

УДК 666.7:544.3

*О.С. Хоменко***ТЕРМОДИНАМІКА В СИСТЕМІ «ГЛИНА ТУГОПЛАВКА–СКЛОБІЙ ТАРНИЙ–ПІСОК КВАРЦОВИЙ» ПРИ ПРОГНОЗУВАННІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ АНГОБНИХ ПОКРИТТІВ НА КЕРАМІЧНІЙ ЦЕГЛІ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Проведено термодинамічний аналіз реакцій у процесах формування фазового складу ангобних покриттів в системі «глина тугоплавка–склобій тарний–пісок кварцовий» на керамічній цеглі під час випалу. Показано особливості кристалізації склобою при тривалому витримуванні в інтервалі температур 690–770°C, що має місце під час повільного випалу керамічної цегли в промислових умовах. Як основні кристалічні фази при цьому у склобої утворюються девітрист та α -кристобаліт, які беруть активну участь у твердофазних реакціях при формуванні структури ангобних покриттів. Фазовий склад покриттів залежить від максимальної температури випалу цегли і визначається як продуктами термічного перетворення сировинних матеріалів (метакаолін, муліт, девітрист, β -воластоніт), так і кристалічними фазами, що утворюються в результаті хімічної взаємодії між компонентами ангобу. Найбільш значимими фазами внаслідок таких перетворень є анортит та α -кристобаліт, які забезпечують міцність та твердість покривного шару цегли. Результати роботи дозволяють проектувати склади та обирати технологічні параметри одержання ангобних покриттів з високими експлуатаційними властивостями.

Ключові слова: ангоб, керамічна цегла, енергія Гіббса, термодинаміка, склобій, глина, випал, кристалічна фаза, склорозплав.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-157-6-70-80**Вступ**

Випал керамічних матеріалів і склопокриттів є найголовнішою технологічною операцією та визначає експлуатаційні властивості готової продукції. Під час випалу у матеріалі відбуваються складні фізико-хімічні перетворення і формується його структура [1]. Процес формування структури може включати утворення нових кристалічних фаз, склорозплаву при плавленні легкоплавких компонентів, твердофазну та рідкофазну взаємодію складових тощо. Ці процеси залежать від багатьох факторів [2], головним чином, від хіміко-мінералогічного складу шихтової суміші, ступеня помелу, температури та тривалості випалу. Однак, найголовнішою задачею у технології виробів є забезпечення можливості керувати да-

ними процесами задля одержання кінцевого продукту з високими показниками властивостей.

Ангобні покриття досить широко застосовуються у кераміці, причому для різних виробів вони виконують різну функціональну задачу: у технології плиток – це проміжний шар між черепком та глазур'ю, необхідний для вирівнювання термічних напруг, а у виробництві посуду – мають переважно декоративне призначення. При нанесенні на керамічну цеглу, ангоби в процесі випалу утворюють щільний зовнішній шар, який забезпечує виробам декоративну та захисну функцію. В останньому випадку найголовнішою задачею є отримання покриття з низьким водопоглинанням, високою механічною міцністю, атмосферостійкістю та доброю узгодженістю з

© О.С. Хоменко, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

О. Khomenko

основним тілом виробу [3] за усадкою та термічним розширенням. Цей комплекс властивостей забезпечує певний фазовий склад покриттів, який можна отримати варіюванням їх шихтового складу та технологічних параметрів виробничого процесу.

Так, ангоби для керамічної плитки повинні мати достатню кількість склоподібної фази, щоб утворювати розвинений проміжний шар між глазур'ю та керамічним черепком і урівноважувати можливі термічні напруги між лицьовим склопокриттям і достатньо пористою основою [4]. Ангоби для посуду повинні при взаємодії з керамічними пігментами сприяти утворенню фаз, які є носіями кольору [5]. Механізми формування фазового складу ангобів на керамічній цеглі не достатньо досліджені. Це зумовлено різноманітністю складів, температурних режимів випалу, а також відсутністю єдиного підходу до розробки таких матеріалів.

До ангобів для керамічної цегли мають висуватись жорсткі вимоги: вони повинні бути щільними за рахунок утворення склофази в достатній кількості, щоб міцно зв'язати зерна кристалічної фази, але не крихкими. Водночас кристалічні фази повинні забезпечити високу міцність, твердість, атмосферостійкість покриттів та узгодження їх з пористим грубозернистим черепком за показниками термічного розширення. Очевидно, щоб вирішити таку комплексну задачу, необхідно не тільки правильно підібрати шихтовий склад ангобів, а й суворо контролювати фазовий склад покриттів.

Ангоби можна віднести до щільноспечених низькотемпературних мас, до складу яких вводять глинисті матеріали (переважно світлопекучі глини), опіснюючі типу кварцового піску та інших непластичних порід, а також плавні: польові шпати, перліт, сієніти, але саме в ангобах для цегли ефективніше застосовувати скlobій [6]. Найбільш близькою з точки зору опису фазового складу ангобів є оксидна система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яка з метою корегування властивостей матеріалу може бути модифікована іншими оксидами [7].

Застосування скlobою для спікання керамічних матеріалів при низьких температурах вивчає досить багато дослідників. Причому при розгляді продуктів кристалізації скlobою, які можуть брати участь при утворенні фазового складу матеріалів, отримані дані помітно різняться. Ймовірно це пов'язано з великою різноманітністю складів стекел і режимів термообробки. Найбільш часто при кристалізації скла відзначають фази де-

вітрит $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$, комбеїт $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, β -воластоніт $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ та навіть нефелін $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ [8]. Також є згадування про мервініт, кордієрит, діопсид, анортит, геленіт, різні натрій кальцієві та натрієві силікати, та ін. За такої різноманітності ймовірного фазового складу скlobою, при термообробці можливі їх численні твердофазові реакції з іншими компонентами ангобу, що буде визначати фазовий склад і властивості покриттів.

Термодинамічний аналіз дозволяє встановити напрям перебігу хімічних реакцій та з'ясувати, які кристалічні фази спроможні утворитись в композиційній суміші за певних температур [9]. Попри те, що при застосуванні термодинамічного методу залишається нерозкритим внутрішній механізм явищ, термодинамічні розрахунки широко застосовуються для досліджень напрямків протікання хімічних реакцій у оксидних системах [10].

