

УДК 666.3.052:666.297

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.180367

Розробка технології одержання ангобованих будівельних виробів з ефектом «під давнину»

О. С. Хоменко, Б. М. Даценко, Н. М. Срібняк, О. В. Зайчук, М. В. Нагорний

Розглянуто фізико-хімічні процеси, що протікають при одержанні ангобних покриттів для будівельної кераміки з декоративним ефектом «під давнину», запропоновано склад шихти, технологію виготовлення та нанесення покриттів на керамічний виріб. Покриття мають темний коричнево-бузьковий колір з об'ємним ефектом світлої «мінливості». Ангоби можуть бути використані при декоруванні лицьової керамічної цегли однократного випалу з витримкою при максимальній температурі 1070 °С.

Встановлено, що для забезпечення градієнтного об'ємного декоративного ефекту до складу ангобної шихти рекомендується вводити мікросфери золи-винесення ТЕС у кількості 3–5 %, а для насиченого коричнево-бузькового забарвлення – до 60 мас. % марганцевої руди. Для забезпечення необхідних реологічних показників ангобного шлікеру та його високої адгезійної здатності, тонкість помелу компонентів шихти має становити не більше 1 % за залишком на ситі №0063. При цьому вологість шлікеру становить 45 %, текучість 18 с.

Встановлено механізми протікання усадочних процесів ангобних покриттів та керамічної основи при різних способах нанесення ангобного шлікеру на виріб. Для зменшення різниці усадок покриття та кераміки рекомендується нанесення ангобного шлікеру розробленого складу на висушений керамічний напівфабрикат.

Після випалу при 1070 °С вироби мають високу якість з показником водопоглинання покриття 5,2–5,4 % та твердістю за шкалою Моосу ~5.

Отримані дані можуть бути застосовані при моделюванні процесів ангобування виробів та розробці складів ангобних покриттів. Практична цінність результатів полягає у створенні нового виду декорованої будівельної продукції, що дозволяє збільшити ринок її збуту та підвищити конкурентну спроможність

Ключові слова: керамічна лицьова цегла, ангоб, декоративне покриття, водопоглинання, марганцева руда, випал будівельної кераміки

1. Вступ

В сучасному будівництві мають попит облицювальні матеріали, до яких висуваються високі експлуатаційні та естетичні вимоги. До таких матеріалів відноситься ангобована керамічна цегла, яка набуває все більшої популярності, оскільки різноманітність цих покриттів дозволяє втілювати будь-які дизайнерські рішення.

Особливою увагою сьогодні користується керамічна цегла, що імітує ручне формування, має ефект «давнини», градієнтні переходи кольорів та інші де-

коративні ефекти. Проте для ангобування керамічної цегли і отримання якісної продукції необхідно врахувати низку питань. Зокрема, актуальною є розробка покриттів для однократного випалу цегли, узгодження усадочних процесів ангобу і керамічної основи та забезпечення високих фізико-механічних показників будівельної продукції.

Серед відомих виробників ангобованої керамічної цегли є Wienerberger (Польща), Randers Tegl (Данія), Rescke Brickerei (Росія) та ін. Але відомості про склади ангобних покриттів, технологію їх нанесення та режими випалу відсутні. Також відсутні наукові пояснення фізико-хімічних процесів спікання ангобованої будівельної кераміки. Тому вивчення технологічних та фізико-хімічних основ виробництва ангобованої керамічної цегли являє науковий та практичний інтерес.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У керамічній промисловості ангоби широко використовуються при виробництві керамічних плиток [1–3] та посуду [4]. Але технологія виготовлення таких виробів відрізняється від виробництва керамічної цегли [5], головним чином, складом маси та тонкою переробкою сировини. Це, в свою чергу, обумовлює принципово різні механізми взаємодії покриття та керамічної основи. Тому для декорування грубозернистої керамічної цегли такі ангоби не використовують.

Щодо ангобів для керамічної цегли, інформації у науковій літературі відносно небагато, зокрема про можливість створення об'ємних чи градієнтних декоративних ефектів при однократному нанесенні покриття на керамічну цеглу наукових робіт не знайдено.

В роботі [6] наведено результати розробки ангобних покриттів для керамічної лицьової цегли. Показано, що для отримання основи для виготовлення ангобу використовується червона глина, а необхідні кольори забезпечуються введенням пігментів. Але не дослідженими є механізми взаємодії покриття та керамічної основи, що не пояснює шляхи корегування їх усадочних процесів. До того ж, використання пігментів надто здорожує собівартість продукції.

У роботі [7] наведено результати розробки технології виготовлення кольорової ангобованої цегли. Розроблено склади керамічної маси та покриття, до яких вводили глину, побічні продукти гірничозбагачувального та металургійного комбінатів, вапняку та склобою. Проаналізовано фізико-хімічні процеси забарвлення ангобного покриття у коричневу гаму кольорів. Але декоративний ефект такого ангобу полягає лише у підсиленні природного кольору базової глини і має монотонний характер.

Є відомості [8] про використання у складі ангобних покриттів металургійного пилу, який додає кольору покриттям. Основною мінералогічною фазою пилу є гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, тому використання цього продукту дозволяє замінити синтетичні і природні оксиди заліза, які входять до складу дорогих керамічних пігментів, а також утилізувати багатотонні відходи. Але такий ангоб є обмеженим щодо кольорового різноманіття.

