

Forecast assessment of the color of building ceramics based on low-melting clay rocks

L.P. Shchukina (ORCID ID 0000-0002-5817-4279)

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kirpichova St., Kharkiv, 61002, Ukraine
Tel.: +380577076482
E-mail: milinvest@meta.ua

Article info: received 13.09.2018, revised 21.09.2018, accepted 28.09.2018

Shchukina, L.P. (2018) Forecast assessment of the color of building ceramics based on low-melting clay rocks 3(40), doi: 10.26909/csl.3.2018.1

The correctness of the existing indicators of the chemical composition of low-melting clays for the prediction of the color of the products of their firing is analyzed. The roasting properties and color of 52 samples of clay raw materials, which belongs to modern deposits of low-melting clays, are studied experimentally. It is established that the existing since the 20th century criterions of Sokolov Ya.I. and Kalantar G.A. have a low percentage of matches of real color with the predicted color, and also have narrow areas of use. Criterion of Sokolov Ya.I. to a certain extent can be applied to carbonate-containing clinker clays with a firing temperature of 1100 – 1150 °C. Criterion of Kalantar G.A. can be applied to artificial raw mixtures with a firing temperature of no higher than 1000 °C for the production of a light-colored facial ceramics using calcium carbonate.

A new criterion of chromaticity $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$, which is based on a statistical analysis of the mineral composition of low-melting clays of the modern period, is proposed. The criterion was obtained when studying the roasting properties of clays and the patterns of color changes of the products of their firing depending on the chemical-mineral composition of clays and the phase composition of materials. This criterion takes into account the functional role of oxides, which are part of thermally active clay and impurity minerals and take part in the processes of phase formation and color formation during firing clay rocks. The limits of changes in the values of this criterion in correlation with the color of clays after firing, which varies from beige to dark brown, are established. The new criterion is adapted to the modern raw material base of wall and facade ceramics and is no less than 80 percent consistent with the actual color of the materials. This criterion has wider areas of use and allows predicting the color of low-melting clays of different types after their firing (loams, sandy loams, loess for bricks, tiles, clinker). The developed criterion is recommended for use in geological-industrial and technological studies of low-melting clays deposits to assess their technological quality. The criterion is also useful for predicting the color gamut of ceramic materials, which requires the determination content of only four oxides in clays.

Key words: architectural and building ceramics, raw material base, low-melting clays, chemical and mineral composition, prediction of color after burning.

Прогнозна оцінка кольору будівельної кераміки на основі легкотопких глинистих порід

Л.П. Щукіна

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна

Проаналізована коректність існуючих кількісних показників хімічного складу легкотопких глин для прогнозу кольорової гама продуктів їх випалу. Експериментально досліджені випалювальні властивості та колір 52 проб сировини, яка відноситься до сучасних родовищ легкотопких глин. Встановлено, що запропоновані ще у 20-сторіччі кількісні критерії Соколова Я.І. і Калантар Г.А. мають невисокий процент збігу реального кольору з прогнозованим і вузькі області використання. Критерій Соколова Я.І. певною мірою може бути застосований до карбонатвмісних клінкерних глин з температурою випалу 1100 – 1150 °C, критерій Калантар Г.А. – до штучних

сировинних сумішей з температурою випалу не вище 1000 °С при отриманні лицьової кераміки світлих кольорів із застосуванням карбонатів кальцію.

Запропоновано новий критерій кольорності $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$, який базується на статистичному аналізі мінерального складу легкотопких глин сучасного періоду, вивченні їх випалювальних властивостей і закономірностях зміни кольору продуктів випалу залежно від хіміко-мінерального складу глин і фазового складу матеріалів. Даний критерій враховує функціональну роль оксидів, що входять до складу термічно активних глинистих і домішкових мінералів і беруть участь в процесах фазо- і кольороутворення при випалі глинистих порід. Встановлені межі зміни значень цього критерію у взаємозв'язку з кольором випалених глин, що змінюється від бежевого до темно-брунатного. Розроблений критерій адаптований до сучасної сировинної бази стінової і фасадної кераміки і не менше ніж на 80 % узгоджується з реально отримуваним кольором матеріалів. Даний критерій має ширші межі використання і дозволяє прогнозувати колір випалених легкотопких глин різного типу (кислі, напівкислі, цегельно-черепичні і клінкерні супіски і суглинки). Розроблений критерій рекомендується до використання під час геолого-промислових і технологічних досліджень родовищ легкотопких глин для оцінки їх технологічної якості і є корисним для прогнозу кольорової гами керамічних матеріалів, який потребує визначення вмісту в глинах лише чотирьох оксидів.

