



Пурдик А. В.



Хоменко О. С.

**Пурдик А. В.**, інженер-технолог, ТОВ «Керамейя», м. Суми.

Здобувач кафедри хімічної технології кераміки та скла,  
Державний вищий навчальний заклад Український  
державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпро, проспект Гагаріна, 8,  
тел.: (097) 819 54 74, e-mail: Anna\_Purdik2603@ukr.net

**Хоменко О. С.**, кандидат технічних наук, доцент,  
Державний вищий навчальний заклад Український  
державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпро, проспект Гагаріна, 8,  
тел.: (0562) 47-36-96, (097) 27-97-148, e-mail: elenahths@ukr.net

**A. Purdyk**, Engineer-technologist, LLC «Kerameya», Sumy.

Researcher Department of chemical technology of ceramics and glass,  
State Higher Educational Institution Ukrainian  
State Chemical-tehnichnyy University,  
Dnieper, Prospect Gagarina, 8,  
tel.: (097) 819 54 74, e-mail: Anna\_Purdik2603@ukr.net

**O. Khomenko**, Ph.D., Associate Professor,  
State Higher Educational Institution Ukrainian  
State Chemical-tehnichnyy University,  
Dnieper, Prospect Gagarina, 8,  
tel.: (0562) 47-36-96, (097) 27-97-148, e-mail: elenahths@ukr.net

## РОЗРОБКА АНГОВНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ

### РАЗРАБОТКА АНГОВНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КЛИНКЕРНОЙ КЕРАМИКИ

#### DEVELOPMENT OF ENGOBE COATINGS FOR CERAMIC CLINKER

**Анотація.** Нанесення декоративного покриття досить широко розповсюджене в технології виробництва цегли в європейських країнах. В Україні, на жаль, сьогодні майже не виготовляються такі вироби, що пов'язане з недостатньою кількістю наукових досліджень в даному напрямку. В роботі проводили розробку та дослідження ангобних покриттів для клінкерної кераміки на основі тугоплавких глин. Вміст компонентів варіювали в різних співвідношеннях. Приведені результати досліджень основних властивостей покриття. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що на базі сировинних матеріалів, доступних для підприємства, можна отримати якісні ангобні покриття для клінкерної цегли без суттєвої зміни технології виробництва цегли та режиму термообробки. Зазначене відкриває широкі перспективи розширення асортименту виробництва.

**Ключові слова:** клінкерна цегла, ангоб, випал, усадочні процеси, мікроструктура, спікаючі добавки.

**Анотация.** Нанесение декоративного покрытия достаточно широко распространено в технологии производства кирпича в европейских странах. В Украине, к сожалению, сегодня почти не производятся такие изделия, что связано с недостаточным количеством научных исследований в данном направлении. В работе проводили разработку и исследование ангобных покрытий для клинкерной керамики на основе тугоплавких глин. Содержание компонентов варьировали в разных соотношениях. Приведены результаты исследований основных свойств покрытия. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что на базе сырьевых материалов, доступных для предприятия, можно получить качественные ангобные покрытия без существенного изменения технологии производства кирпича и режима термообработки. Указанное открывает широкие перспективы расширения ассортимента производства.

**Ключевые слова:** клинкерный кирпич, ангоб, обжиг, усадочные процессы, микроструктура, спекающие добавки.

**Annotation.** Application of a decorative covering is fairly common in the technology of brick production in European countries. In Ukraine, unfortunately, almost never produces such products that is due to the insufficient number of scientific studies in this direction. In the work carried out development and research angeblich coatings for clinker ceramics based on refractory clays. The content of components was varied in different proportions. The results of studies of the basic properties of the coating. On the basis of the obtained results it can be concluded that on the basis of raw materials available for the enterprise, you can get a quality angonia coverage without a significant change of the production technology of brick and treatment. Specified opens up broad prospects for expansion of assortment of production.