В роботах [9–11] досліджено вплив складів ангобів та деяких технологічних факторів на властивості покриттів. Так, вивчено [9] вплив вмісту вогнетри-

вкої глини, каоліну та бентоніту у шихті на реологічні властивості шлікерів та міцність зчеплення ангобів з керамічною основою. Встановлено, що відмінності у властивостях дослідних ангобів пов'язані із різною кристалічною решіткою глинистих мінералів. Отримано [10] результати щодо покращення декоративних та експлуатаційних властивостей ангобних покриттів для будівельної кераміки шляхом введення до складу ангобної шихти воластоніту. Також досліджено [11] швидкість спікання та механізм масоперенесення у керамічних ангобах. Домінуючими механізмами транспортування маси є перегрупування зерен, розчинення-осадження і реакція на межах зерен. Проблема узгодження усадочних процесів керамічної основи і покриття піднімається та частково вирішується у роботі [12]. Встановлено, що введення до складу ангобу склоподібного активатора, отриманого золь-гель способом, дозволяє інтенсифікувати спікання ангобного шару і покращити взаємодію його з керамічною основою під час випалу. Але докладно не наведено механізм взаємодії покриття та напівфабрикату на всіх стадіях технологічного процесу, а також не розкрито можливостей щодо створення декоративних ефектів покриттів.

Таким чином, виробництво ангобів для керамічної цегли у науковій літературі в даний момент висвітлено в площині приготування білої основи певного складу, яка наноситься на керамічний напівфабрикат або на випалений виріб. Декоративна різноманітність ангобу забезпечується лише зміною кольору основи шляхом введення дорогих пігментів. Вивченню усадочних процесів, які займають суттєве місце у виробництві будівельної кераміки [13], увага практично не приділяється, що підвищує ризик виникнення браку продукції на всіх етапах технологічного процесу.

Відсутність відомостей щодо розробки технології одержання ангобованої керамічної цегли з об'ємними декоративними ефектами, в тому числі і «під давнину», пов'язана із тим, що попит на таку продукцію з'явився відносно нещодавно. Застосування традиційної технології виробництва ангобованої цегли шляхом приготування глинистої основи ангобу з пігментним забарвленням не є доцільним, оскільки це надмірно здорожує собівартість виробів. Тому є необхідність розробки складу, технології виготовлення та нанесення декоративного ангобного покриття з об'ємною текстурою. Особливої уваги цьому випадку потребує й вирішення питання узгодження усадочних процесів ангобного покриття та керамічної основи на всіх стадіях виробничого циклу, що невідривно пов'язане із зміненням складу ангобу та технологічних параметрів виробництва.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження було розробити технологію одержання ангобованої будівельної кераміки з об'ємною текстурою «під давнину» та високими показниками експлуатаційних властивостей.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– дослідити основні властивості керамічного напівфабрикату та випаленого черепка,

– встановити основні технологічні параметри приготування ангобного шлікеру, дослідити його реологічні властивості та фізико-керамічні характеристики матеріалу після спікання,

– встановити найбільш доцільний спосіб нанесення ангобного покриття на керамічну основу,

– встановити фізико-хімічні основи формування декоративного ефекту ангобного покриття «під давнину».

4. Матеріали та методи досліджень технологічних основ одержання ангобованих будівельних виробів з ефектом «під давнину»

В якості базового в дослідженнях прийнято ангоб, який включав глину світложучу Дружківського родовища (Донецької області, Україна), склобій безбарвної тари, руду марганцеву Нікопольського марганцеворудного басейну (Дніпропетровської області, Україна). Для досягнення об'ємної текстури покриття до складу ангобу вводили мікросфери золи винесення теплових електростанцій ТОВ НВП «Спецматеріали» (м. Бориспіль, Україна).

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

Реологічні властивості ангобних покриттів та фізико-керамічні показники зразків та оцінювали стандартними методами [14]. 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. Показники 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. Показник твердості ангобу за шкалою Мооса визначали шляхом дряпання поверхні мінералами з відповідною твердістю.

Адгезію покриттів до керамічної основи вимірювали методом решітчастого надрізу.

Мікроструктуру покриття досліджували у відбитому світлі за допомогою оптичного мікроскопу МБС-10 (Литкаринський завод оптичного скла, Росія).

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

Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалів визначали за допомогою вертикального кварцового дилатометру ДКВ-5 (ГІС, Росія).

5. Результати розробки технології одержання ангобованих будівельних виробів з ефектом «під давнину»

5. 1. Дослідження основних властивостей керамічного напівфабрикату та випаленого черепка

Найбільш поширеним способом формовки керамічної цегли є екструзія з пластичних мас [15]. В процесі сушіння такі вироби мають значну усадку, що при узгодженні покриття та керамічної основи необхідно враховувати. Най-

більш важливими показниками властивостей для керамічної маси є повітряна та вогнева усадки, а також ступінь спікання, який оцінюється за водопоглинанням. Значення основних показників дослідної маси та випалених при 1070°C зразків з неї наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості дослідної керамічної маси та керамічних зразків

Найменування показника	Значення
Нормальна робоча вологість маси, %	21
Усадка повітряна, %	5,3
Усадка вогнева (випал при 1070°C), %	0,9
Водопоглинання (випал при 1070°C), %	9,4
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 1/°C	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Отже, дослідна керамічна маса має типову для композицій з легкоплавких глин високу повітряну усадку (5,3 %) та значно менший показник вогневої усадки (0,9 %). Останнє пов'язане з підвищеною запісоченістю природної сировини, що, при наявності достатньої зв'язуючої здатності глинистих часток, в цілому позитивно впливає на формування виробів при випалі та перешкоджає деформації.

Диференційно-термічний аналіз керамічної маси (рис. 1, а) дозволяє встановити, що процеси дегідратації та розкладання газоміщуючих компонентів закінчується при 780–800 °C. Так, перший ендотермічний ефект з максимумом при 120°C пов'язаний з видаленням залишкової вологи із керамічного напівфабрикату. Другий ендотермічний ефект з максимумом при 530°C пов'язаний з дегідратацією каолініту, а третій при 780°C супроводжує процеси розкладання карбонатних та слюнистих домішок. Екзоефект при 910°C свідчить про кристалізацію муліту з продуктів розкладання глинистих мінералів. Тобто при виборі складу ангобу необхідно враховувати, що до температури 800 °C ангобне покриття не має інтенсивно ущільнюватись і тим більше – спікатись, а має вільно пропускати продукти розкладання керамічної маси.