Для ангобів на основі системи «глина тугоплавка–скlobій тарний–пісок кварцовий», що можуть бути застосовані у виробництві керамічної цегли, такого аналізу не проводили, а дані щодо їх фазового складу носять епізодичну та не систематизовану інформацію. Тому проведення термодинамічних розрахунків для пояснення процесів формування фазового складу ангобних покриттів представляє наукову та практичну цінність.

Мета даної роботи полягає в термодинамічному аналізі реакцій в системі «глина тугоплавка–скlobій тарний–пісок кварцовий» при прогнозуванні фазового складу ангобних покриттів для керамічної цегли, який формується в процесі випалу.

Методика експерименту і обчислень

Для проведення досліджень було застосовано метод аналізу термодинамічної спрямованості протікання твердофазних реакції, який заснований на зіставленні значень зміни енергії Гіббса (ΔG) для дослідних реакцій за однакових температур [11]. При цьому вважається, що термодинамічно вигідним є розвиток твердої фази у прямому напрямку зліва направо при негативному значенні ΔG , тоді як позитивне значення цієї величини відображає спрямованість реакції у зворотному напрямку. Термодинамічна перевага перебігу реакції у напрямі визначається вищим значенням модуля негативної величини ΔG .

Розрахунки здійснюють на основі відомих термодинамічних властивостей речовин при 298 K: стандартної ентальпії утворення з елементів ΔH_{298}^0 (ккал/моль), стандартної енергії Гіббса утворення з елементів ΔG_{298}^0 (ккал/моль), та стандартної ентропії S_{298}^0 . Для розрахунку вико-

ристано рівняння залежності теплоємності від температури: $C_p = a + bT + cT^{-2}$.

Для виконання термодинамічних розрахунків застосовували стандартні термодинамічні характеристики вихідних реагентів та можливих продуктів їх взаємодії. Більшість з них наведені у [12], а термодинамічні константи для деяких сполук, які можуть брати участь у високотемпературних реакціях утворення фазового складу ангобів і відсутні у довідковій літературі, були розраховані за методом Ландія [13].

Хімічний склад сировинних матеріалів визначали за допомогою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії на приладі Rigaku ZSX Primus II.

Диференційно-термічний аналіз склобою та глини здійснювали за допомогою дериватографу Q-1500 зі швидкістю нагріву проби 10 град/с.

Для підтвердження фазового складу закристалізованого склобою та ангобного покриття застосовували рентгенофазовий аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН-3М (з Cu_K випромінюванням). Розшифровку здійснювали за допомогою бази даних ICDD: β -кварц № 46-1045, α -кристобаліт № 82-1410, девітрист № 23-0671, анортит № 12-0301.

Дослідження ґрунтувались на оцінюванні протікання твердофазних реакцій в системі «глина тугоплавка–склобій тарний–пісок кварцовий» як такої, яка є найбільш оптимальною при створенні ангобних покриттів [6]. Хімічний склад сировинних матеріалів наведений в табл. 1.

Результати досліджень

Особливості кристалізації склобою

Для визначення схильності склобою до утворення кристалічних фаз було проведено його термічне оброблення і на кривій зміни теплового потоку матеріалу ДТА (рис. 1) і зафіксовано екзотермічний ефект на ділянці температур 690–770°C. Враховуючи досить високу швидкість нагріву проби склобою під час аналізу, очевидно, що цей ефект виражений слабо, але його наявність свідчить про формування нових кристалічних фаз у скломатеріалі.

Для встановлення того, які саме фази мо-

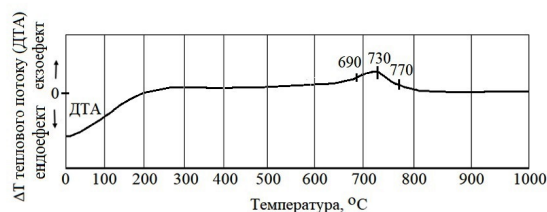


Рис. 1. Термограма дослідного склобою

жуть утворюватися під час термооброблення склобою даного складу, було застосовано комплексний аналіз, заснований на термодинамічних розрахунках ймовірності утворення сполук з оксидів, аналізі полів кристалізації окремих ділянок фазових діаграм стану відповідних систем, а також на розрахунках кількості фаз з урахуванням даних хімічного складу склобою.

За допомогою термодинамічних розрахунків при 730°C було встановлено значення енергії Гіббса кристалічних фаз, згаданих у науково-технічній літературі як потенційно можливих до утворення при кристалізації склобою. Результати розрахунків наведені в табл. 2. В цій таблиці надані всі подвійні і потрійні сполуки, які можуть утворюватися з огляду на оксидний склад склобою, але виділені саме ті сполуки (№ 5, 7, 9, 10, 17–19, 23, 25, 29), які знаходяться в полі кристалізації скла заданого складу в системах $CaO-MgO-SiO_2$, $Na_2O-CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ та $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [14]. Також наведено розрахункова кількість фаз, які можуть утворюватися.

Із даних табл. 2 видно, що за показником ΔG найбільш вірогідне утворення α -кристобаліту девітристу, натрій дисилікату, діопсиду, анортиту та воластоніту. Але кількість оксидів, які потрібні для утворення діопсиду, анортиту та воластоніту, в даному склі невелика (табл. 1), тому навіть при максимальній кристалізації склобою кількість цих фаз може становити не більше 5 мас.%. Основними кристалічними фазами, які можуть утворюватися при кристалізації склобою в значній кількості, є (мас.%): α -кристобаліт 30–47, девітрист 26–36 та натрій дисилікат 7–31.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів, мас.%

Найменування сировини	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	В.п.п
Глина тугоплавка Дружківського родовища	51,1	34,5	0,8	0,5	0,5	0,5	2,0	10,7
Пісок кварцовий Іршанського ГЗК	97,6	2,1	0,3	–	–	–	–	0,2
Склобій тарний	72,1	1,9	–	1,3	10,3	14,4	–	–