**Keywords:** clinker bricks, engobe, firing shrinkage processes, microstructure, sintering additives.

#### Вступ

Керамічна клінкерна цегла почала з'являтися на ринку вітчизняних будівельних матеріалів відносно нещодавно [1] й одразу знайшла популярність серед споживача. Будівельний клінкер це високоякісний будівельний матеріал, що має високі експлуатаційні характеристики – низький показник водопоглинання, високу механічну міцність та морозостійкість. Цей комплекс властивостей, у поєднанні з привабливим зовнішнім виглядом, дає можливість використовувати клінкерну цеглу для оформлення фасадів будинків та оздоблення інтер'єрів.

Розширення асортименту вітчизняними виробниками на сьогоднішній день досягається за рахунок використання природної сировини з різним вмістом забарвлюючих оксидів, або застосуванням методу об'ємного забарвлення керамічної маси, за допомогою штучних забарвлюючих пігментів.

Серед зразків продукції європейських виробників представлених на вітчизняному ринку досить широко поширена ангобована керамічна клінкерна цегла. На жаль, вітчизняні підприємства досить стримані щодо виробництва ангобованої цегли внаслідок підвищеної кількості браку, поява котрого пов'язана із складністю узгодження ангобного покриття з грубозернистою керамічною основою.

#### Формулювання мети

Враховуючи загальну тенденцію у керамічній промисловості щодо енерго – та ресурсозбереження та досить високу вартість штучних забарвлюючих пігментів, за мету у даній роботі було поставлено розробити склади ангобних мас для клінкерної кераміки. При чому було враховано наступні умови: до складу ангобних мас необхідно вводити доступні та недорогі сировинні матеріали, технологія приготування ангобів та їх нанесення на керамічний черепок повинні бути доступними для реалізації на типовому цегельному виробництві, температура випалу для ангобного покриття повинна відповідати температурним режимам випалу клінкерної кераміки, після випалу вироби повинні мати поверхню без дефектів та характеризуватись високими експлуатаційними показниками, зокрема гарним зчепленням покриття з керамічною основою та високою морозостійкістю.

#### Виклад основного матеріалу

Ангоби – білі або кольорові рідкі керамічні маси, які являють собою дисперговані у воді, забарвлені або незабарвлені частинки глиняної маси. Ангоби наносять на поверхню виробу до його випалу у вигляді суцільного або часткового покриття для отримання більш гладкої поверхні, маскування

небажаного забарвлення виробів, створення рельєфного малюнку і т.д. [ 2]

Ангоби використовують у виробництві художньо-побутової кераміки та сувенірної продукції, а також при декоруванні будівельної кераміки ].

Ангоб може бути покривним шаром, що не вимагає додаткової обробки і надає виробу закінчену фактуру і колір, або проміжним покриттям між черепком і наступним шаром глазурі, тобто неповністю розплавленим (водопоглинання – 0,1-0,2 %), але в порівнянні з матеріалом виробу більш щільним. Спечений ангоб повинен мати властивості, схожі з глазурями, але відрізнятися меншою кількістю склофази. Майже повне спікання ангобного шару забезпечує достатню міцність зчеплення його з виробом. [5]

Знаючи класифікацію ангобів в залежності від складу та ступеню спікання, очевидно, що підбору покриття для клінкерної кераміки необхідно працювати над розробкою флюсних ангобів. [ 2,9]

Флюсні ангоби складаються з глини і піску, обов'язковою флюсуючою добавкою є плавні. Плавні вводять для наближення властивостей ангобу до властивостей глазурі і зниження температури спікання ангобу, порівняно з температурою спікання матеріалу самого виробу. Основними сировинними матеріалами є польовий шпат, крейда, пегматит, доломіт, вапно. Флюсні ангоби, що мають низьке водопоглинання, створюють на виробі гладку малопористу поверхню і одночасно служать захисним покриттям.

#### Склад ангобів повинен забезпечити:

- високе зчеплення ангобу з черепком (що обумовлюється узгодженістю між ТКЛР черепка та ангобу);
- низьке водопоглинання;
- достатню твердість покриття;
- достатній інтервал між температурою спікання та плавлення.

Ці властивості ангоб повинен набути під час випалу, кінцева температура якого визначається граничними температурами випалу виробів будівельної кераміки.

#### Експериментальна частина

Для вирішення поставленої задачі в лабораторних умовах нами було розроблено ряд шихтових сумішей для отримання флюсних ангобних покриттів для клінкерної кераміки, досліджено властивості ангобних шлікерів та зразків готової продукції.