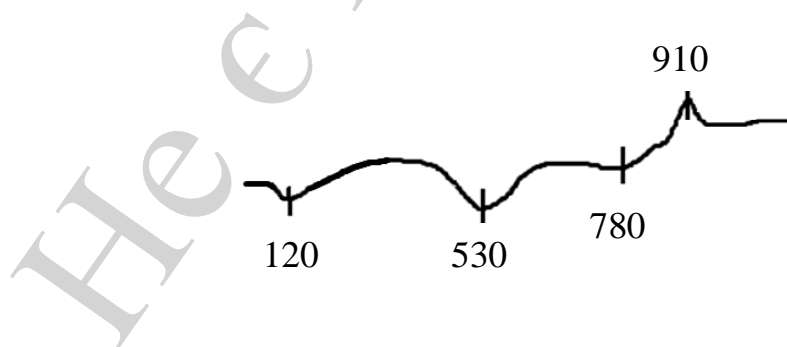


Рис. 1. Термограма дослідної керамічної маси

Вивчення мікроструктури напівфабрикату показало (рис. 2), що, незважаючи на належність керамічної маси до класу грубозернистих, напівфабрикат в процесі термічної обробки утворює досить щільну структуру.

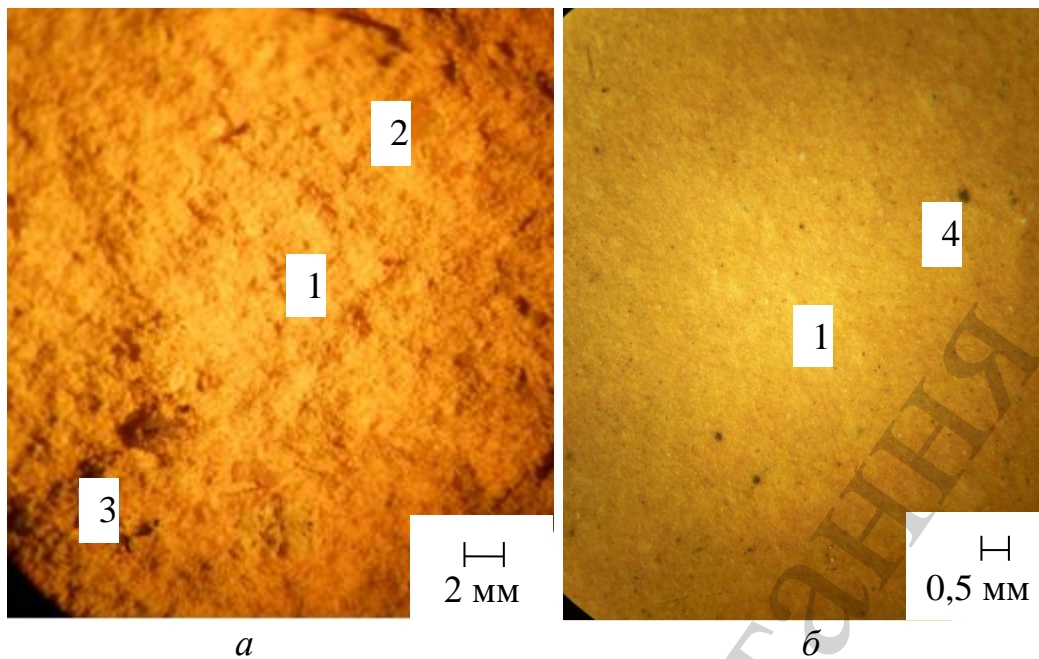


Рис. 2. Мікроструктура керамічного зразка, відбите світло: *а* – злам, *б* – поверхня; 1 – основна скломулітова маса, 2 – включення кварцу, 3 – пора, 4 – включення залізовміщуючих мінералів

Ступінь спеченості (оскльовання) глинистої маси висока, кам'янисті частки добре зчеплені склофазою (рис. 2, *а*). Необхідно відмітити, що середній розмір пор досягає 0,2–0,4 мм, крупні пори (більше 0,5 мм) у структурі черепка зустрічаються в одиничних випадках, що досягається якісним вакуумуванням маси та відсутністю у сировині вигоряючих домішок.

Поверхня зразка (рис. 2, *б*) формується під час екструзії гладкою та після випалу має високу однорідність, без мікротріщин та інших дефектів. Спостерігається наявність склофази, яка під час закріплення покриття на керамічному виробі буде сприяти утворенню міцного перехідного шару між керамікою та ангобом.

Таким чином, дослідження властивостей базової керамічної маси показали, що повітряна та вогнева усадка становлять відповідно 5,3 та 0,9%. Визначення даних показників, а також характеру термічних перетворень при нагріванні та особливостей формування мікроструктури керамічного черепка під час випалу при 1070°C, стало підґрунтям при проектуванні складу ангобної шихти.

5. 2. Встановлення основних технологічних параметрів приготування ангобного шлікеру, дослідження його реологічних властивостей та фізико-керамічних характеристик матеріалу після спікання

Компоненти ангобу (табл. 2) було обрано з урахуванням їх ролі при спіканні та взаємодії з керамічним черепком.

Таблиця 2

Дослідні склади ангобних покриттів, мас. %

Компоненти	Номери складів				Номери складів			
	0	1	2	3	0	1	2	3
	при введенні золи поверх 100 мас.% базового ангобу маси				у перерахунку на 100 мас.% ангобної шихти			
Глина світложуча	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	9,7	9,4	9,2
Бій прозорого скла	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	24,3	23,6	22,9
Руда марганцева	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	63,1	61,3	59,6
Мікрогранули золи-винесення ТЕС	–	3,0	6,0	9,0	–	2,9	5,7	8,3
Σ компонентів	100	103	106	109	100	100	100	100

Глина світложуча призначена для забезпечення реологічних властивостей ангобного шлікеру на стадії його приготування, адгезійного зчеплення з керамічною основою при нанесенні та формуванні щільної структури при випалі. Але, враховуючи високу усадку світложучої глини, її вміст у складі ангобу було прийнято у кількості 10 мас. %.