Таблиця 2

Вірогідність утворення кристалічних фаз під час кристалізації склобою

№	Назва кристалічної фази	Хімічна формула	ΔG при 1003K (730 ⁰ C), кДж/моль	Можлива кількість, %
1	Кристобаліт	$\alpha\text{-SiO}_2$	-949*	30–47
2	Мервініт	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-915	–
3	Ранкініт (кілхоаніт)	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-721	–
4	Динатрій кальцій трисилікат	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	-450	–
5	Натрій дикальцій трисилікат	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	-352	–
6	Девітрит**	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$	-351	26–36
7	Динатрій силікат	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	-346	–
8	Піросилікат натрію	$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	-323	–
9	Натрій метасилікат	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	-216	–
10	Натрій дисилікат***	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	-213	7–31
11	Геленіт	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	-206	–
12	Трикальцій дисилікат	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-128	–
13	Монтічеліт	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	-120	–
14	Акерманіт	$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-96	–
15	Дикальцій силікат	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	-96	–
16	Трикальцій силікат	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	-85	–
17	Діопсид	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	-65	0–5
18	Анортит	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	-56	0–5
19	Воластоніт	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	-53	0–2
20	Алюмініат кальцію	$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-38	–
21	Алюмініат кальцію	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	-37	–
22	Алюмініат кальцію	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	-25	–
23	Кліноенстатит	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	3	–
24	Андалузит (силіманіт, кіаніт)	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	33	–
25	Муліт	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	76	–
26	Кордіерит	$2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$	148	–
27	Нефелін	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	741	–
28	Форстерит	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	1381	–
29	Альбіт	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$	3187	–

Примітки: * – для кристобаліту $\alpha\text{-SiO}_2$ значення ΔG при 1003 K розраховане за формулою $\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T$ з використанням даних Chase M.W., NIST-JANAF Thermochemical tables, fourth edition. J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 1998, 1-1951; ** – при 1060⁰C девітрит плавиться з утворенням (псевдо)воластоніту; *** – при 874⁰C натрій дисилікат плавиться.

Для підтвердження термодинамічних розрахунків пробу дослідного склобою нагрівали та піддавали витримуванню при 730⁰C протягом 10 год. Рентгенограми проби склобою до та після кристалізації наведені на рис. 2. Видно, що склобий до термічного оброблення має аморфну структуру (рис. 2,а), про що свідчить типове для скломатеріалів рентгеноаморфне гало. Проте, після витримки проби склобою при 730⁰C, з'являються ознаки кристалічної структури. При цьому добре простежуються дифракційні максимуми α -кристобаліту (4,03; 3,13; 2,83; 1,87; 1,54; 1,49 Å) та девітриту (4,88; 3,31; 3,21; 2,31; 1,93 Å). Фази

дисилікату натрію, діопсиду, анортиту та воластоніту при кристалізації даного склобою не знайдені через їх незначну кількість.

Формування фазового складу ангобних покриттів за допомогою термодинамічного аналізу

Для термодинамічної оцінки формування фазового складу ангобних покриттів при температурах 950–1150⁰C мають бути розглянуті сировинні матеріали та продукти їх термічного перетворення. Кремнезем у вигляді β -кварцу вноситься у ангоб за допомогою кварцового піску та як домішка з глиною. При термічному обробленні глини (рис. 3) по мірі збільшення температури

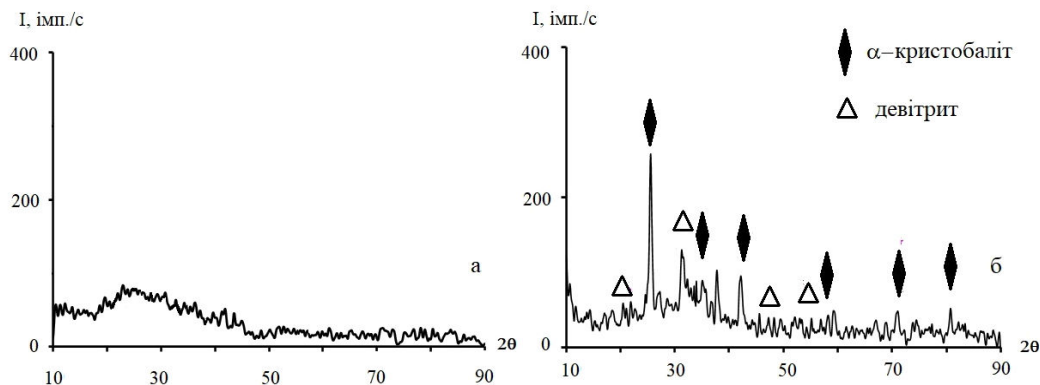


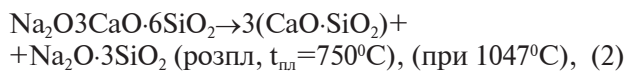
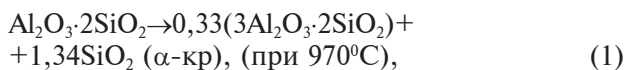
Рис. 2. Рентгенограми проби склобою до (а) та після (б) кристалізації

утворюються фази метакаолінит (600–1000°C) та муліт (вище 950°C), які можуть брати участь у взаємодії з іншими компонентами ангобу під час випалу.

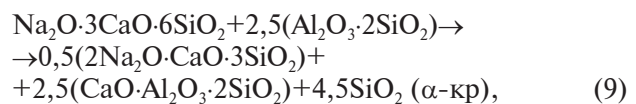
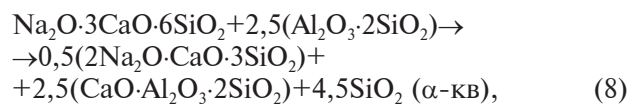
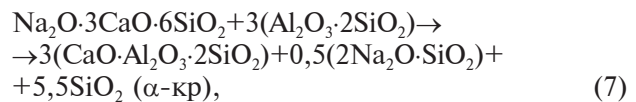
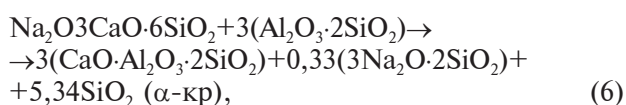
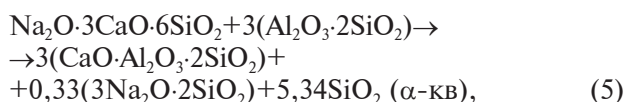
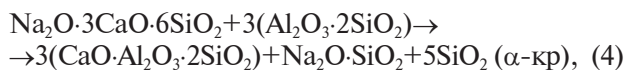
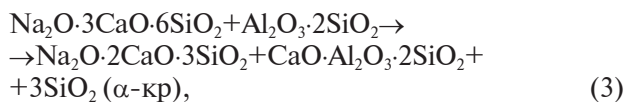
Склобий є джерелом девітриту – кристалічної фази, яка при 1047°C плавиться з утворенням воластоніту та розплаву [15], натрій дисилікату, який при 874°C переходить у розплав, та α-кристобаліту.