В таблиці 1 приведені 3 базових складу мас для отримання ангобних покриттів обраних з розробленого ряду для дослідження впливу введених добавок (тальк, воластоніт, крейда) та різного режиму термообробки. [3]

Таблиця 1.

#### Дослідні складу ангобних покриттів, мас. %

Найменування компоненту	№ А1	№ А2	№ А3
Глина тугоплавка	36	36	36
Каолін незбагачений	16	16	16
Пегматит	20	20	20
Пісок кварцовий	14	14	14
Склобій тарний	8	8	8
Тальк	6	-	-
Воластоніт	-	6	-
Крейда	-	-	6

В якості основних сировинних матеріалів використовувалися: глина тугоплавка, каолін незбагачений, пегматит, склобій тарний, крейда.

Так, глина тугоплавка є основним компонентом ангобних покриттів і призначена для формування основної структури покриття. Під час помелу глина є суспендуючим ком-

понентом, що запобігає осадженню кам'янистих часток. Для відбілювання черепка та введення додатково глинистої частки було вирішено частково ввести каолін незбагачений.

Пегматит виконує подвійну дію – опіснювача, як і кварцовий пісок, під час нанесення та сушіння покриття, та плавня – під час випалу зразків. Для посилення спікання та утворення більшої кількості рідкої фази було вирішено ввести до складу маси склобій, який інтенсифікує появу рідкої фази при більш низьких температурах, ніж пегматит, та стимулює плавлення самого пегматиту. Крейда вводиться також для інтенсифікації спікання ангобу та покращення його естетичних характеристик.

Ангобні шлікери готували тонким мокрим помелом у кульовому млині. Вологість шлікерів становила 45-50% в залежності від складу. Під час помелу ангобних шлікерів здійснювали періодичний контроль залишку на ситі 0063 для того, щоб встановити здатність шлікерів до розмелювання, оскільки вони містять як глинисті, так і кам'янисті компоненти. Сумісний помел компонентів шлікеру з таким високим вмістом глинистих матеріалів може гальмуватись внаслідок того, що м'які глинисті частки зменшують співудари мелючих тіл та кам'янистих часток.

Залишок на ситі представлений (рис.1) переважно зернами кварцу, залізистих включень та слюди. Зменшити вміст залізовміщуючих домішок можна шляхом використання більш вільних від домішок сировинних матеріалів.

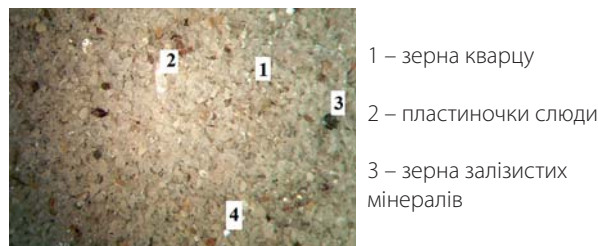


Рис. 1. Мінералогічний склад залишку на ситі №0063 дослідних ангобних покриттів

Отримані результати досліджень по визначенню необхідної тривалості помелу ангобних мас приведені на рис. 2.

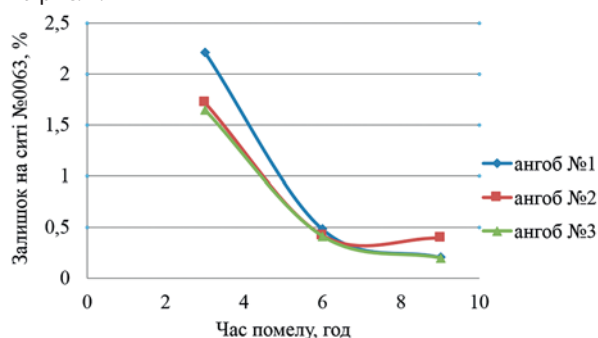
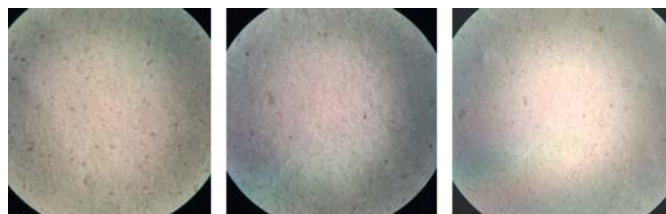