Для інтенсифікації спікання керамічних матеріалів зазвичай використовують польвошпатові матеріали [16], але при температурах до 1100 °С польві шпати є малоефективними, тому до складів ангобів вводили штучну спікаючу добавку – бій прозорого скла (тарний). Склобій ініціює активне рідкофазне спікання покриття та зміцнює зчеплення з керамічною основою.

Марганцева руда додатково сприяє спіканню ангобного шару, а також є основним джерелом насиченого темно-коричевого кольору покриття з бузьковим відтінком.

Реологічні властивості базового ангобного шлікеру (без золи) та спеченого покриття наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Реологічні властивості базового ангобного шлікеру та спеченого покриття

Найменування показника	Значення	Найменування показника	Значення
<i>Шлікер</i>		<i>Ангоб</i>	
Залишок на ситі №0063, %	<1,0	Усадка повітряна, %	1,8
Текучість, с	18	Водопоглинання (випал при 1070 °С), %	5,2
Вологість, %	45	Усадка вогнева (випал при 1070 °С), %	2,1
Коефіцієнт загуснення	2,2	Твердість за шкалою Моосу	~5

Для визначення здатності до спікання ангобного покриття зі шлікеру базового складу було приготовлено дослідні зразки-плиточки, які після сушіння випалювали при температурі 1070 °С. Показник водопоглинання випаленого матеріалу становив 5,4 %, а повітряна і вогнева усадка відповідно 1,8 та 2,1 %. Порівнюючи дані табл. 3 і 1 можна зробити висновок, що ступінь спікання керамічної маси та ангобного покриття значно відрізняється (водопоглинання ангобу та зразка цегли відповідно 5,2 та 9,4 %). Особливої уваги потребує той факт, що усадочні процеси двох матеріалів значно відрізняються (рис. 3).

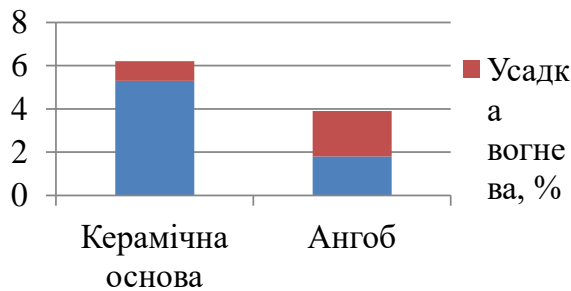


Рис. 3. Співвідношення усадки керамічної основи та ангобу

Керамічна маса, що складається з суміші легкоплавких глин, зазнає видалення фізичнозв'язаної води при сушінні, дегідратацію та розкладання інших газовміщуючих компонентів при випалі (рис. 1, а). Скорочення розмірів зразків починається інтенсивно під час сушіння напівфабрикату і зі значно меншою інтенсивністю протікає до температур 780–800 °С.

Ангобна маса містить лише 10 мас. % глинистого компоненту, тому її повітряна усадка є не такою інтенсивною. При нагріванні ангобна шихта також має фізико-хімічні перетворення (рис. 4). При нагріванні у зоні низьких температур (в межах 150 °С) відбувається втрата гігроскопічної вологи, що супроводжується не явно вираженим ендоефектом. Перший значний ендоефект з максимумом при 550 °С пов'язаний з видаленням хімічнопов'язаної води з тугоплавкої каолінітової глини, яка присутня у складі ангобного шлікеру. Оскільки основним компонентом ангобу є марганцева руда, то крива термічного аналізу містить відповідні ендотермічні ефекти [17]. При 620 °С спостерігається сильний піролюзитовий ефект утворення $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ з $\beta\text{-MnO}_2$. При 830 °С відбувається розкладання поліперманганатів та карбонатвміщуючих мінералів, а при 980 °С відбувається утворення $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Але зазначені термічні перетворення протікають переважно у той час, коли керамічний черепок має вже щільну структуру,

тому зазначені фізико-хімічні процеси не будуть призводити до руйнування чи виникнення інших дефектів у керамічному виробі.

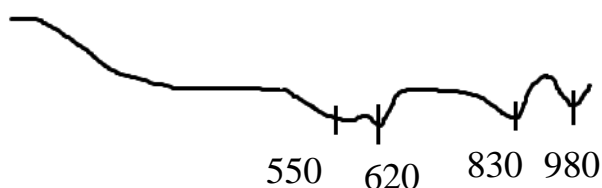


Рис. 4. Термограма ангобного покриття

Зола-винесення широко використовується у виробництві будівельної цегли [18] як компонент керамічної маси, що покращує теплоізоляційну здатність. До складу дослідних ангобів зола вводиться з метою отримання додаткового об'ємного декоративного ефекту.

Мікрогранули золи-винесення ТЕС являють собою сипучий порошок, що утворюється в складі золи винесення в електрофільтрах або циклонах при згорянні вугілля на теплових електростанціях. Основним компонентом золи (65 %) є склоподібна алюмосилікатна фаза у вигляді частинок кулястої форми розміром до 200–250 мкм. Дисперсність золи характеризується питомою поверхнею 2400 см²/г, середня насипна щільність – 790 кг/м³.

Введення золи до складу рідкого ангобного шлікеру обмежується її високою гідрофобністю, тому вміст золи варіювали у вузьких межах 3–9 мас. % поверх 100 мас.% базового ангобу. Виготовлення дослідних ангобів (№ 1–3, табл. 2) здійснювали мокрим помелом компонентів в кульовому млині при вологості суспензії 45 % до залишку на ситі № 0063 не більше 1 %. Мікрогранули золи вводили до складу ангобного шлікеру після помелу, шляхом ретельного перемішування протягом 20 хвилин до отримання однорідної суспензії.