Вступ

Промисловість будівельної кераміки, зокрема виробництва архітектурно-будівельної кераміки (лицьової і клінкерної цегли, фасадних плит, керамічної черепиці), споживають великі об'єми різних видів мінеральної сировини. Основу сировинної бази означених виробництв становлять легкотопкі глинисті породи четвертинної системи відкладень, які за геолого-промисловою класифікацією відносяться до так званої цегельно-черепичної сировини, що розповсюджена у всіх геоструктурних та адміністративних регіонах України та доступна для відкритої розробки [1]. Незначний ступінь освоєння родовищ легкотопких глин в Україні (станом на 01.01.2017 р. розробляються лише 17,5 % родовищ із врахованих Державним балансом) [2] та їх широка розповсюдженість на нашій території свідчать про забезпеченість своїх власних потреб в легкотопких глинах на багато років вперед і робить такі глинисті породи практично невичерпним джерелом регіональної сировини для виробництва архітектурно-будівельної кераміки.

Характеристика легкотопких глинистих порід поряд з їх технологічними властивостями включає класифікацію за генетичними типами (ельовіальні та делювіальні породи), ступенем ущільнення (глини, ущільнені глини, аргіліти, сланці), хімічним, мінеральним і гранулометричним складом [3 – 5]. Згідно з цими класифікаційними ознаками у виробництві архітектурно-будівельної кераміки використовується сировина, яка в основному представлена делювіальними полімінеральними суглинками, супісками і лесами, що за хімічним складом характеризуються як кислі або напівкислі породи з високим вмістом барвних оксидів Fe_2O_3 і TiO_2 [1, 4]. Суглинки, супіски і леси являють собою дуже мінливі мінеральні асоціації, які суттєво забруднені неглинистими до-

мішками і мають нестабільні хімічні і гранулометричні склади навіть в межах однієї ділянки родовища. Такі особливості цієї сировини, викликані генетичними умовами і локалізацією місць її утворення, ускладнюють пошук надійних критеріїв оцінки технологічної якості легкотопких глинистих порід і способів прогнозування експлуатаційно-декоративних характеристик виробів на їх основі.

Для аналізу глинистої сировини з точки зору її технологічної якості при використанні в грубокерамічних технологіях застосовуються діаграми, засновані на взаємозв'язку хімічного і гранулометричного складу глин з областями їх використання. До них відносяться діаграма Августініка А.І. та її варіант, удосконалений Фогтом Ш. (2004 р.), діаграми Вінклера Х. (1954 р.), Шмідта Х. (1973 р.), Фогта Ш. (2014 р.) [6 – 8]. Проте інформація, яку можна отримати з використанням зазначених діаграм, не дає можливості прогнозувати конкретні властивості керамічних матеріалів, зокрема їх кольорові характеристики. В той же час необхідність такого прогнозу не викликає сумнівів, бо він є надважливим для виробників архітектурно-фасадної кераміки, працюючих з родовищами легкотопких глин з надто мінливим складом і властивостями, що відбивається на відтворюваності технічних і кольорових характеристик готових виробів. Про важливість оцінки кольору випалених глин, як одного з етапів технологічного моніторингу сировини конкретного родовища, зазначається в роботі [9], де робиться акцент на більшій доцільності використання технологічних критеріїв (на відміну від геологічних) при дослідженні родовищ. При цьому навіть пропонується на відповідних картах досліджену ділянку родовища зображати в кольорах випаленого матеріалу, що дозволить скласти раціональну концепцію розроблення родовища і своєчасно проводити корегування сировинних композицій для забезпечення необхідних якісних і декоративних показників продукції.

