

зволяє досягти зменшення втрат цементного золя в процесі твердіння та його переходу у стан гелю.

Використання як частини заповнювача механоактивованого піску у кількості 40 % дозволило досягти зростання міцності у бетонних зразків близька 2 разів.

Комплексний підхід у виборі раціонального складу вихідних компонентів дозволить посилити синергетичний ефект від використання результатів процесів механоактивації будівельних сумішей.

*Надійшла до редколегії 11.09.08*

666.3.016 : 666.714

**В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук, **Є.В. АЛЕКСЄЄВ**,  
**О.В. ЗАЙЧУК**, канд. техн. наук,  
ГВУЗ “УГХТУ”, г. Днепропетровск, Украина

### **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНГОВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КЛИНКЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Представлены результаты исследований сырьевых материалов Украины с целью разработки на их основе составов масс для изготовления ангобных покрытий на клинкерных изделиях. Полученные в результате работы керамические массы после традиционных технологических операций подготовки, нанесения и обжига при температуре 1200 °С обеспечивают высокие показатели эксплуатационных свойств – водопоглощение менее 4 %.

In this article are results of investigations the clay raw materials Ukraine to elaborate ceramic masses for angebing production. The choice of rational compositions masses was carried out. The materials obtained after forming and sintering by temperature 1200 °С has the wateruptake to 4 %.

Ангоб (фр. engobe) – глиняное покрытие на керамическом изделии, изменяющее (маскирующее) грубую текстуру керамики или ее цвет. Ангобирование в качестве декоративного покрытия применяется при изготовлении лицевого кирпича, а в качестве подглазурного слоя, маскирующего цвет керамического черепка – при изготовлении изделий художественной и бытовой

керамики. При этом слой ангоба предупреждает проникание влаги, загрязнения и улучшает декоративные качества [1 – 2].

Для обеспечения прочного сцепления ангобного слоя с основным черепком необходимо, чтобы у обоих слоев были согласованы величины воздушной и огневой усадок, а также температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). С этой же целью толщина ангобного слоя не должна превышать 0,1 – 0,3 мм, а шликер его должен быть тонкого помола с остатком не более 5 % на сите 10000 отв/см<sup>2</sup>. Плотность ангобного шликера должна находиться в пределах 1,6 – 1,7 г/см<sup>3</sup>, влажность 36 – 40 %. Температурный интервал между спеканием и плавлением ангоба желателен примерно в 120 °С [2 – 3].

В процессе обжига ангобный слой может спекаться, приобретая водопоглощение 1 – 4 %, в то время как основной черепок может оставаться высокопористым.

Различают ангобы белые (из беложгущихся глин) и цветные (из окрашенных природных глин, а также глин с добавками минеральных красок, красящих оксидов или их сочетаний).

Анализируя составы ангобов для лицевого кирпича, представленные в литературных источниках и опираясь на наши практические наработки, можно заметить, что они очень разнообразны, однако основу данных покрытий составляют глинистые материалы (глины огнеупорные, тугоплавкие, легкоплавкие, каолины и бентониты) в разных количествах. В качестве отощающего материала чаще всего используют кварцевый песок, а в качестве плавня – бой стекла, иногда мел, доломит, волластонит, диопсид, полевошпатовое сырье и др.

Часто состав ангоба можно представить в виде двухкомпонентной системы глинистый "компонент - отощитель".

Но используют ангобы и более сложных составов, находящиеся в трехкомпонентной системе «глинистые материалы – отощители – плавни» [1 – 2].

Составы ангобов, относящихся к системе глинистый компонент – отощитель, используют в основном для изготовления покрытий на основе легкоплавких глин сходных по составу и свойствам с исходным черепком и применяются для покрытия керамического кирпича низкотемпературного обжига (950 – 1050 °С). Однако при использовании данных композиций, можно получить покрытия только красно-коричневой цветовой гаммы, иногда серо-черной. Для получения же зеленой и синей цветовых гамм

необходимо, что бы базовый состав ангоба (без введения красящих компонентов) образовывал после обжига светложгущийся черепок. Данных результатов можно достичь лишь введением светложгущихся глин и каолинов. Но по сравнению с легкоплавкими красножгущимися глинами, данные материалы имеют более высокую температуру спекания, что не допускает возможность их использования без добавления плавней, а огнеупорных глин (в силу их высокой пластичности и воздушной усадки) без добавки отощителей. Из выше изложенного следует, что получение ангобных покрытий широкой цветовой гаммы возможно при использовании базового светложгущегося состава, который, так или иначе, будет соответствовать системе "глинистый компонент – отщитель – плавни".

Отличие ангобных покрытий для низкотемпературных и высокотемпературных изделий в основном отличается природой добавок плавней и их количества. Данные добавки при максимальных температурах термообработки ангобных покрытий, в которых они применяются, должны быть в виде расплава, или, по крайней мере, выделять максимальное количество жидкой фазы благоприятствующей спеканию покрытия и обеспечивая формирование плотного и прочного промежуточного слоя с основой.