Рис. 2. Вплив часу помелу на розмелюваність дослідних ангобних шлікерів

Ангоби наносили методом пульверизації на керамічні зразки. Візуальний аналіз якості сухого покриття показав, що ангоби мають добру укривістість та адгезію до керамічного черепка. Відсутні тріщини, сколи та ін. дефекти (рис.3), як за візуальними аналізом, так і під мікроскопом. [ 6,7]

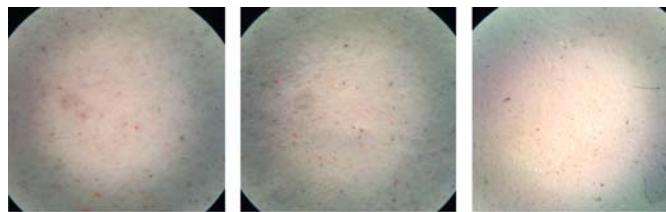
Керамічні зразки випалювали у лабораторній муфельній печі з електронагрівачами в інтервалі температур 1100-1150°C. Мікроструктура поверхні ангобованих керамічних після випалу зразків наведена на рис. 4.

Аналізуючи отримані дані можна зробити висновок, що за якістю покриття мало відрізняються один від одного. Ангоби мають білий колір, рівномірну товщину шару на поверхні керамічних зразків, добре припечені до керамічної основи, а наявність дрібних коричневих вкраплень обумовлена наявністю домішок у сировині.



Ангоб №А1      Ангоб №А2      Ангоб №А3

Рис. 3. Мікроструктура дослідних ангобних покриттів до випалу, збільшення  $\times 56$  разів



Ангоб №А1      Ангоб №А2      Ангоб №А3

Рис. 4. Мікроструктура дослідних ангобних покриттів після випалу при  $1100^{\circ}\text{C}$ , збільшення  $\times 56$  разів

Ці крапління на поверхні керамічної цегли принципового впливу на якість виробів не несуть.

Контроль якості ангобного покриття у лабораторних умовах обмежується насамперед візуальним аналізом – виявляється наявність тріщин, сколів та ін. дефектів. Для того, щоб визначити усадочні процеси покриття конкретні методики відсутні. Тому для того, щоб оцінити погодженість усадочних процесів ангобів при сушці та випалі, прийняли рішення з ангобних мас пластичним способом (як і при виготовленні цегли) виготовити зразки-плиточки для встановлення повітряної та вогневої усадки та вимірювання водопоглинання (ступеня спікання) в залежності від тонкості помелу шлікеру та температури випалу. Результати вимірювань приведені в таблиці 2.

Таблиця 2.

#### Контроль повітряної усадки ангобних мас

№ ангобу	№ зразка	Відстань між мітками після формовки, мм	Відстань між мітками після сушіння, мм	Усадка повітряна, %	Усадка повітряна, середня, %
A3	1	30,0	27,4	8,7	8,7
	2	30,0	27,3	9,0	
	3	30,0	27,4	8,7	
A2	1	30,0	28,1	6,3	6,2
	2	30,0	28,2	6,0	
	3	30,0	28,1	6,3	
A1	1	30,0	28,5	5,0	4,3
	2	30,0	28,8	4,0	
	3	30,0	28,8	4,0	

З наведених даних видно, що керамічні зразки із тонкістю помелу за залишком на ситі №0063 0,5% мають більшу повітряну усадку (8,7%) у порівнянні зі зразками з більш грубої маси – для маси із залишком усадка повітряна становить 4,3%.

Показник водопоглинання зразків залежить від тонкості помелу ангобного шлікеру, і особливо цей показник збільшується для зразків, залишок на ситі яких перевищує 5%. Наприклад, показник водопоглинання для зразків з різною тонкістю помелу, випалених при температурі  $1100^{\circ}\text{C}$  водопоглинання збільшується з 3,67 до 7,31%, але при змінній залишку від 0,5 до 5% зростання водопоглинання здійснюється до 4,28% (лише на 17%), а при змінній залишку від 5 до 10% – аж на 82%.