Необхідно зазначити, що мікрогранули золи мають гідрофобну здатність і практично не розподіляються по усьому об'ємі ангобного шлікеру, а постійно знаходяться поблизу поверхні. У зв'язку із цим, шлікер має знаходитись при постійному перемішуванні.

Таким чином, основні технологічні параметри ангобних шлікерів становлять: вологість 45%, залишок на ситі № 0063 – не більше 1%. Реологічний показник текучості при цьому дорівнює 18 с. Особливістю приготування дослідних ангобів є те, що введення золи-винесення до ангобних шлікерів здійснюється після помелу базової ангобної композиції. У іншому випадку зола не буде створювати об'ємний декоративний ефект.

5. 3. Встановлення найбільш доцільного способу нанесення ангобного покриття на керамічну основу

Враховуючи значну різницю повітряної усадки ангобної та керамічної шихти, покриття наносили як на свіжозформований напівфабрикат, так і висусше-

ний, оскільки механізм усадки виробу у кожному з цих варіантів є різним. Ангобний шлікер наносили шляхом поливу на лицьові поверхні керамічних зразків, які після сушіння до вологості не більше 3 % випалювали при 1070 °С з витримкою протягом 1 години.

Результати візуального аналізу ангобних покриттів наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Властивості дослідних ангобних покриттів після випалу при 1070 °С

Найменування показника	Нанесення ангобу на сирий напівфабрикат				Нанесення ангобу на сухий напівфабрикат			
	номер складу ангобу				номер складу ангобу			
	0	1	2	3	0	1	2	3
Якість поверхні (візуальна оцінка) до випалу	На покриттях спостерігаються мікротріщини, а на краях зразків ангоби частково відкололись		Окрім мікротріщин на поверхні спостерігається оголення поверхонь із-за відколювання фрагментів покриттів		Покриття не мають дефектів та не відшаровуються від керамічної основи		Спостерігаються оголені ділянки поверхонь	
Якість поверхні після випалу	Там, де покриття не було відколоте після сушіння, під час випалу відбулось міцне зчеплення покриття та керамічної основи				Покриття міцно сплавлені з керамічною основою			
Наявність об'ємного рельєфу	-	++	++	+++	-	++	++	+++
Наявність градієнтного переходу	-	-	+	++	-	-	+	++
Колір	Темно-коричневий		Темно-коричневий з бузьковим відтінком, наявність світлої «мілливості»		Темно-коричневий		Темно-коричневий з бузьковим відтінком, наявність світлої «мілливості»	

При нанесенні на свіжозформований керамічний напівфабрикат, покриття мали добру адгезію до керамічної основи. Але після сушіння на поверхні зразків навіть базового ангобу (без золи) було помічено численні мікротріщини.

Механізм виникнення мікротріщин полягає у наступному (рис. 5, а). Керамічна маса має значно більшу повітряну усадку [19], ніж ангобне покриття, тому напівфабрикат інтенсивно скорочується у розмірах. Ангоб, маючи добре зчеплення з сирим напівфабрикатом, починає скорочуватись у розмірах разом із зразком. Проте, у певний момент, часткам ангобу більше не вистачає поверхні

для скорочення, внутрішні напруги між частками зростають і, шукаючи «вивільнення», порушують цілісність ангобного шару.

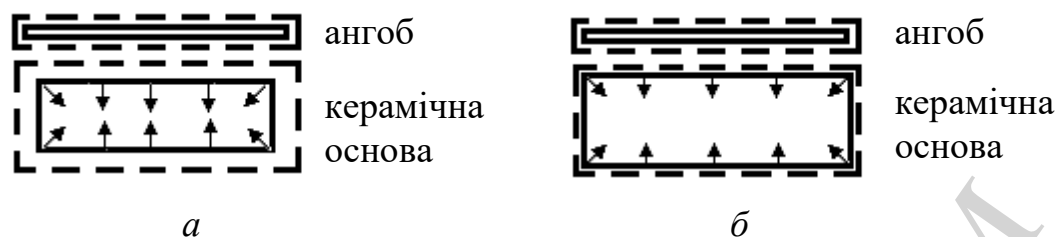


Рис. 5. Схематичне зображення усадочних процесів ангобованих керамічних зразків при нанесенні ангобу: *а* – на сирий напівфабрикат, *б* – на висушений напівфабрикат

При нанесенні ангобу на сухий керамічний зразок, адгезійне зчеплення покриття і керамічної основи є меншим, навіть при зволоженні поверхні керамічного матеріалу. Це пов'язано із тим, що різниця вологості ангобного шлікеру і сухого керамічного напівфабрикату є надто великою. Проте, різниця в усадках є значно меншою (рис. 5, б), тому під час сушіння та випалу мікронапруги, що виникають, не призводять до пошкодження зразків.

Таким чином, при суттєвій різниці усадок ангобу та керамічної основи нанесення ангобу необхідно здійснювати на висушений напівфабрикат. Це дозволить зменшити ймовірність виникнення мікротріщин на поверхні ангобу або його відколювання.

5. 4. Встановлення фізико-хімічних основ формування декоративного ефекту ангобного покриття «під давнину»

Особливістю дослідних ангобів є створення об'ємного декоративного ефекту «під давнину». Такий ефект утворюється (рис. 6) після випалу, завдяки протіканню складних фізико-хімічних процесів між компонентами ангобу та черепка.

Утворення кольору ангобів здійснюється за рахунок хімічних перетворень піролюзиту MnO_2 , марганцевого шпату $MnCO_3$ та інших мінералів марганцевої руди, що протікають при випалі ангобованої кераміки.

Аналіз можливих реакцій [20] у системі «марганцева руда – ангобна шихта» показав, що колір у покриттях забезпечують мінерали шпінельного типу, які утворюються при підвищених температурах у дослідній системі.