Метою даної роботи було встановлення закономірностей впливу хімічного складу легкотопких глинистих порід сучасного періоду на колір керамічних матеріалів на їх основі і розроблення кількісного критерію для прогнозу цієї важливої естетичної характеристики виробів архітектурно-будівельної кераміки.

Матеріали та методи дослідження

В роботі експериментально досліджено 52 презентативні проби легкотопкої глинистої сировини, які відносяться до родовищ сучасного періоду, що розробляються підприємствами-виробниками рядової, лицьової і клінкерної цегли і розташовуються як в Україні (15 областей), так і за її межами. Доля вітчизняної сировини в загальному об'ємі досліджуваних матеріалів становила 70 %, решта відносилася до діючих виробництв грубої будівельної кераміки інших країн: Білорусі, Таджикистану, Казахстану, Узбекистану, Росії, Монголії, Індії. Враховуючи те, що означені проби відносяться до легкотопкої глинистої сировини четвертинного періоду, а також те, що ці породи вкривають майже суцільним шаром усю нашу планету (незалежно від країни), їх також було залучено до експерименту

Для глинистих проб було визначено їх хімічний склад методом хімічного аналізу і мінеральний склад методами рентгенофазового і петрографічного аналізу. Випал зразків проводився в окислювальному середовищі в лабораторній муфельній печі в інтервалі температур 1000 – 1150 °С з витримкою за максимальної температури випалу протягом однієї години. Основні випалювальні властивості, які визначають належність керамічного матеріалу до категорії фасадної або клінкерної кераміки, такі як водопоглинання і межа міцності при стиску, визначалися за ДСТУ Б В.2.7-42-97. Колір продуктів випалу глинистих проб визначався візуально при природному освітленні.

Результати та їх обговорення

За результатами огляду літературних джерел стосовно використання різних кількісних показників для прогнозу кольору продуктів випалу природних легкотопких глин було встановлено, що до цих пір він здійснюється за оксидним співвідношенням Fe_2O_3/CaO , значення якого у прив'язці до кольору глин встановлено ще у 20-му сторіччі двома різними дослідниками – Калантар Г.А. та Соколовим Я.І. Згідно з Калантар Г.А. межі змінювання даного співвідношення становлять від 0,1 до 0,4 при прогнозованому кольорі керамічного матеріалу від світло-жовтого до рожевого [10], згідно з Соколовим Я.І. дане оксидне співвідношення змінюється в межах від 0,2 до 0,8 і може становити більше одиниці при прогнозованій кольоровій гамі від яскраво-жовтого до темно-брунатного кольору [11].

На даному етапі дослідження представляло інтерес дослідити адекватність означених критеріїв хімічного складу при їх застосуванні для легкотопких глин сучасного періоду, що використовуються у виробництві стінової і фасадної кераміки. З цією метою було проведено візуальний аналіз кольору керамічних зразків, отриманих з чистих глин, у взаємозв'язку з рекомендованими вище показниками хімічного складу. Було розглянуто 52 проби глин, в тому числі так званих клінкерних, які після випалу в інтервалі температур 1000 – 1150 °С забарвлювалися у різні кольори (від майже білого до брунатного). Аналізувалася відповідність експериментально отриманого кольору зразків тому кольору, що прогнозувався за тим чи іншим кількісним показником. Результати такого аналізу наведені у табл. 1.

Як виходить з даних таблиці, співвідношення Fe_2O_3/CaO за Калантар Г.А. має неприйнятний процент збігу кольорів. При цьому практично усі збіги є умовними, тому що колір отриманих зразків був темніше рожевого, а отже і неповністю відповідав прогнозованому. Окрім цього, його застосування до

Таблиця 1.

