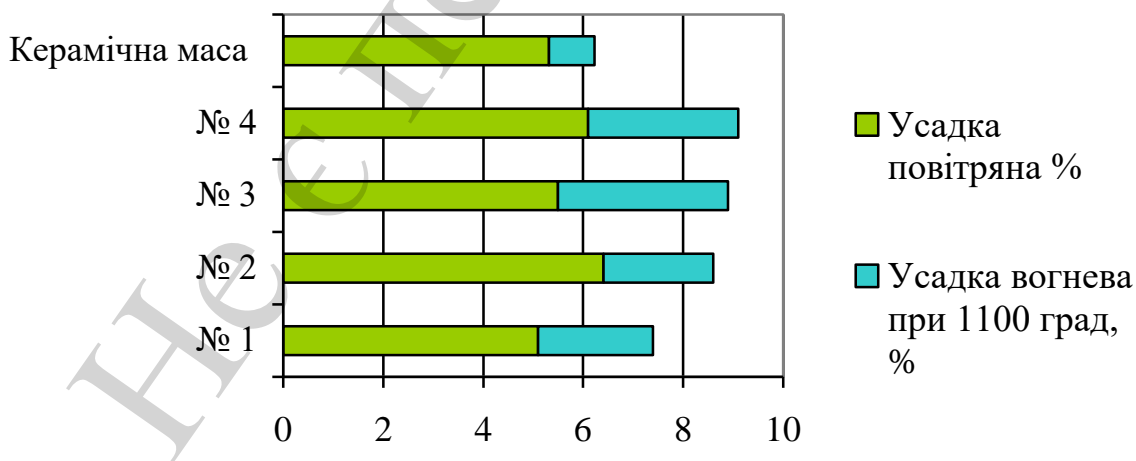


Рис. 5. Показники усадки керамічної маси та дослідних ангобів

З наведеного рисунку видно, що показники повітряної усадки керамічної маси та покриттів відрізняються незначно (максимум на 20 % для ангобу № 2).

В той же час вогнева усадка керамічної маси та ангобних покриттів відрізняються більш суттєво. Це пов'язане із тим, що покриття містять плавні, які сприяють формуванню міцного шару ангобу на поверхні керамічного виробу. Тому спосіб нанесення ангобу має враховувати таку різницю, щоб уникнути виникнення внутрішніх напруг між покриттям та керамічною основою.

### 5.3. Дослідження погодженості ангобних покриттів та керамічної основи

Дослідні ангобні шлікера (табл. 3) наносили на свіжозформований керамічний напівфабрикат методом пульверизації, який дозволяє отримати тонкий шар покриття рівної товщини [18]. Застосування цього способу було обумовлене з огляду на різницю вогневих усадок керамічної маси та покриттів (рис. 5).

Дослідні зразки ангобованої кераміки висушували при 100 °С та випалювали в лабораторній печі при температурі 1100 °С. Результати аналізу ангобованих зразків наведено у табл. 4.

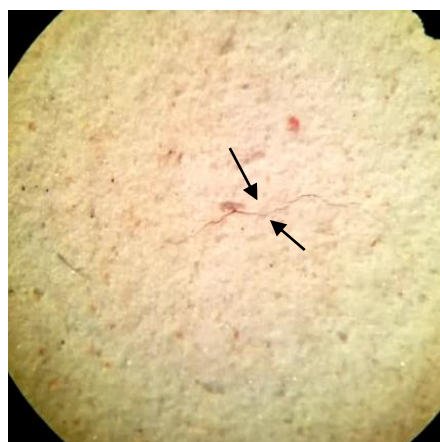
Таблиця 4  
Результати аналізу дослідних ангобних покриттів

Найменування показника	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Наявність мікротріщин на поверхні	—	одиночні	—	—
Наявність сколів на поверхні	Відсутні			
Білизна, %	85	82	79	76

В цілому покриття мали гарний вигляд, за виключенням ангобу № 2, на якому було зафіксовано одиночні мікротріщини (рис. 6), які ймовірно виникли внаслідок суттєвої різниці усадок керамічної маси та покриття. Інших дефектів не виявлено.