Гаусманіт Mn_3O_4 (або $MnO \cdot Mn_2O_3$) надає насиченого темно-коричневого забарвлення, а шпінель $MnO \cdot Al_2O_3$, яка міститься в значно меншій кількості, сприяє наявності бузькового відтінку.

Мікрогранули золи-винесення ТЕС сприяють створенню об'ємної бархатистої фактури покриття з «мінливістю». Окрім того, за рахунок часткового плавлення мікрогранул на поверхні виробів створюється градієнтний перехід основного коричнево-бузькового кольору покриття з наданням йому світлих відтінків.

При дослідженні ангобованих зразків, випалених при $1070\text{ }^\circ\text{C}$, за допомогою оптичного мікроскопу встановлено (рис. 7, а), що мікрогранули золи міцно прип-

лавлені до основного керамічного тіла, утворюючи однорідний захисний склоподібний шар. Цей шар є міцний та атмосферостійкий, оскільки фактично являє собою частково розплавлене скло алюмосилікатного складу. Тобто наявність такого шару сприятиме підвищенню експлуатаційних властивостей виробів [15].

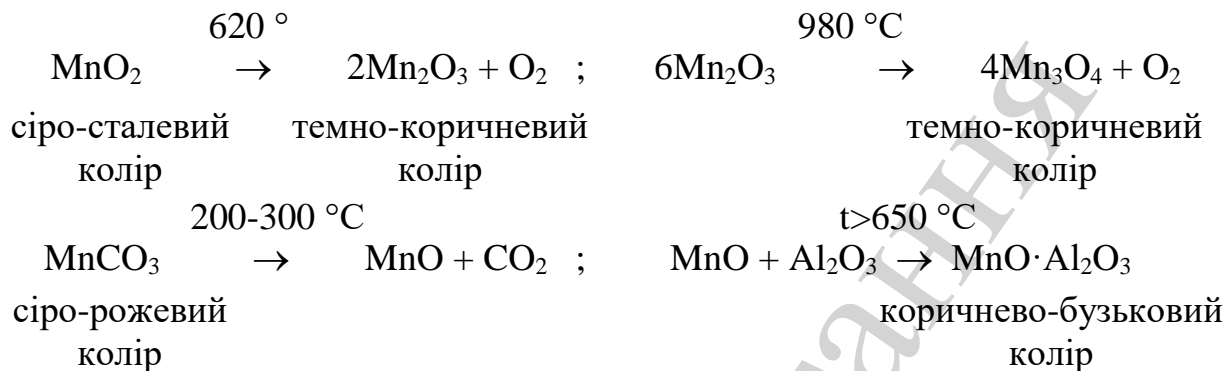


Рис. 6. Зовнішній вигляд зразка №2

Проте підвищення температури випалу до 1100°C призводить до того, що мікрогранули золи, перебуваючи у розплавленому стані, захоплюють із собою кольорову складову ангобу, оголюючи значні ділянки виробів (рис. 7, б). Подібний дефект з'являється і при введенні до складу ангобу 9 мас. % золи (табл. 4), що пов'язано із збільшенням вмісту склоподібної складової ангобу. Тому застосування ангобу з таким декоративним ефектом обмежене інтенсивним плавленням мікрогранул як при підвищеній температурі, так і надмірній кількості золи.

Таким чином, в результаті термічних перетворень ангобних покриттів, що містять марганцеву руду та золу-винесення ТЕС, можна отримати декоративний ефект «під давнину». При цьому потрібно не допускати підвищення температури вище 1070°C , щоб уникнути «оголення» поверхні керамічного виробу.

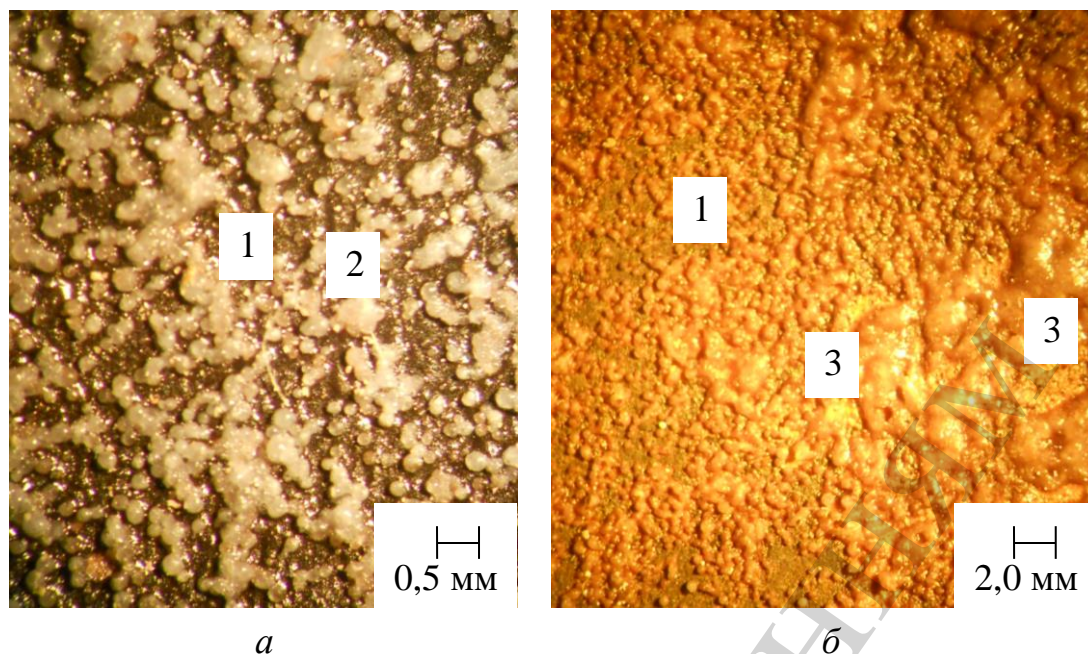


Рис. 7. Поверхня ангобованих зразків будівельної кераміки при температурах випалу, °С: *а* – 1070, *б* – 1100; 1 – ангобована поверхня керамічного зразка, 2 – оплавлені в різному ступені мікрогранули золи, 3 – оголені ділянки керамічного черепка

6. Обговорення результатів розробки технологічних основ одержання ангобованих будівельних виробів з декоративним ефектом

Досліджено основні властивості базової керамічної маси та встановлено її придатність для виготовлення лицьової будівельної кераміки. Маса мала нормальну робочу вологість 21%, повітряну та вогневу усадку відповідно 5,3 та 0,9%, водопоглинання черепка після випалу при 1070°C становило 9,4%.