Температура випалу також чинить вплив на водопоглинання зразків. Наприклад, для зразків серії A3 при збільшенні температури випалу від  $1100$  до  $1150^{\circ}\text{C}$  водопоглинання ангобів знижується з 6,85 до 3,67%, тобто 46%, експериментальні дані приведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

#### Контроль водопоглинання ангобних зразків при різних температурах випалу

№ ангобу	№ зразка	температура, $^{\circ}\text{C}$	Маса випаленого зразка, г	Маса зразка, насиченого у воді, г	Водопоглинання, %
A3	1	1100	25,545	27,296	6,85
	2	1125	27,48	28,675	4,35
	3	1150	26,687	27,657	3,67
A2	1	1100	28,475	30,875	8,43
	2	1125	25,654	27,253	6,24
	3	1150	27,245	28,411	4,28
A1	1	1100	29,478	33,650	14,15
	2	1125	28,355	31,544	11,25
	3	1150	26,578	28,520	7,31

Таким чином, встановлено, що приготування ангобів доцільно здійснювати шляхом сумісного мокрого помелу компонентів протягом до залишку на ситі №0063 в межах 3-4 %. Більш тривалий помел недоцільний, оскільки його ефективність знижується, підвищуючи енергозатрати, а також підвищується усадка покриттів. Більш високі температури випалу доцільні у тому випадку, коли ангобний шлікер має більш грубий помел (для того, щоб забезпечити високий ступінь спікання покриття та його зчеплення з керамічною основою).

Дослідження дозволили отримати модель залежності властивостей ангобного покриття певного складу (водопоглинання та загальної усадки) від основних технологічних параметрів (тонкості помелу та температури випалу). Згідно отриманої моделі можна корегувати технологічні параметри на виробництві. [2,8].

Розроблені ангобні покриття, характеризуються добрим вкриванням та адгезією, після випалу відсутні тріщини та інші дефекти. Доцільність ведення тальку, воластоніту та крейди до складу ангобу необхідно оцінювати з точки зору економіки та доступності сировини, оскільки обидва матеріалу позитивно впливають на якість покриттів.

#### Література:

- Телющенко І.Ф. Настоящий клинкер теперь делают и в Украине / И.Ф. Телющенко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – №2 – С. 43.
- Сахарова, Н.А. Архитектурная керамика с цветным ангобированным слоем [Текст] / Н.А.Сахарова, О.В.Черепова – Киев : Издательство Академии архитектуры УССР, 1952. – 146 с.
- Демиденко, Н.И. Воластонит – новый вид природного сырья [Текст] / Н.И. Демиденко, Л.И. Подзорова, В.С. Розанова и др. // Стекло и керамика. – 2001. – № 9. – С. 15-17.
- Пат. 89587 Україна, МПК7 C04 B41/87. Ангоб [Текст] / Колєда В.В., Алексєєв Є.В., Михайлюта О.С., Зайчук О.В., Андріанова С.Ю. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-тех. ун-т» – № а200810548; заявл. 20.08.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. № 3. – 3 с.
- Яценко Н.Д. Ангобы для керамического кирпича [Текст]/Яценко Н.Д., Ратькова Э.О.– Стекло и керамика.– 2009. №3. – С.16-17.
- Бессмертный, В.С. Ангобирование стеновой керамики методом плазменного напыления [Текст] / В.С. Бессмертный, Н.М. Паршин, А.А. Ляшко, В.П. Крохин, А.А. Осыков. – Стекло и керамика.– 2000. – №2. – С.23 – 25.
- Карякин, Л.И. Петрография огнеупоров. – Харьков: Гос НТИ лит. по черной и цв. металлургии, 1962. – 314 с.
- Химическая технология керамики и огнеупоров [Текст] / Под общ. ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
- Мороз И.И. Фарфор, фаянс, майолика [Текст] / И.И. Мороз. – К.: Техника, 1975. – 351с.
- ДСТУ БВ.2.7-245-2010 Будівельні матеріали. Вироби керамічні клинкерні. Технічні умови. – Введ. 01.01.2010. – Л.: ЛьвівбудНДІпроект, 2010. – 12 с.