Було складено понад 100 можливих твердофазних реакцій в інтервалі температур 950–1150°C (1223–1423 K) між різноманітними кристалічними фазами у дослідній системі. Ті реакції, що мають негативні значення зміни енергії Гіббса, наведені нижче; результати розрахунків ΔG наведені у табл. 3.

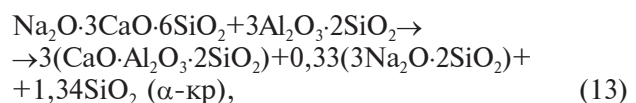
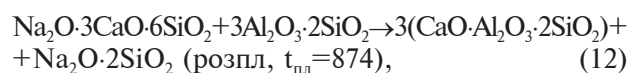
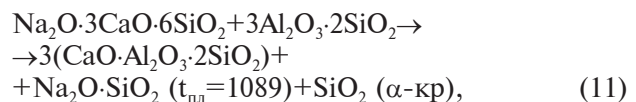
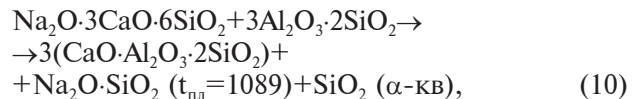
Реакції перетворення сировинних матеріалів:



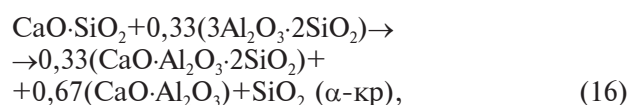
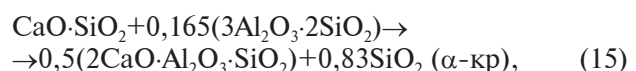
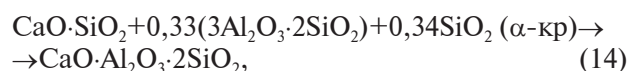
Девітрит та метакаолін (до 1000°C):



Девітрит та муліт (1000–1050°C):



Воластоніт та муліт (1050°C і вище):



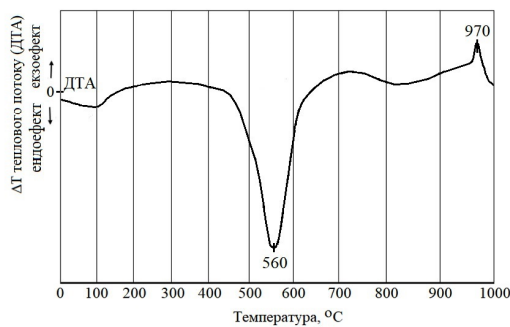
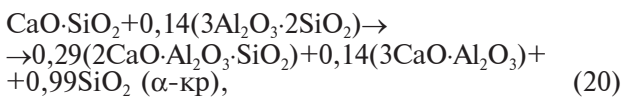
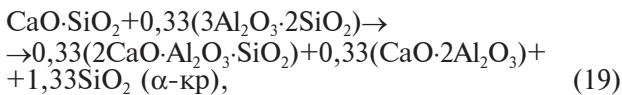
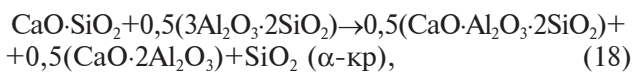
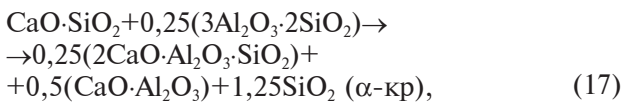


Рис. 3. Термограма дослідної глини



З отриманих даних видно, що, враховуючи показники зміни енергії Гіббса та температури існування фаз [14], кількість можливих реакцій суттєво звужується і сильно залежить від температури, при якій випалюється ангобована цегла. Так, при випалі в межах 950°C домінуючою є реакція 9 (з утворенням $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, анортиту та α -кристобаліту), якщо температура випалу цегли становить 1000–1050°C то перевагу мають реакції 11 та 12 (з утворенням натрій силікатів, анортиту та α -кристобаліту), при 1100–1150°C – реакція 14 (з утворенням анортиту).

Випал керамічних матеріалів є складним процесом, в якому на практиці неможливо чітко розмежувати температури протікання тієї чи іншої реакції, оскільки вони накладаються одна на одну. В табл. 4 систематизовано ймовірний фазовий склад ангобних покриттів у системі «глина тугоплавка–склобій тарний–пісок кварцовий» в залежності від температури випалу цегли, а на рис. 4 наведено схему взаємозв'язку кристалічних фаз у дослідній системі.

Фазовий склад ангобного покриття

Було досліджено фазовий склад ангобу, випаленого при 1000 та 1100°C, шихтовий склад якого включав (мас.%): глину тугоплавку 60, склобій

Таблиця 3
Зведені дані розрахункових значень ΔG дослідних реакцій

Номер реакції	Значення ΔG_T^0 реакцій (кДж/моль) при різних температурах				
	1223 К	1273 К	1323 К	1373 К	1423 К
Реакції перетворення сировинних матеріалів					
1	-327	-345	–	–	–
2	–	–	-1800	-1805	-1810
Твердофазні реакції між компонентами ангобу					
3	-342	-361	-381	–	–
4	-994	-1047	-1102	–	–
5	-752	-797	-843	–	–
6	-959	-1015	-1072	–	–
7	-929	–	–	–	–
8	-1283	-1333	-1385	–	–
9	-1459	-1519	-1579	–	–
10	–	-1754	-1759	–	–
11	–	-1785	-1802	–	–
12	–	-1788	-1794	–	–
13	–	-1504	-1501	–	–
14	–	–	–	-236	-234
15	–	–	–	-146	-149
16	–	–	–	-5	-7
17	–	–	–	-12	-15
18	–	–	–	-11	-11
19	–	–	–	-25	-27
20	–	–	–	-2	-7

тарний 20, пісок кварцовий 20. Ангобну шихту піддавали тонкому мокрому помелу до повного проходження крізь сито з розміром комірок 63 мкм, наносили пульверизацією на поверхню керамічного напівфабрикату і випалювали. Рентгенограми покриття наведені на рис. 5.