а



б

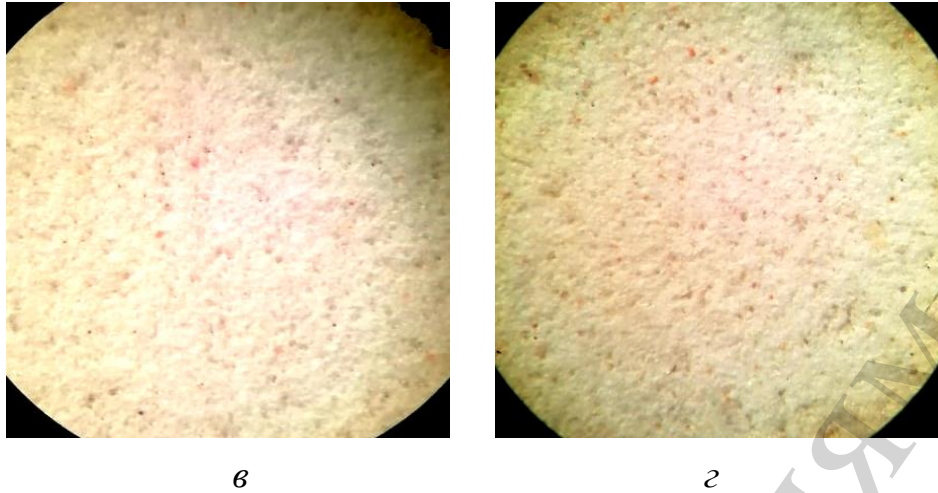


Рис. 6. Зовнішній вигляд ангобованої поверхні зразків після випалу при 1100 °С, збільшення x32 рази: *а* – № 1, *б* – № 2, *в* – № 3, *г* – № 4

Відрізнялись покриття за показниками білизни – найбільшу білизну мав ангоб № 1 (на основі катеринівського каоліну), найменшу – № 4 на основі немільнянського каоліну, що пов'язане з наявністю в останньому найбільшій кількості (1,7 %) забарвлюючих оксидів  $Fe_2O_3+TiO_2$ .

Результати впливу температури випалу на формування структури ангобного шару складу № 3 (найбільш щільного) наведено на рис. 7. Видно, що при 1150 °С утворюється настільки щільна структура шару, що майже відсутні відкриті пори. Ті поодинокі мікропори, що залишились, із розміром менше 5 мкм, є безпечними, оскільки в пори такого розміру під час експлуатації практично не потрапляє вода, що подовжує довговічність виробів. При 1050 °С утворюється теж досить щільна структура, але кількість і розмір відкритих пор більший. Отже, з точки зору формування мікроструктури покривного шару, це є недостатня температура випалу для ангобу, щоб забезпечити тривалу експлуатацію виробів.