Результати аналізу кольору випалених глинистих зразків

| Кількісний критерій | | Процент збігу реального кольору з прогнозованим |
|------------------------------------|---|---|
| Fe_2O_3/CaO за Калантар Г.А. | зразки глин, випалені за температури 1000 °С | 60 |
| | зразки глин, випалені за температур 1100 °С | 49 |
| Fe_2O_3/CaO за Соколовим Я.І. | зразки глин, випалені за температури 1000 °С | 60 |
| | зразки глин, випалені за температур 1100 – 1150 °С | 65 |
| | зразки клінкерних глин, випалені за температур 1100 – 1150 °С | 69 |

чистих глин також є не зовсім коректним, оскільки авторка пропонує цей критерій для визначення кількості добавки CaCO_3 у червоновипалювальну глину з метою її освітлення. Аналізуючи колір випалених глин та його узгодженість із співвідношенням $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ за Соколовим Я.І., видно, що цей показник більше узгоджується з реальним кольором матеріалів, але переважно при використанні клінкерних глин і за температур випалу більше 1100°C .

Отже, при аналізі адекватності розглянутих кількісних показників можна зробити висновок, що співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ за Соколовим Я.І. можна застосовувати певною мірою для клінкерних глин. Те саме співвідношення за Калантар Г.А. є більш коректним при відбілюванні червоних глин. В той же час, враховуючи встановлені розбіжності кольорів матеріалів з показниками їх складу, а також староденність дослідженої сировини, можна заключити, що жоден з розглянутих показників в повній мірі не відображає реального кольору продуктів випалу легкопечених глин сучасного періоду, що потребує розробки більш адекватного показника для прогнозування кольорових характеристик керамічних матеріалів на їх основі.

Як зазначалося вище, легкопечка глиниста сировина залягає на земній поверхні і суттєво забруднена домішками, що не мають властивостей глинистих мінералів (включення кварцу та уламки гірських порід, ферумвмісні мінерали, карбонатні включення, гіпс, органічні речовини) [1, 4]. Такі породи, особливо супіски і леси, містять глинисту речовину в меншій кількості ніж домішки, що не дозволяє виключити вплив останніх на колір випалених матеріалів.

В даній роботі був проведений кількісний аналіз домішок в усіх дослідних породах. В ряду домішок розглядаються такі мінерали: вільний кварц, мінерали, що складаються з карбонатів кальцію і магнію (далі карбонати), польові шпати (мікроклін, альбіт, анортит), акцесорні мінерали (циркон, рутил, топаз,

рогова обманка та ін.). Слід зазначити, що аналіз ферумвмісних мінералів був ускладнений з тієї причини, що в глинистих породах вони зазвичай знаходяться у вигляді примазок до глинистих часток (рідко у вигляді окремих мінералів), внаслідок чого їх важко виділити під час петрографічних досліджень. Тому ферумвмісні домішки аналізувалися не за вмістом мінералів, а за вмістом Fe_2O_3 в породах. Аналіз домішок проводився методом математичної статистики, який передбачав визначення ряду статистичних характеристик виборки з кінцевим розрахунком розподілу вмісту того чи іншого мінералу в породі [12]. Результати такого статистичного аналізу на прикладі кварцу наведені в табл. 2, графічна інтерпретація основних статистичних рядів – на рис. 1.

Як можна побачити з рис. 1, домішки в глинистих породах можна розташувати в такий ряд: вільний кварц > карбонати > польові шпати. Породи мають різноманітний набір домішок, але, базуючись на даних статистичного аналізу, можна заключити наступне. Сучасні легкопечкі глини відносяться до осадових глинистих порід з високим вмістом кварцових домішок (72 % порід з вмістом вільного кремнезему більше 25 % мас.), середнім (5–10 % мас.) і високим (більше 10 % мас.) вмістом карбонатів (66 % вибірки), середнім (1 – 3 % мас.) і високим (більше 3 % мас.) вмістом оксиду феруму (100 % вибірки). Материнська порода (польові шпати) міститься в дослідних глинах у відносно невеликій кількості (77 % порід з вмістом польових шпатів до 6 % мас.). Вміст акцесорних мінералів є незначним і не перевищує 3 % мас. у 89 % проб. Враховуючи встановлений кількісний розподіл домішок в глинах, можна припустити, що польові шпати та акцесорні мінерали не будуть суттєво впливати на технологічні властивості глин, зокрема їх колір. І, навпаки, ті домішки, які є основними за вмістом (вільний кварц, карбонати, ферумвмісні мінерали) будуть відповідальними за означені властивості глинистих порід.