Із рентгенограм видно, що після випалу при 1000°C фазовий склад ангобу представлений β -кварцом (4,18; 3,31; 1,81; 1,54; 1,37 Å) девітри-том (4,88; 3,31; 3,21; 2,31; 1,93 Å), α -кристобалі-том (4,03; 3,13; 2,83; 1,87; 1,54; 1,49 Å) та в незначній кількості – анортитом (3,80; 2,84; 2,56 Å). Після випалу цього ж ангобу при вищій температурі кількість анортиту помітно зростає, зникає девітри-т і дещо зменшується кількість β -кварцу. У табл. 5 наведено фізико-механічні властивості кристалічних фаз, які можуть бути присутні в ангобному покритті і визначати їх фізико-механічні властивості [6].

Обговорення результатів

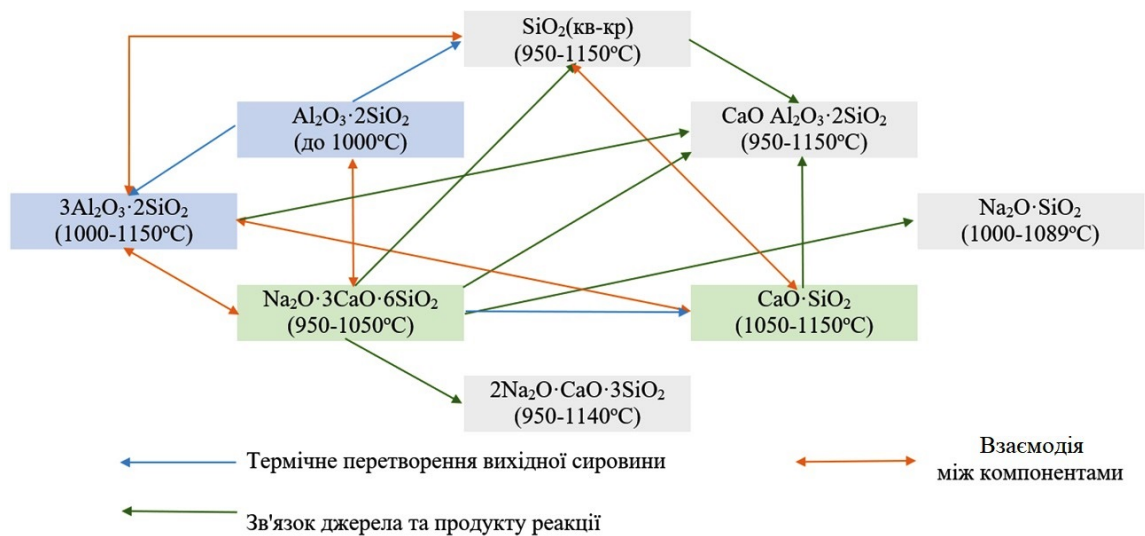
Формування фазового складу ангобних покриттів є досить складним фізико-хімічним процесом, оскільки під час випалу відбуваються термічні перетворення як сировинних матеріалів,

Таблиця 4

Фазовий склад ангобних покриттів*

Джерело утворення фази	Фазовий склад			
	температура витримки ангобу, °C			
	950	1000–1050	1100	1150
сировина та продукти їх власних термічних перетворень	β-кварц			
	метакаолін	муліт (1)		
в результаті твердофазних реакцій	девітрит		β-воластоніт (2)	
	анортит (9)	анортит (9, 11)	анортит (9, 11, 14)	
	α-кристобаліт (9)	α-кристобаліт (9, 11)		
	2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ (9)			
		Na ₂ O·SiO ₂ (11)		

Примітка: * – в дужках показано реакції, за якими сполуки отримані.



*в дужках наведено температури існування сполук в межах температурного інтервалу випалу ангобів

Рис. 4. Узагальнена схема взаємозв'язку кристалічних фаз системи «глина тугоплавка–склобій тарний–пісок кварцовий»

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості кристалічних фаз ангобних покриттів

Найменування показника	SiO ₂ (β-кварц)	SiO ₂ (α-кристобаліт)	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муліт)	Na ₂ O·3CaO·6SiO ₂ (девітрит)	CaO·SiO ₂ (β-воластоніт)	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (анортит)	2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ (динатрії трикальцій силікат)	Na ₂ O·SiO ₂ (нагрії метасилікат)
температура плавлення, °C	1728	1910	1047	1544	1550	1140	1089	
щільність, г/см ³	2,65	2,27	3–3,1	2,722	2,78–2,91	2,76	2,4	2,1
твердість (за Моосом)	7–7,2	7,25	6–7	4,5–4,8	4,8–5	6	4–4,2	3,5
температурний коефіцієнт лінійного розширення ·10 ⁶ , 1/°C	0,77	1,4	5,6–6,1	9,9*	9,1	4,82	15,4*	18,3*

Примітка: * – розрахункові дані за методом Вінкельмана-Шотту.