Исследование закономерности формирования качественных ангобных покрытий проводится в данной работе для клинкерной высокотемпературной керамики, которая изготавливается при  $T = 1150 - 1200$  °C и имеет плотноспеченную структуру.

Сначала на основе представленного глинистого сырья таблице готовили ангобные суспензии. Необходимо отметить широкую географию глинистых компонентов, выбранных для изучения, которое охватывает почти все регионы Украины с запада к востоку, и с севера на юг, а также их разнообразие по минералогическому составу и физико-керамическим свойствам. Это делалось с целью выработки универсального подхода к проблеме разработки ангобов на основе светложгущегося глинистого сырья со следующим получением высококачественных покрытий широкой цветовой гаммы. Кроме того, необходимо отметить, что подавляющее количество сырьевых материалов являются некондиционными. Этот факт в свою очередь, существенным образом ограничивает сферу их использования в традиционных технологиях (например изготовление огнеупорных, фарфоровых изделий и т.д.).

Поэтому для синтеза ангобов широкой цветовой гаммы сначала были нанесены суспензии сырьевых материалов: глины ПЛГ-НК, часовярской и бен-

тонитовой глины, а также майданвильского владимиривского, кировоградского, ватутинского, побужского каолина и каолина ПЛК-НК.

Таблица

Свойства исходных глинистых материалов до и после обжига при температуре 1180 °С

Сырьевой материал	Число пластичности, П	Усадка, %			Водопо- глощение, %
		Возд., Лв	Огн., Lo	Полная, Лп	
Бентонитовая глина положская	43	10,5	7,69	18,19	2,79
Каолин ПЛК-НК	5	8,03	4,26	12,29	23,31
Глина ПЛГ-НК	11	9,26	7,01	16,27	11,09
Майданвильский каолин	10	4,93	6,01	10,94	10,45
Владимиривский каолин	5	6,92	1,8	8,72	32,24
Кировоградский каолин	5	8,32	3,66	11,98	29,01
Ватутинский каолин	24	8,36	6,51	14,87	12,0
Побужский каолин	9	5,92	2,52	8,44	15,53
Часов-ярская глина	19	14,89	11,5	26,39	0,86
Голобутовска глина	11	6,8	0,37	7,17	10,9

Опытные ангобные суспензии готовили совместимым мокрым помоллом в планетарной мельнице с добавлением воды (на 100 г сухого вещества 60 мл воды) и электролита (1 – 2 капли жидкого стекла). Помол проводили до остатка на контрольном сите № 0063 в пределах 1 – 2 %. Полученные ангобы (и все последующие) наносили на поверхность приготовленных керамических образцов, методом полива слоем толщиной 0,2 – 0,3 мм с последующей сушкой в камерном сушиле и обжигом в лабораторной электрической печи с изотермической выдержкой при максимальной температуре 1180 °С в течение 1 часа.

Ангобные суспензии наносили именно на высушенные керамические образцы по следующим причинам. Во-первых, стадия сушки в производственных условиях позволяет отбраковать полуфабрикаты, которые после обжига заведомо будут образовывать изделия с неудовлетворительными характеристиками. Кроме того, после сушки нейтрализуется влияние воздушной усадки (почти не происходит) самой керамической подложки.

Измерения усадки ангобов осуществляли после достижения влажности материала, которая соответствует верхнему пределу пластичности. Именно в таком состоянии ангобные покрытия в начальный период (после нанесения на высушенные керамические образцы) находятся на поверхности керамиче-

ской подложки. Причем в это же время глубинные слои ангобов, которые непосредственно контактируют с высушенной керамической подложкой находятся в состоянии, которое характеризует переход системы от пластичного состояния в хрупкое. Именно в этот момент начинают образовываться напряжения, которые могут привести к растрескиванию и отслоению покрытий уже в начальный момент сушки.

Анализируя полученные экспериментальные данные необходимо отметить, что ватутинский каолин имея высокую пластичность и сравнительно высокую усадку ( $L_p = 14,87 \%$ ) после сушки дает сильное растрескивание. Для каолинов, с большим количеством примесей (кварцполевошпатовых минералов), а именно щелочного майданвильского, володимировского, кировоградского и побужского - тенденция такова, что при величине усадки до 5 % наличие трещин не наблюдается, а с увеличением величины усадки ( $> 5\%$ ) растет склонность, к образованию трещин.

Глины, из-за своего полиминерального состава и владея высокой адгезийной способностью, обеспечивают удовлетворительное качество поверхности высушенных изделий, даже при высокой их пластичности. Однако, бентонитовые глины, ввиду своей очень высокой пластичности ( $P = 43$ ) и соответственно водопотребности ( $B = 2,787 \%$ ), не дают целостного (качественного) покрытия на высушенных образцах.

При использовании каолина ПЛК-НК в качестве основного компонента ангоба для пористых высушенных керамических подложек, которые хорошо смачиваются, - качество покрытий высоко; при наличии же в составе масс для подложки высокого количества компонентов, которые трудно диспергируются в водной среде (выше 40 масс.ч. и выше каолину и т.п.) имеет место неудовлетворительное качество нанесенных покрытий. Та же тенденция прослеживается при использовании огнеупорных глин (в данном случае ПЛК-НК и часовярской).