Таблиця 2.

Статистичний ряд вибіркового розподілу вмісту кварцу в глинистих породах

| Порядковий номер інтервалу | Довжина інтервалу | Середина інтервалу | Кількість попадань вмісту мінералу у відповідний інтервал | Відносна частота попадання вмісту мінералу у відповідний інтервал |
|----------------------------|-------------------|--------------------|---|---|
| 1 | 5,0–14,5 | 9,8 | 5 | 0,09 |
| 2 | 14,5–24,0 | 19,3 | 10 | 0,19 |
| 3 | 24,0–33,5 | 28,8 | 7 | 0,13 |
| 4 | 33,5–43,0 | 38,3 | 13 | 0,25 |
| 5 | 43,0–52,5 | 47,8 | 7 | 0,13 |
| 6 | 52,5–62,0 | 57,3 | 6 | 0,11 |
| 7 | 62,0–72,0 | 67,0 | 5 | 0,09 |

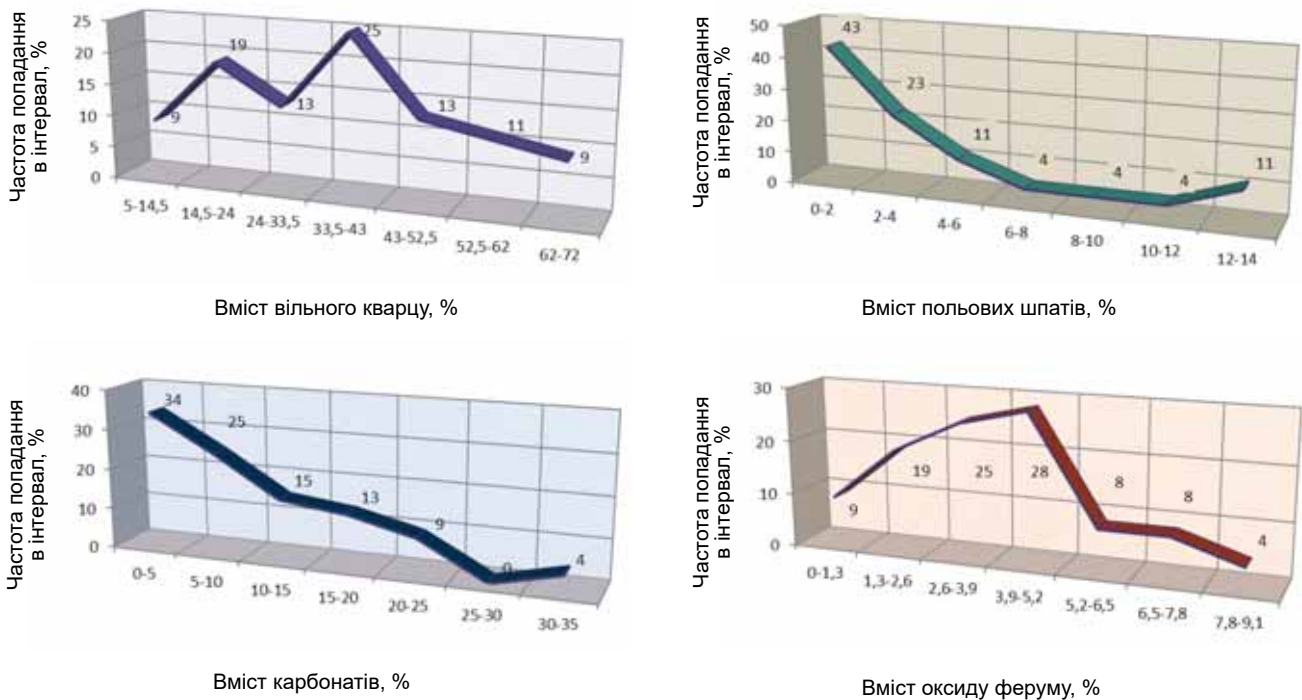


Рис. 1. Гістограми розподілу неглинистих мінералів та оксиду феруму в глинистих породах