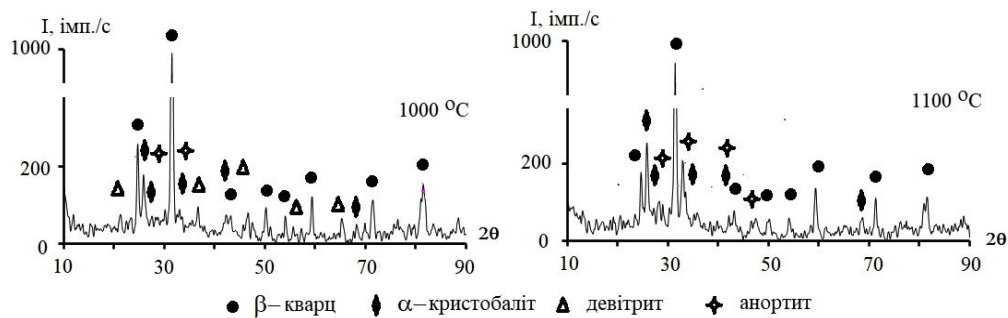


Рис. 5. Рентгенограми ангобу, випаленого при 1000 та 1100°C

так і твердофазові реакції між ними та продуктами їх перетворення. Попри відносно простий шихтовий склад ангобних покриттів, який включає три компоненти: глину тугоплавку, скlobій тарний та кварцовий пісок [6], прогнозування утворення нових фаз у покриттях під час випалу ускладнюється багатокомпонентністю та власними термічними перетвореннями вихідних речовин.

Склобій – найбільш складно прогнозований за кристалізаційними процесами компонент ангобних покриттів, оскільки, при його нагріванні в залежності від оксидного складу можуть утворюватися різноманітні фази. У даній роботі було застосовано системний підхід при аналізі можливості утворення кристалічних фаз у дослідному склобої, які будуть брати участь у твердофазних реакціях ангобних покриттів.

Оскільки випал цегли є досить довгим процесом (24–36 годин), то під час нагрівання в склобої можу відбуватись утворення кристалічних фаз. Ангоб покриває поверхню цегли дуже тонким шаром (до 0,25 мм) і при повільному підвищенні температури, досить довго перебуває в області 690–770°C, що створює умови протікання кристалізаційних процесів (рис. 1). Отже, склобій в ангобі буде брати участь у фізико-хімічних процесах формування структури не тільки як джерело рідкої фази, яка забезпечує утворення щільного міцного покриття, а й буде вносити кристалічні фази, які братимуть участь у хімічній взаємодії з іншими компонентами шихти.

У результаті термодинамічного аналізу встановлено (табл. 2), що найбільш вірогідними фазами при кристалізації дослідного склобою при 730°C є α -кристобаліт, девітри́т, натрій дисилікат, діопсид, анортит та воластоніт, причому кількість трьох останніх надто мала навіть за умови 100% кристалізації. Максимальна кількість основних фаз може складати (мас.%): α -кристобаліт – до 47, девітри́т – до 36, натрій дисилікат – до 31. Необ-

хідно також прийняти до уваги, що девітри́т при 1047°C інконгруентно плавиться з утворенням β -воластоніту та розплаву [15].

Рентгенофазовий аналіз склобою, термообробленого протягом 15 годин при 730°C в лабораторній печі, показав доцільність проведених теоретичних розрахунків, і продемонстрував наявність α -кристобаліту і девітри́ту, навіть із збереженням співвідношення фаз (з огляду на інтенсивність дифракційних максимумів). Відсутність натрій дисилікату на рентгенограмі закристалізованого склобою може бути пояснена його малою кількістю.

Глина дружківська в ангобі є джерелом метакаолініту (утворюється при температурі вище 560°C) та муліту, кристалізація якого, згідно з термограмою на рис. 3, відбувається при 970°C. Ці фази також можуть брати участь у хімічній взаємодії з іншими складовими шихти в дослідному інтервалі випалу ангобних покриттів.

Кварцовий пісок, який присутній у вигляді β -кварцу, фактично залишиться інертним наповнювачем, який лише при 573°C зазнає зворотне поліморфне перетворення в α -модифікацію при нагріванні і навпаки – при охолодженні, а також буде частково розчиняється в розплаві під час витримки при максимальній температурі випалу.

Для термодинамічного аналізу при прогнозуванні фазового складу ангобних покриттів було складено десятки реакції між девітри́том та метакаоліном, девітри́том та мулітом, воластонітом і мулітом, динатрій трисилікатом та метакаоліном, динатрій трисилікатом та мулітом, динатрій трисилікатом та анортитом, натрій силікатом та анортитом, натрій силікатом та мулітом, але лише 18 з них за показником $\Delta G < 0$ виявились можливі до перебігу. При аналізі реакцій і формулюванні висновків було прийнято до уваги і температури існування фаз. Тому умовно реакції було розділено на ті, що протікають до 1000°C, в інтервалі

1000–1050°C і понад 1050°C.

До 1000°C ще може існувати метакаолінит, оскільки реакція 1 перетворення метакаолініту в муліт, хоч і вірогідна, але протікає досить повільно. Між девітритом та метакаоліном теоретично може відбуватись досить багато реакцій 3–9. Але найбільші негативних значень $\Delta G < 0$ набуває реакція 9, коли у продуктах реакції утворюється динатрій трисилікат, анортит та α -кристобаліт. Порівняння результатів розрахунків для реакції 9 і 8 показує, що термодинамічно найвірогідніше утворення саме α -кристобаліту, а не α -кварцу. Така закономірність характерна і для інших реакцій, де порівнюється α -кварц і α -кристобаліт як продукти реакції – утворення останнього термодинамічно більш вірогідно.

З огляду на коефіцієнти у продуктах реакції 9 переважати будуть анортит та α -кристобаліт. Динатрій трисилікат за цією реакцією буде утворюватися у кількості, в 6 разів меншій, ніж анортит, тому принципово впливати на властивості ангобу не буде.

Серед реакцій в інтервалі 1000–1050°C можливі 10–13, які стосуються взаємодії між девітритом та мулітом, але найбільші і практично нерозбіжні показники $\Delta G < 0$ характерні реакціям 11 і 12. Температурний інтервал реакцій обмежений кристалізацією муліту (970°C) та інконгруентним плавленням девітриту (1047°C). Унаслідок цієї реакції 11 утворюється знову ж таки анортит та натрій метасилікат, який при 1089°C переходить у розплавлений стан. У реакції 12 має утворюватися натрій дисилікат, але він внаслідок низької температури плавлення (874°C), одразу переходить у розплав. Реакція 11 за показниками ΔG близька до реакції 2, яка відображає плавлення девітриту. Тому при випалі ангобованої цегли при $\sim 1050^\circ\text{C}$ і вище у структурі ангобних покриттів буде присутній β -воластоніт [15].