Встановлено, що значної уваги при виробництві ангобованої кераміки потребує підбір мінералогічного складу глинистої шихти для виготовлення черепка. Серед різноманіття складів кераміки, яка відрізняються структурою і властивостями [5], ангобні покриття доцільніше розробляти для лицьових виробів, сформованих методом екструзії. Саме такий спосіб дозволяє отримати певною мірою пористу і в той же час гладку поверхню, з якою ангоб буде міцно зчіплюватись при нанесенні, сушінні та випалі.

Фізико-хімічні процеси, які протікають в керамічній масі під час термічної обробки (рис.2), мають бути також враховані. Процеси розкладання глинистих мінералів та газовміщуючих компонентів мають завершуватись завчасно до інтенсивного спікання ангобного покриття. У інших випадках буде мати місце порушення цілісності покривного шару внаслідок виникнення мікронапруг під час вивільнення газоподібних компонентів.

Серед різноманіття сировинних матеріалів для виготовлення ангобів, як тонкокерамічного матеріалу, умовно можна виділити наступні групи [3, 4, 6] основний глинистий компонент, а також опіснюючу та флюсуючу складову. Для білої ангобної основи доцільним є вибір в якості основного глинистого компоненту тугоплавку чи вогнетривку глину, або каолін. Але в даній роботі метою було отримати ангобне покриття насиченого темно-коричневого кольору

з декоративним ефектом. Тому використання в якості основного компоненту тугоплавкої глини, родовища яких в країні швидкими темпами вичерпуються, було недоцільним, і ще більш нераціональним було б використовувати для забарвлення покриття пігменти, що мають високу вартість.

Тому в якості базового компоненту для одержання ангобу обрано нетрадиційний сировинний матеріал – марганцеву руду. З точки зору фізико-хімічних перетворень при термообробці марганцевої руди (рис.4), то переважна кількість усадочних процесів відбувається в зоні високих температур, що є перевагою, оскільки дозволить повніше сформуватись структурі керамічного черепка. Поки керамічний черепок звільнюється від продуктів дегідратації та декарбонізації глинистої сировини до температур 780-800°C, ангобний шар мало ущільнюється і вільно їх пропускає. Після чого в інтервалі 830-1000°C остаточно відбувається формування ангобного шару під час спікання.

Таким чином, розроблений ангоб включає глину світложгучу, як суспендуючу добавку, та склобій безбарвної тари, як ефективний плавіль. Руда марганцева надає насиченого темно-коричневого кольору ангобній основі. Але для досягнення декоративного ефекту оплавлення поверхні та утворення градієнту кольорів, які підкреслюють штучну «давнину» будівельних виробів, роботі використано ще один досить нетиповий за цим призначенням сировинний матеріал – золу винесення ТЕС.

Дослідження показали, що найбільшу складність являє погодження усадочних процесів керамічної основи і ангобного покриття на етапах сушіння і випалу. Керамічний напівфабрикат, виготовлений методом екструзії з пластичних мас, має більшу повітряну усадку, ніж ангобна композиція. Це пов'язане із тим, що до складу останньої, окрім глинистого матеріалу, також входять опіснюючі компоненти, тому зближення часток ангобного шару йде менш інтенсивно. Зазначене вказує на необхідність нанесення ангобного шару не на свіжозформований, а на висушений напівфабрикат.

Встановлено та пояснено механізми формування покриття на керамічному напівфабрикаті та обґрунтовано спосіб нанесення ангобного шлікеру. Висока адгезійна здатність ангобного шлікеру забезпечується при тонкості помелу компонентів шихти не більше 1% за залишком на ситі №0063 та вологості 45%. Проте, за рахунок високої гідрофобності мікросфер золи, необхідне постійне перемішування ангобного шлікеру.

Отже, для досягнення декоративного ефекту ангобних покриттів «під давнину» встановлена доцільність введення до складу ангобної шихти марганцевої руди у кількості 65 мас.% та мікрогранул золи-винесення ТЕС від 3 до 6 мас.% поверх 100 мас.% сухої речовини. Поєднання цих компонентів надає об'ємного ефекту «мінливості» та темного коричнево-бузькового кольору та суттєво змінює механізм і кінетику процесів спікання ангобних покриттів, інтенсифікуючи їх.

Переваги проведених досліджень полягають у тому, що встановлено механізм взаємодії ангобного покриття, виготовленого на основі тугоплавкої глинистої сировини, з керамічним черепком, основу якого складають легкоплавкі глини.

До переваг даних досліджень необхідно віднести розробку принципово нового для вітчизняної будівельної галузі ангобного покриття. Раніше для досяг-

нення подібного декоративного ефекту необхідно було застосовувати дорогу фритту, спеціальні присипки, створювати особливі умови випалу (наприклад у кільцевій печі) і т. д. Використання золи-винесення ТЕС в якості декоруючої складової ангобу є дуже оригінальним і достатньо технологічним. Окрім того, є перспективи поєднання градієнтного ефекту, що створює зола ТЕС, з іншими кольорами ангобних покриттів, які матимуть попит у споживачів.