Закономірностями зміни кольору випалених глин залежно від їх хіміко-мінерального складу займалася група вчених кафедри кераміки, скла і в'язучих речовин Південно-Російського державного політехнічного університету, а їх дослідження за цим напрямком узагальнені в монографії [13]. Серед реліктових фаз і новоутворень, які є відповідальними за колір легкоtopких глин, ними названі такі: гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , анортит $CaAl_2Si_2O_8$, ферит кальцію $Ca_2Fe_2O_5$. Нашими власними дослідженнями встановлено, що для карбонатних глини цей ряд може бути доповнений геленітом $Ca_2Al_2SiO_7$, окерманітом $Ca_2MgSi_2O_7$ або їх твердим розчином (мелілітом), діопсидом $CaMgSi_2O_6$, які чинять висвітлюючу дію на глини тим більше, чим більше в ній Al_2O_3 [14]. Означені сполуки, окрім оксиду феруму, є новоутвореннями, які синтезуються під час випалу з продуктів розкладу глинистої речовини і карбонатів – найбільш термічно активних складових глини. У вільному кварці і польових шпатах хімічного перетворення не відбувається, тільки для першого мінералу характерні модифікаційні переходи за температур 573 °C і 870 °C. Різна термічна активність мінералів глини обумовлює їх різну здатність до синтезу нових хромофорних або безбарвних фаз. Виходячи з цього, можна припустити, що найбільш відповідальними за колір випалених глин будуть ті оксиди, які входять до складу саме термічно активних мінералів, такі як Al_2O_3 ,

CaO , MgO і Fe_2O_3 . Саме ці оксиди в першу чергу мають враховуватися при розробці кількісного критерію для прогнозування кольору продуктів випалу цегельно-черепичних глин.

Функціональна роль Al_2O_3 , CaO , MgO і Fe_2O_3 з точки зору їх участі у фазоутворенні і впливу на колір випалених глин враховувалася таким чином. Зважаючи на той факт, що перші три оксиди утворюють знебарвлюючі фази (геленіт, окерманіт, меліліт, діопсид), які засвоюють у свою решітку іони феруму [14], вони мають бути віднесені до категорії тих, що позбавляють випалену глину свого природного червоного кольору. Оксиди феруму, навпаки, забарвлюють глину в темні кольори. Виходячи з цього, на першому етапі аналізу були рекомендовані два критерії, які враховують хромофорну функцію цих оксидів, але принципово відрізняються наступним. Перший критерій $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$ враховує додаткову (до оксидів кальцію і магнію) «висвітлюючу» дію оксиду алюмінію, в другому критерії $Fe_2O_3/(CaO+MgO)$ означена роль Al_2O_3 не враховувалася.

Адекватність обох запропонованих критеріїв реальному кольору випалених глин встановлювалася наступним шляхом. Спочатку усі глинисті породи, які увійшли в дослідну експериментальну вибірку (52 глини), були розділені на дві групи – кислі (31 проба з вмістом Al_2O_3 на прожарену речовину менше 14 % мас.) і напівкислі (21 проба з вмістом Al_2O_3

від 14 до 28 % мас.). Для кожної групи окремо були розраховані значення обох критеріїв та встановлені кольори продуктів їх випалу за температур 1000 °С і 1100 °С. Колір зразків встановлювався візуально, що є недоліком такого аналізу за причини суб'єктивності кольоросприйняття людини. Але для зменшення фактору такої суб'єктивності усі отримані кольори були розділені лише на три принципово різні групи без зазначення усіляких відтінків: бежевий, теракотовий і брунатний. На рис. 2 наведені діаграми, за якими можна проаналізувати зміни кольору випалених глин.