Там где было плохое качество покрытий после сушки, обжиг еще больше его усугубил. Покрытия, которые имели удовлетворительное качество после сушки, сохранили свою целостность после обжига, однако адгезия ангобного слоя к керамической подложке неизменно ухудшалась с понижением-спекающей способности используемых материалов ангобных покрытий.

Исключением является лишь часовярская глина, которая после обжига имела высокую усадку (11,5 %) по отношению к черепку (2,82 – 2,92 %), и имея высокую адгезионную способность, которая превышает границу проч-

ности данной керамики на разрыв спровоцировала когезионный отрыв по поверхностному слою черепка основного изделия.

При получении качественных ангобных покрытий также имеет достаточно высокое значение структура высушенной подложки. В том случае, если глинистые материалы обеспечивают получение после сушки достаточно пористой (рыхлой) структуры материала, то проникновение мелкодисперсных глинистых частиц в межпоровое пространство за счет действия капиллярных сил будет положительно влиять на формирование целостного слоя ангобных покрытий. В том случае, если будет иметь место высокая запесоченность глины именно пылевидными фракциями, что обеспечивает образование поверхности, которая плохо смачивается водой и приводит к формированию ангобного покрытия с низкими качественными характеристиками.

В том случае, если глины обеспечивают плотную структуру материала, то получение качественного ангобного покрытия возможно при высокой смачивающей способности поверхности подложки ангобной суспензией за счет наличия компонентов (например органического происхождения), глинистых материалов, которые хорошо диспергируются, что будет способствовать формированию достаточно развитого промежуточного слоя и тем самым обеспечивать качественное сцепление.

Характеризуя данные ангобные покрытия по оптико-калориметрическим характеристикам, следует отметить, что все они могут быть использованы для клинкерной керамики, так как имеют светлые цвета, а это является очень актуальным вопросом, ведь получить клинкерный кирпич светлых оттенков очень трудно, а с помощью объемного окрашивания - экономически не выгодно. Лучшими основными материалами для получения качественных ангобных покрытий (без дефектов), в данном случае является побужский и кировоградский каолины. Однако, имея высокие показатели водопоглощения, соответственно (29,01 и 15,53 %), составы на их основе нуждаются в корректировке. Для устранения данного эффекта необходимо вводить флюсующие компоненты, в качестве которых выступают стеклбой либо полевошпатовая составляющая.

Для получения светлых, близких к белому ангобов можно использовать каолин ПЛК-НК, володимиривский и кировоградский, КДВ которых находится в пределах 84 – 87,9 %; для светло-желтых цветов – майданвильский каолин и положску глину ПЛГ-НК, КДВ которых находится в пределах 71,8 – 78,2 %; для кремовых – ватутинский каолин и часовярку глину с КДВ

70,5 – 74,1 %, а для получения серовато-белых ангобов можно использовать побужский каолин (КДВ = 51,8 – 66,4 %).

На основании полученных экспериментальных данных можно сказать, что исследуемые материалы могут быть перспективными, для использования их в качестве основного сырья при получении светло окрашенных покрытий (белых, кремовых, светло-желтых и серовато-белых).

**Список літератури:** 1. *Августиник А.И.* Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – С. 223 – 227. 2. *Мороз И.И.* Технология строительной керамики. – К.: Вища школа, 1981. – 384 с. 3. *Кара-Сал Б.* Влияние окислительно-восстановительных реакций на спекание керамических масс при пониженном давлении / Строительные материалы . – 2005. – № 2. – С. 59 – 61.

*Надійшла до редколегії 11.09.08*

УДК 666.762.11:666.762.8

**Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО**, докт. техн. наук,  
**С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ**, НТУ «ХПИ»,  
**В.Н. СИДОРОВ**, канд. техн. наук, УИПА

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ШПИНЕЛИ, ОКСИКАРБИДОВ И КАРБИДА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМЕ $Al - Al_2O_3 - C$**

Проведено термодинамічні розрахунки в системі  $Al - Al_2O_3 - C$  для твердофазних реакцій утворення фаз глиноземистої шпінелі, оксикарбідів і карбиду алюмінію й показано ймовірність їх протікання на основі величини енергії Гіббса. Наведено залежності енергії Гіббса від температури реакцій, що протікають у сумішах, які містять, мас. %: 23–75 Al, 26–74  $Al_2O_3$ , 6–25 C.

The thermodynamic calculations in  $Al - Al_2O_3 - C$  system for solid-phase reactions of formation of alumina spinel, oxycarbides and alumina carbide phases have been carried out, and probability of their passing on the basis of value of Gibbs energy has been shown. The dependences of Gibbs energy from temperature of reactions proceeding in mixes, containing, wt. %: 23–75 Al, 26–74  $Al_2O_3$ , 6–25 C have been given.

В настоящее время интерес к системе  $Al_2O_3 - C$  в применении к технологии огнеупоров обусловлен проблемой разработки эффективных способов защиты от окисления углерода в составе углеродсодержащих материалов, в