Запропоноване покриття призначене для однократного випалу будівельних виробів, що дозволяє виготовляти їх за енергозберігаючою технологією.

Недоліками проведеної роботи є недостатньо об'ємне вивчення впливу гранулометричного та шихтового складу основи ангобів на їх фізико-механічні властивості.

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 **нову** якісну продукцію. Зазначене, в свою чергу, дозволить розширити асортимент будівельної кераміки та підвищити її конкурентоспроможність. В подальшому дану роботу можна спрямувати на розширення кольорової гами ангобних покриттів.

7. Висновки

1. Дослідження властивостей базової керамічної маси показали, що нормальна робоча вологість становить 21%, а повітряна та вогнева усадка дорівнюють відповідно 5,3 та 0,9%. При температурі 1070°C керамічний зразок має водопоглинання 9,4%, не містить ознак недопалу чи деформації. Тому дані технологічні параметри стали підґрунтям при проектуванні складу ангобної шихти.

2. До складу ангобних покриттів включено глину світложгучу та склобій для забезпечення адгезійної здатності покриття та інтенсифікації спікання відповідно, а в якості декоруючих складових – марганцеву руду та золу-винесення ТЕС. Кількісне співвідношення наступне, мас. %: глина світложгуча – 9,4, бій прозорого скла – 23,6, руда марганцева – 61,3, мікрогранули золи-винесення ТЕС – 5,7. Основні технологічні параметри ангобних шлікерів становлять: вологість 45%, залишок на ситі № 0063 – не більше 1%. Реологічний показник текучості при цьому дорівнює 18 с. Особливістю приготування дослідних ангобів є те, що введення золи-винесення до шлікерів здійснюється після помелу базової ангобної композиції.

3. Встановлено, що значний вплив на якість ангобного покриття чинить спосіб нанесення – на сирий, чи на сухий напівфабрикат. При суттєвій різниці усадок ангобу та керамічної основи нанесення ангобного шлікеру необхідно здійснювати на висушений напівфабрикат. Це дозволить зменшити ймовірність виникнення мікротріщин на поверхні ангобу або його відколювання.

4. Встановлення фізико-хімічні основи формування декоративного ефекту ангобного покриття «під давнину». Утворення темного коричнево-бузькового кольору після випалу ангобованих виробів при температурі не більше 1070°C здійснюється за рахунок хімічних перетворень піролюзиту MnO_2 , марганцевого шпату $MnCO_3$ та інших мінералів марганцевої руди, що протікають при випалі

ангобованої кераміки. Об'ємний декоративний ефект зі світлою «мінливістю» забезпечують мікрогранули золи-винесення ТЕС.

Література

1. Nestertsov, A. I. (2004). Underglaze engobe for ceramic facing tiles. *Glass and Ceramics*, 61 (11-12), 413–414. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0015-3>
2. Becker, E., Jiusti, J., Minatto, F. D., Delavi, D. G. G., Montedo, O. R. K., Noni Jr., A. de. (2017). Use of mechanically-activated kaolin to replace ball clay in engobe for a ceramic tile. *Cerâmica*, 63(367), 295–302. doi: <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672077>
3. Nandi, V. S., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K., Oliveira, A. P. N. (2015). The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461–470. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.091>
4. Luangnaem, C., Sathonsaowaphak, A., Kamon-In, O., Pimraksa, K. (2014). Development of Engobe Samples for Dan Kwian Ceramic Body. *Key Engineering Materials*, 608, 325–330. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.608.325>
5. 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>
6. Yatsenko, N. D., Rat'kova, É. O. (2009). Engobes for ceramic brick. *Glass and Ceramics*, 66 (3-4), 93–94. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9144-4>
7. Zorigt, S., Jadamba, Ts., Tsevel, S. (2012). Synthesis and structural studies of face engobe layer's mass. 2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST). doi: <https://doi.org/10.1109/ifost.2012.6357603>
8. Ovčáčíková, H., Vlček, J., Klárová, M., Topinková, M. (2017). Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes. *Ceramics International*, 43 (10), 7789–7796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.091>
9. Moreno, A., Bou, E., Navarro, M. C., García, J. (2000). Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. I Tipo de material arcilloso. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39 (5), 617–621. doi: <https://doi.org/10.3989/cyv.2000.v39.i5.778>
10. Vakalova, T. V., Revva, I. B., Pogrebenkov, V. M. (2007). Protective-decorative coatings for construction ceramics based on West Siberian natural raw material. *Glass and Ceramics*, 64 (1-2), 27–30. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0007-6>
11. Dal Bó, M., Boschi, A. O., Hotza, D. (2013). Cinética de sinterización y transporte de masa en engobes cerámicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52 (5), 237–241. doi: <https://doi.org/10.3989/cyv.292013>
12. Khomenko, O., Alekseev, E. (2018). Development of a sol-gel technique for obtaining sintering activators for engobe coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (96)), 43–51. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150606>

13. 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>
14. Гузман, И. Я. (Ред.) (2005). Практикум по технологии керамики. Москва, 334.
15. Schilling, C. H. (2001). Plastic Forming. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 7088–7092. doi: <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01256-0>
16. 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>
17. Mattisson, T., Sundqvist, S., Moldenhauer, P., Leion, H., Lyngfelt, A. (2019). Influence of heat treatment on manganese ores as oxygen carriers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 87, 238–245. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.027>
18. Esmeray, E., Atis, M. (2019). Utilization of sewage sludge, oven slag and fly ash in clay brick production. *Construction and Building Materials*, 194, 110–121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.231>
19. Khomenko, E. S., Purdik, A. V. (2017). Particulars of Microstructure Formation in Clinker Ceramic. *Glass and Ceramics*, 74 (1-2), 48–51. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9926-z>
20. Chatterjee, S., Jung, I.-H. (2014). Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Al–Mn–O (Al₂O₃–MnO–Mn₂O₃) system. *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (6), 1611–1621. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.017>