З даних рис. 2 можна побачити, що кольорова палітра кислих глин за температури випалу 1000 °С включає бежевий (18 %), теракотовий (50 %) і брунатний (32 %) кольори. Збільшення температури випалу до 1100 °С змінює палітру з виключенням бежевого кольору і утворенням гірчичного. Для напівкислих глин характерні ті ж самі кольори і в цілому такий самий вплив температури. Така різнобарвність залежить від ступеня спікання глини, виду і кількості синтезованих кристалічних фаз та їх співвідношення зі склофазою. Як показав рентенофазовий аналіз ряду зразків, теракотовий колір обумовлений, головним чином, вмістом в матеріалах гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, бежевий – синтезом під час випалу висвітлюючих фаз, які засвоюють Fe^{3+} і Fe^{2+} , брунатний – утворенням феррошпінелей, що містять іони Fe^{3+} і Fe^{2+} , головним чином, магнетиту

чорного кольору, який разом з гематитом, затемнює матеріал. Гірчичний колір матеріалу, характерний тільки для високотемпературних зразків, пояснюється утворенням більшої кількості розплаву під час випалу і в результаті – склофазу з меншою інтенсивністю забарвлення ніж ферумвмісні фази, що нівелює хромофорну дію останніх.

Для аналізу коректності запропонованих кількісних критеріїв $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{MgO})$ випалені породи були згруповані за такими кольорами: «бежевий, який при підвищенні температури переходить у гірчичний або будь-який інший» (перша умовна група), «теракотовий, який змінюється на брунатний» (друга група), «брунатний колір, який лишається брунатним» (третья умовна група). Дуже малий процент порід, що не змінюють свого теракотового кольору під дією температури (лише 2 породи з виборки кислих глин), дозволив нам виключити їх з розгляду. Важливо також зазначити, що при аналізі взаємозв'язку кольору і значень критеріїв обов'язковою умовою було те, щоб значення критерію для певної групи зустрічалося не менше ніж у 80 % випадків. При такому аналізі спочатку були виключені грубі помилки, тобто ті значення критеріїв, які помітно «випадали» з чисельного ряду, характерного для певної групи. Таких випадків було шість і пов'язані вони були, наприклад, з надвеликим вмістом СаО в породі, що характеризувало її як мергель, підвищеним вмістом