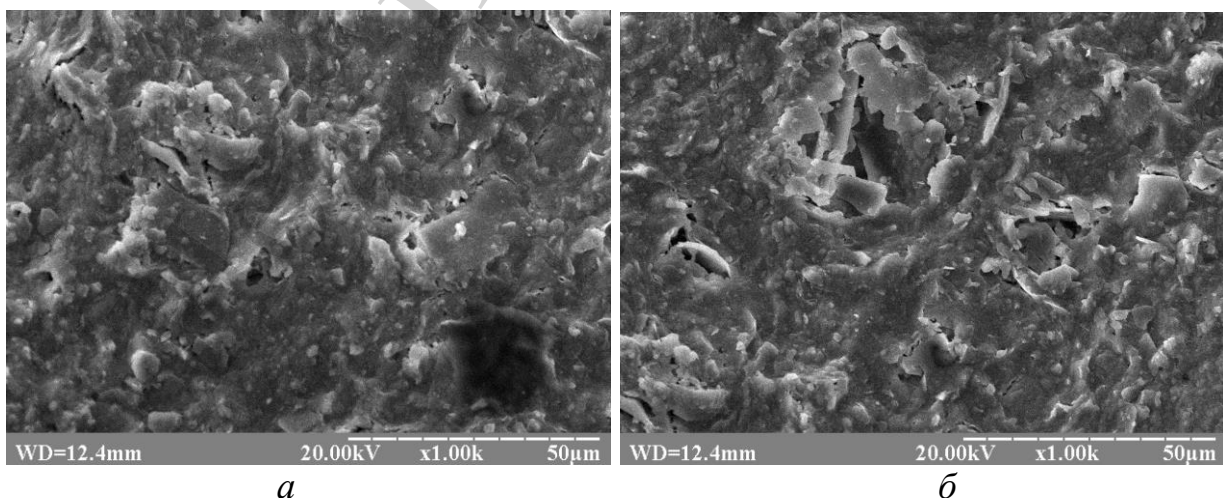


Рис. 7. Мікроструктура поверхні ангобованого зразка № 3 після випалу при: *а* – 1150 °С; *б* – 1050 °С

На рис. 8, *а* представлена мікроструктура поверхні ангобованого зразка № 2, видно, що у порівнянні зі зразком № 3 (рис. 7), поверхня значно менше осклована та є достатньо рихлою. В той же час, навіть формування такого ангобного шару на поверхні керамічного зразка може значно покращити довговічність виробів, оскільки знижує відкриту пористість поверхні черепка. Це чітко простежується на рис. 8, *б*, на якому показана мікроструктура поверхні керамічного черепка без ангобного покриття. Структура є нещільною, містить багато пустот різного розміру (переважно від 5 до 30 мкм), ступінь оскування невисокий, окремі зерна мінералів слабо зв'язані між собою.

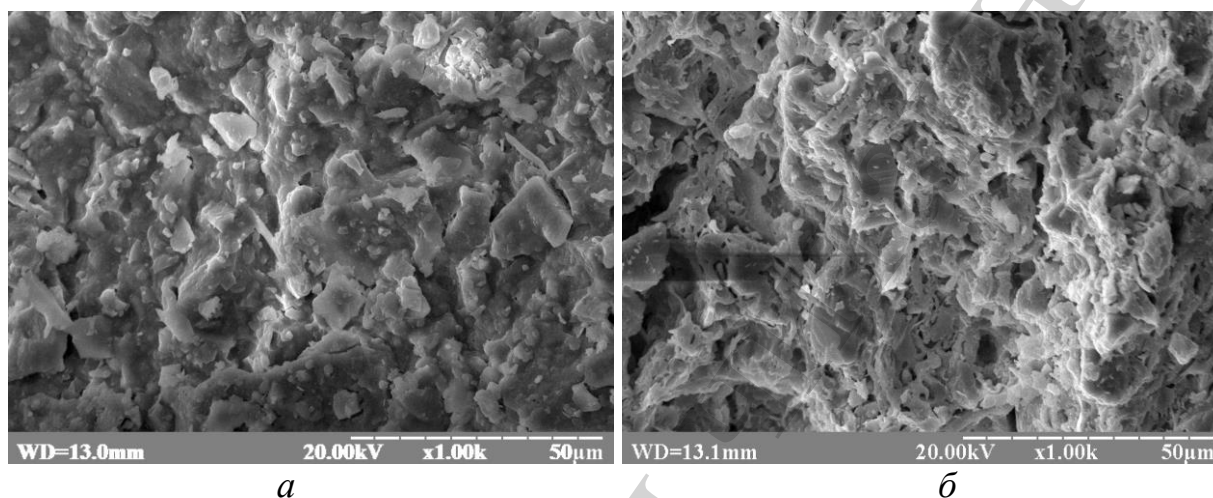


Рис. 8. Мікроструктура після випалу зразка № 2 при 1050 °С: *а* – покрита ангобом поверхня; *б* – керамічний черепок

Таким чином, встановлено можливість застосування лужних каолінів як основної сировини для виготовлення ангобних покриттів. При однакових умовах експерименту, із дослідних каолінів найбільш раціонально використовувати каолін йосипівський – саме на його основі отримано найбільш щільний ангобний шар на поверхні керамічного черепка.