Отже в подальшому, при температурах вище 1050°C у твердофазних реакціях взаємодіють β -воластоніт та муліт (реакції 14–20), хоча за показником ΔG можна передбачити їх меншу інтенсивність, ніж реакції 11 та 12. З підвищенням температури, на фоні активного інконгруентного плавлення девітриту, утворюватиметься все більше β -воластоніту та розплаву, який сприяє рідкофазному спіканню. Частина β -воластоніту за реакцією 14 зв'язуватиметься з мулітом, внаслідок чого буде утворюватися анортит. Позитивним фактором цієї реакції є також зв'язування α -кристобаліту, який у великих кількостях може бути джерелом додаткових внутрішніх напруг у матеріалі внаслідок поліморфних перетворень із зміною

об'єму зерен, і викликати такий дефект, як «цек» (розтріскування).

На рис. 4 систематизовано взаємозв'язок між кристалічними фазами в межах температур 950–1150°C, при яких найчастіше випаляють ангобовану цеглу. Така схема дозволяє наочно надати, які фази взаємодіють (помаранчеві стрілочки), а які є продуктами реакції (сині та зелені однобічні стрілочки). Наприклад, анортит є кінцевою фазою, яка не взаємодіє з будь-якою іншою, але для її утворення потрібні β -воластоніт, девітрит, метакаолінит та муліт. Це означає, що будучи обмеженим температурою випалу цегли, можна впливати на формування цієї фази різними реакціями в широкому інтервалі температур (табл. 5).

Рентгенограми ангобу одного і того ж складу, випаленого при 1000 і 1100°C (рис. 5) показали, що при нижчій температурі фазовий склад наданий β -кварцом, девітритом, α -кристобалітом та в незначній кількості – анортитом. Девітрит та α -кристобаліт утворюється при кристалізації склобою, а анортит – унаслідок протікання реакції 9. Також за цією реакцією утворюється α -кристобаліт та незначна кількість динатрій кальцій трисилікату, яка ймовірно входить до роздільної здатності дифрактометра. При підвищенні температури до 1100°C внаслідок конгруентного плавлення зникає девітрит та значно збільшується інтенсивність дифракційних максимумів анортиту. Природний кварц поступово розчиняється у склорозплаві, оскільки його кількість і активність з підвищенням температури збільшується. Кількість α -кристобаліту, який утворюється за реакцією 9 та 11, стає дещо більшою.

Керування процесами фазоутворення ангобних покриттів є важливим з точки зору отримання високих фізико-механічних властивостей зовнішнього шару цегли. Так, наявність анортиту підвищує вогнестійкість ангобів (температура плавлення 1550°C), забезпечує щільність, твердість та низьке теплове розширення. З цієї точки зору більш бажаними у фазовому складі ангобів є муліт і β -кварц. У той же час, присутність девітриту, динатрій трисилікату та натрій метасилікату буде значно знижувати твердість покриттів та підвищувати ризик «термошоку» внаслідок більш високих значень температурних коефіцієнтів лінійного розширення фаз.

Висновки

За допомогою термодинамічного аналізу було визначено ймовірність протікання твердофазних реакцій ангобних покриттів для керамічної цегли у системі «глина тугоплавка–склобій тарний–пісок

кварцовий». Встановлено особливості формування фазового складу ангобних покриттів при 950–1150°C, які відповідають температурам випалу найбільш поширених видів керамічної цегли. Фазовий склад покриттів залежить від температури випалу цегли і визначається як продуктами термічного перетворення сировинних матеріалів (метакаолін, муліт, девітрит, β -воластоніт), так і кристалічними фазами, що формуються в результаті хімічної взаємодії між компонентами ангобу. Найбільш значимими фазами внаслідок таких перетворень є анортит та α -кристобаліт. Отримані результати дозволять проектувати склади та обирати технологічні параметри одержання ангобних покриттів з високими експлуатаційними властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Temperature-dependent* structure-property relations in continuous mullite-based ceramic fibers / Reinders L., Birkenstock J., Pfeifer S., Clauss B., Buchmeiser M.R. // *Ceram. Int.* – 2024. – Vol.50. – No. 11. – P.19048-19059.
2. *Analysis* of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics / Khomenko O., Sribniak N., Dushyn V., Shushkevych V. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.4/6(94). – P.16-25.
3. *Development* of engobe coatings based on alkaline kaolins / Khomenko O., Datsenko B., Sribniak N., Nahorny M., Tsyhanenko L. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2019. – Vol.6. – No. 6-102. – P.49-56.
4. *Influence* of engobe and glaze layers on the evolution of porosity and permeability of single-fired porcelain tiles / Jaramillo Nieves L.J., Nastro S., Lot A.V., Melchiades F.G., Marsola G.A., Flauzino I.S., Innocentini M.D.M., Boschi A.O. // *Appl. Clay Sci.* – 2022. – Vol.228. – Art. No. 106635.
5. *Zaichuk A.V., Amelina A.A.* Blue-green ceramic pigments in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3$ based on granulated blast-furnace slag // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 6. – P.120-124.
6. *Designing* engobe coatings for ceramic bricks / Khomenko O., Tsyhanenko L., Tsyhanenko H., Borodai A., Borodai D., Borodai S. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2023. – Vol.3. – No. 6(123). – P.77-87.
7. *Development* of the composition of matte glaze with usage of pharmaceutical glass waste for the production of porcelain stoneware / Fedorenko O.Yu., Samoilenko N.M., Baranova A.I., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – No. 5. – P.123-134.
8. *Thermal* behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture / Pontikes Y., Esposito L., Tucci A., Angelopoulos G.N. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol.27. – No. 2-3. – P.1657-1663.
9. *Konar B., Kim D.-G., Jung I.-H.* Critical thermodynamic optimization of the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and its application for the thermodynamic analysis of the glass-ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol.38. – No. 11. – P.3881-3904.
10. *Термодинаміка* процесу вилуговування лейкоксенованого ільменіту / Писаренко С.В., Камінський О.М., Чигиринець О.Е., Черненко В.Ю., Мироняк М.О., Швалагін В.В. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2022. – № 1. – С.83-87.
11. *Термодинаміка* утворення кордієриту при випалі водонепроникної кераміки / Логвінков С.М., Давидова О.Ю., Івашура А.А., Борисенко О.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2024. – № 2. – С.55-60.
12. *Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrossyan O.P.* Thermodynamics of silicates. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985. – 459 p.
13. *Ландія Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР, 1962. – 221 с.
14. *Toropov N.A.* High-temperature chemistry of silicates and other oxide systems. – Springer, 2012. – 216 p.
15. *Devitrite* ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$) – structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses / Kahlenberg V., Girtler D., Arroyabe E., Kaindl R., Tobbens D.M. // *Miner. Petrol.* – 2010. – Vol.100. – P.1-9.