## **6. Обговорення результатів розробки ангобних покриттів на основі лужних каолінів**

В результаті проведених досліджень встановлена доцільність використання каолінів лужних в якості комплексної сировини у приготуванні ангобних покриттів для будівельної кераміки. Оскільки дані каоліни містять каолініт, кварц та мікроклін/альбіт, то їх застосування у складах ангобних покриттів дозволить значною мірою замінити кожен з окремих компонентів ангобу.

Встановлено, що лужні каоліни, в залежності від хіміко-мінералогічного складу, мають відмінність у термічних перетвореннях (рис. 2). Так, інтенсивне руйнування кристалічної решітки каолініту при найнижчій температурі (540 °С) відбувається у каоліну лужного йосипівського. Тобто частинки такого каолініту мають невисокий ступінь впорядкованості і частково «підготовлені природою» до активного спікання. Найбільш високий ступінь впорядкованості має каолініт

у катеринівському лужному каоліні – активна дегідратація відбувається при 575 °С. В той же час, активне утворення первинного муліту в каоліні йосипівському відбувається при найвищій серед дослідних каолінів температурі 980 °С, саме з тієї ж причини – невисокому ступені впорядкованості часток каолініту. Тобто частки до дегідратації та спікання є більш схильними, ніж до формування кристалічної решітки нової фази – муліту.

З точки зору раннього мулітоутворення, кращим є каолін немільнянський. Причина низької температури кристалізації муліту (930 °С) при відносно невисокому ступені впорядкованості структури каолінітової решітки, ймовірно може бути пов'язаною з підвищеним вмістом у сировині титан діоксиду, який зазвичай виступає каталізатором кристалізації муліту [19]. Але, з огляду на умови експлуатації виробів, а також здатність муліту до перекристалізації при подальшому нагріванні саме при температурі випалу виробів, то мулітоутворення не є метою при формуванні покривного шару ангобу.

Порівняння реологічних характеристик ангобних шлікерів, які мали однаковий кількісний склад, але відрізнялись природою лужного каоліну, показало, що ангобні шлікери здатні до розрідження електролітами. Особливо виявився ефективним реотан, який мав ідентичний вплив на всі дослідні ангобні суспензії – оптимальної текучості (17–20 с) досягали при введенні 0,43–0,57 мас. % реотану. При використанні в якості електроліту рідкого скла його кількість для досягнення зазначених показників текучості сягала 0,6–0,7 мас. % для каолінів немільнянського та йосипівського. Ймовірно, це пов'язане з наявністю гідролітичних домішок у складі каолінів, які додатково адсорбують вологу і знижують ефективність електроліту.

Але за найголовнішим показником – водопоглинання, кращим є ангобне покриття № 3 на основі йосипівського лужного каоліну. Саме цей каолін забезпечує формування найбільш щільної структури у дослідному інтервалі температур: при випалі зразків у температурному інтервалі 1050–1150 °С водопоглинання змінюється від 7,8 до 3,0 %.

Найбільш високі показники водопоглинання має ангоб № 2 на основі майдан-вільського каоліну, який містить найвищий показник кількості тугоплавкого алюміній оксиду – 23,08 мас. % проти 18,86 мас. % для № 3 на основі йосипівського каоліну.

Кращим ангоб № 3 є і за показниками усадки. Усадка повітряна для цього ангобного покриття практично повністю узгоджується з керамічною основою (5,5 проти 5,3 %) при сушінні та формуванні керамічного черепка на початковій стадії. При нагріванні до температур 1100 °С показник вогневої усадки покриття значно перевищує вогневу усадку керамічної маси (3,4 проти 0,9 %) внаслідок більш активного рідкофазного спікання, яке цілеспрямовано протікає на поверхні зразків. Ангоб № 2 на основі каоліну майдан-вільського має найбільшу різницю у повітряній усадці з керамічною масою – до 20 %, що ймовірно і спричинило появу мікротріщин на поверхні зразка будівельної кераміки, покритого цим ангобом [20].

Переваги проведених досліджень полягають в тому, що встановлений взаємозв'язок між хіміко-мінералогічним складом лужних каолінів та його впли-

вом на ряд найважливіших показників ангобних шлікерів та покриттів. Досліджено маловідомі каоліни немільнянський та йосипівський, що дозволило рекомендувати фактично новий сировинний матеріал для керамічної промисловості. Окрім того, ретельно підібрані і пояснені всі параметри виробництва.

Результати даних досліджень корисні та можуть бути застосовані у виробництві будівельних матеріалів, зокрема ангобованої керамічної цегли. При застосуванні складів розроблених ангобних покриттів та додержанні встановлених умов технологічного процесу можна отримати цікаву якісну продукцію. Зазначене, в свою чергу, дозволяє розширити асортимент будівельної кераміки та підвищити її конкурентоспроможність. В подальшому дану роботу можна спрямувати на розширення кольорової гами ангобних покриттів.

## 7. Висновки

1. Дослідження основних властивостей лужних каолінів показали, що вони являють собою комплексну сировину, яка містить каолінит, кварц та польовошпатові мінерали у різних співвідношеннях. За хімічним складом дослідні каоліни відрізнялись переважно вмістом тугоплавкого алюміній оксиду 15,2–21,5 %, а також вмістом оксидів лужноземельних металів –  $\text{Na}_2\text{O}$  від 0,1 до 3 мас. % та  $\text{K}_2\text{O}$  від 1,2 до 4,7 мас. %. Відмінність у хіміко-мінералогічному складі каолінів обумовлює їх різну реакційну здатність при термічній обробці, що зафіксовано різними температурами ендо- та екзо ефектів на термограмах сировини.

2. Дослідження реологічних властивостей ангобних шлікерів показали, що кращу розрідженість рідким склом мають ангоби на основі катеринівського та майдан-вільського каолінів, дещо більшу кількість електроліту потребує ангоб на основі йосипівської сировини. Найбільш ефективним електролітом виявився реотан для всіх ангобів. Дослідження фізико-керамічних властивостей ангобів показали, що значення повітряної усадки ангобів та керамічної маси відрізняються несуттєво (окрім складу № 2). Зазначене зводить до мінімуму виникнення внутрішніх напруг у проміжному шарі між покриттям та керамічною основою. Найменші показники водопоглинання при спікання в однакових умовах має ангоб № 3 на основі каоліну йосипівського, оскільки він має підвищену кількість оксидів лужних металів, які виступають у ролі плавнів.

3. Дослідження погодженості керамічної основи та ангобних покриттів показали високу якість покриттів № 1, 3 та 4, які не мали дефектів, пов'язаних з непогодженістю маси та покриття. За показником білизни кращим виявився ангоб № 1 на основі каоліну лужного катеринівського.

Таким чином, за комплексом визначених показників для дослідних лужних каолінів та ангобних покриттів, найбільш раціональними виявилися ангобні покриття на основі катеринівського та йосипівського лужних каолінів.

## Література

1. Maia de Souza, D., Lafontaine, M., Charron-Doucet, F., Chappert, B., Kicak, K., Duarte, F., Lima, L. (2016). Comparative life cycle assessment of ceramic brick, concrete brick and cast-in-place reinforced concrete exterior walls. *Journal of Cleaner Production*, 137, 70–82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.069>