Надійшла до редакції 05.07.2024

THERMODYNAMICS IN THE SYSTEM «REFRACTORY CLAY–GLASS CULLET–QUARTZ SAND» WHEN PREDICTING THE PHASE COMPOSITION OF ENGOBE COATINGS ON CERAMIC BRICKS

O. Khomenko

Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

e-mail: elenahtks@ukr.net

A thermodynamic analysis of the reactions involved in the formation of the phase composition of engobe coatings in the system «refractory clay–glass cullet–quartz sand» on ceramic bricks during firing has been performed. The study highlights the features of glass crystallization during prolonged exposure within the temperature range of 690–770°C, characteristic of the slow firing process in industrial ceramic brick production. Devitrite and α -cristobalite are identified as the primary crystalline phases formed in the cullet, playing an active role in solid-phase reactions that shape the structure of the engobe coatings. The phase composition of the coatings depends on the maximum firing temperature and is influenced by the thermal transformation products of the raw materials (metakaolin, mullite, devitrite, β -wollastonite) as well as the crystalline phases generated through chemical interactions between the engobe components. Among the significant phases formed, anorthite and α -cristobalite are particularly notable for contributing to the strength and hardness of the brick's covering layer. The findings of this work provide a foundation for designing engobe compositions and selecting technological parameters to achieve coatings with superior performance characteristics.

Keywords: engobe; ceramic brick; Gibbs energy; thermodynamics; glass cullet; clay; firing; crystalline phase; glass melt.

REFERENCES

1. Reinders L, Birkenstock J, Pfeifer S, Clauss B, Buchmeiser MR. Temperature-dependent structure-property relations in continuous mullite-based ceramic fibers. *Ceram Int*. 2024; 50: 19048-19059. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.03.002.
2. Khomenko O, Sribniak N, Dushyn V, Shushkevych V. Analysis of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics. *East Eur J Enterprise Technol*. 2018; 4/6(94): 16-25. doi: 10.15587/1729-4061.2018.140571.
3. Khomenko O, Datsenko B, Sribniak N, Nahornyi M, Tsyhanenko L. Development of engobe coatings based on alkaline kaolins. *East Eur J Enterprise Technol*. 2019; 6(6-102): 49-56. doi: 10.15587/1729-4061.2019.188126.
4. Jaramillo Nieves LJ, Natri S, Lot AV, Melchiades FG, Marsola GA, Flauzino IS, et al. Influence of engobe and glaze layers on the evolution of porosity and permeability of single-fired porcelain tiles. *Appl Clay Sci*. 2022; 228: 106635. doi: 10.1016/j.clay.2022.106635.
5. Zaichuk AV, Amelina AA. Blue-green ceramic pigments in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CoO–Cr₂O₃ based on granulated blast-furnace slag. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (6): 120-124. doi: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-120-124.
6. Khomenko O, Tsyhanenko L, Tsyhanenko H, Borodai A, Borodai D, Borodai S. Designing engobe coatings for ceramic bricks. *East Eur J Enterprise Technol*. 2023; 3,6(123): 77-87. doi: 10.15587/1729-4061.2023.279918.
7. Fedorenko OYu, Samoilenko NM, Baranova AO, Lisachuk GV, Kryvobok RV. Rozrobka skladu matovoyi polyvi z vykoristannyam farmatsevtychnykh sklovidhodiv dlya vyrobnytstva keramogranitu [Development of the composition of matte glaze with usage of pharmaceutical glass waste for the production of porcelain stoneware]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (5): 123-134. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-123-134.
8. Pontikes Y, Esposito L, Tucci A, Angelopoulos GN. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture. *J Eur Ceram Soc*. 2007; 27: 1657-1663. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068.
9. Konar B, Kim DG, Jung IH. Critical thermodynamic optimization of the Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ system and its application for the thermodynamic analysis of the glass-ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2018; 38: 3881-3904. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.031.
10. Pisarenko SV, Kaminskiy OM, Chigirinets OE, Chernenko VYu, Mironyak MO, Shvalahin VV. Termodinamika protsesu vilugovuvannya leykoxsenizovanogo ilmenitu [Thermodynamics of leaching of leucoxenized ilmenite]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022; (1): 83-87. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87.
11. Logvinkov SM, Davidova OY, Ivashura AA, Borisenko OM, Shabanova HM, Korohodska AM. Termodinamika utvorenniya kordierytu pry vypali vodopronyknoyi keramiky [Thermodynamics of cordierite formation during firing of water-permeable ceramics]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024; (2): 55-60. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-55-60.
12. Babushkin VI, Matveyev GM, Mchedlov-Petrosyan OP. *Thermodynamics of silicates*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 1985. 459 p.
13. Landiya NA. Raschet vysokotemperaturnykh teploemkosti tverdykh neorganicheskikh veshchestv po standartnoi entropii [Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances by standard entropy]. Tbilisi: Izd AN Gruz SSR; 1962. 221 p. (in Russian).
14. Toropov NA. *High-temperature chemistry of silicates and other oxide systems*. Springer US; 2012. 216 p.
15. Kahlenberg V, Girtler D, Arroyabe E, Kaindl R, Tobbens DM. Devitrite (Na₂Ca₃Si₆O₁₆) – structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses. *Miner Petrol*. 2010; 100: 1-9. doi: 10.1007/s00710-010-0116-8.