2. Koleda, V. V., Mikhailyuta, E. S., Alekseev, E. V., Tsybul'ko, É. S. (2009). Technological particularities of clinker brick production. *Glass and Ceramics*, 66 (3-4), 132–135. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9129-3>
3. Ryshchenko, M. I., Fedorenko, E. Y., Chirkina, M. A., Karyakina, É. L., Zozulya, S. A. (2009). Microstructure and properties of lower-temperature porcelain. *Glass and Ceramics*, 66 (11-12), 393–396. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-010-9209-4>
4. Khomenko, E. S., Koleda, V. V., Mirshavka, O. A., Ripak, V. R. (2014). Recycling Wastes from Ozokerite Production in Large-Tonnage Energy-Conserving Technology for Fabricating Construction Ceramic. *Glass and Ceramics*, 71 (3-4), 124–127. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-014-9633-y>
5. Ferrari, S., Gualtieri, A. (2006). The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. *Applied Clay Science*, 32 (1-2), 73–81. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>
6. Magagnin, D., dos Santos, C. M. F., Wanderlind, A., Jiusti, J., De Noni, A. (2014). Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. *Materials Science and Engineering: A*, 618, 533–539. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.049>
7. Dondi, M. (2018). Feldspathic fluxes for ceramics: Sources, production trends and technological value. *Resources, Conservation and Recycling*, 133, 191–205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.027>
8. Marinoni, N., D'Alessio, D., Diella, V., Pavese, A., Francescon, F. (2013). Effects of soda–lime–silica waste glass on mullite formation kinetics and micro-structures development in vitreous ceramics. *Journal of Environmental Management*, 124, 100–107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.048>
9. Silva, R. V., de Brito, J., Lye, C. Q., Dhir, R. K. (2017). The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 167, 346–364. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.185>
10. Taboada, J., Vaamonde, A., Saavedra, A., Ordóñez, C. (2002). Geostatistical study of the feldspar content and quality of a granite deposit. *Engineering Geology*, 65 (4), 285–292. doi: [https://doi.org/10.1016/s0013-7952\(01\)00138-7](https://doi.org/10.1016/s0013-7952(01)00138-7)
11. Dal Bó, M., Bernardin, A. M., Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 243–249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.088>
12. Pavlunenko, L. E. (2010). Alkali kaolins of Ukraine – complex raw materials for the ceramics industry. *Glass and Ceramics*, 67 (5-6), 190–192. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-010-9260-1>
13. Sal'nik, V. G., Sviderskii, V. A., Chernyak, L. P. (2009). Expansion of the raw materials base for the production of sanitary ware ceramics. *Glass and Ceramics*, 66 (1-2), 34–39. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9118-6>
14. Gvozdkova, N. S., Belostotskaya, N. S., Grum-Grzhimailo, O. S. (1983). Unbeneficiated alkaline kaolins in the production of sanitaryware. *Glass and Ceramics*, 40 (4), 193–195. doi: <https://doi.org/10.1007/bf00701824>

15. Kato, T., Ohashi, K., Fuji, M., Takahashi, M. (2008). Water absorption and retention of porous ceramics fabricated by waste resources. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 (1350), 212–215. doi: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.212>
16. Khomenko, O., Sribniak, N., Dushyn, V., Shushkevych, V. (2018). Analysis of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (94)), 16–25. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140571>
17. Fedorenko, E. Y., Ryshchenko, M. I., Daineko, E. B., Chirkina, M. A. (2013). Energy-saving technology for household porcelain. *Glass and Ceramics*, 70 (5-6), 219–222. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9547-0>
18. Khomenko, O., Datsenko, B., Sribniak, N., Zaichuk, O., Nahornyi, M. (2019). Development of the technology for obtaining engobed construction articles with the “antiquity” effect. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (101)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.180367>
19. Hong, S.-H., Messing, G. L. (2005). Mullite Transformation Kinetics in P2O5-, TiO2-, and B2O3-Doped Aluminosilicate Gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (6), 1551–1559. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03015.x>
20. Moroz, B. I., Datsenko, B. M., Kolesnikova, I. V. (1984). Linear expansion of argillaceous mineral compositions. *Glass and Ceramics*, 41 (11), 505–508. doi: <https://doi.org/10.1007/bf00704679>