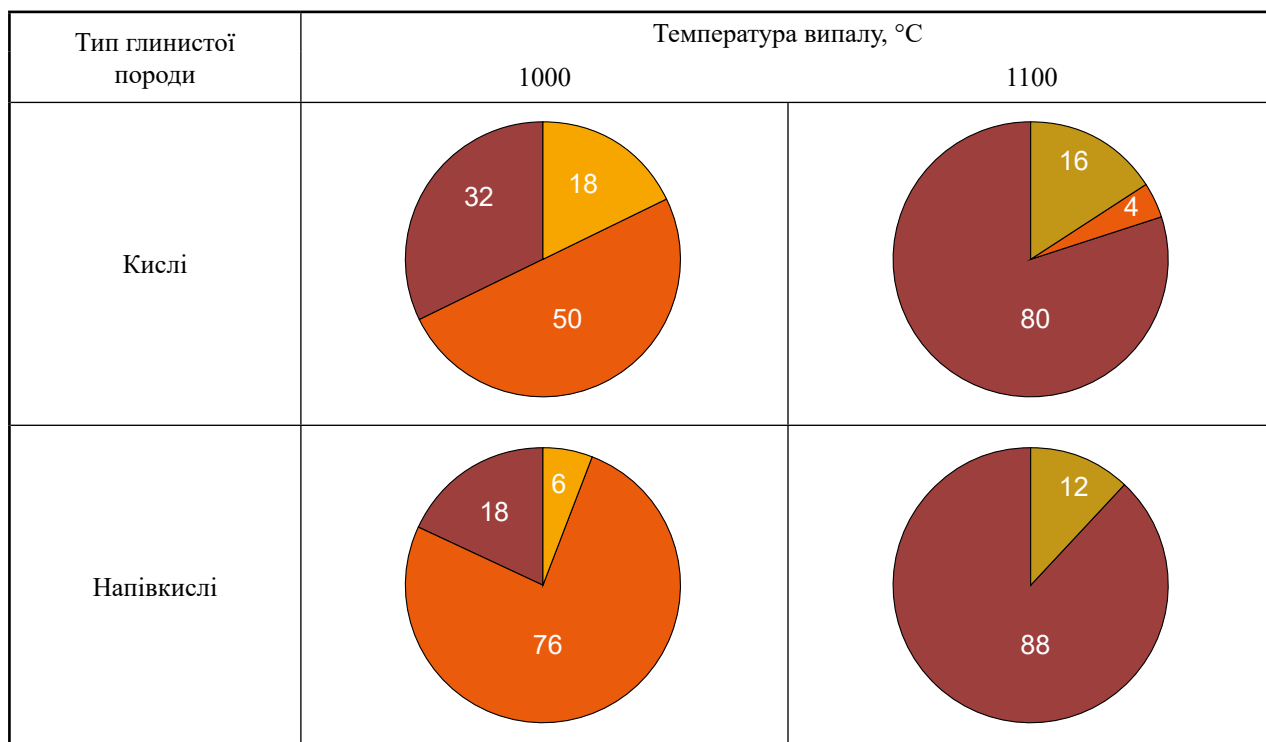


Рис. 2. Процентний розподіл кольорів глин виборки залежно від типу породи і температури випалу

Fe_2O_3 і органічних речовин, що відносило породу до керамзитових глин, відсутністю CaO в породі і таке інше, що робило такі породи виключенням. Окремі зразки зазнали високотемпературної деформації під час випалу і також були виключені з дослідного ряду.

Після виключення грубих помилок було визначено, що співвідношення $Fe_2O_3/(CaO+MgO)$ не задовольняє умові, щоб його значення для певної групи порід повторювалося не менше ніж у 80 % випадків (процент збігу становив 67 % для кислих порід і 62 % для напівкислих і зростав з підвищенням температури). Навпаки, друге співвідношення $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$ показало відповідність цій умові. Це пояснюється тим, що воно враховує вміст у породах глинозему Al_2O_3 , а отже, вміст глинистої речовини і можливість синтезу під час випалу геленіту, анортиту і меліліту, що впливають на колір матеріалу. Відтворюваність значень цього критерію для кислих і напівкислих порід дозволяє вважати його універсальним і придатним для використання при прогнозі кольору випалених легкотопких глин різних груп за хімічним складом. В результаті аналізу кольорів продуктів випалу кислих і напівкислих глин у взаємозв'язку зі значенням співвідношення $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$ визначені межі зміни значень цього показника, що характеризують кольорову гаму керамічних матеріалів (табл. 3).

Безумовно, враховуючи суб'єктивність оцінки кольорів і процент їх відповідності встановленим значенням критерію $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$ (не менше 80 %), він є орієнтовним показником і не виключає можливості проведення експерименту для

більш точного визначення кольору випалених глин. В той же час для кераміки, отриманої на основі кислих і напівкислих легкотопких глин, він є вельми корисним для прогнозування кольорової гами матеріалу, який потребує визначення вмісту в глинах лише чотирьох оксидів.

Висновки

За результатами проведених досліджень удосконалені оціночні критерії якості легкотопких глинистих порід різних природних типів в частині кольору продуктів їх випалу. Встановлено, що критерій кольорності Соколова Я.І. і Калантар Г.А. (Fe_2O_3/CaO) мають вузькі області використання – для клінкерних глин, забруднених карбонатами (критерій Соколова Я.І.), і для керамічних мас при отриманні лицьової кераміки світлих кольорів методом об'ємного забарвлення карбонатами (критерій Калантар Г.А.). Ці показники хімічного складу порід при їх використанні на природних легкотопких глинах, випалених за температур 1000–1150 °С, дозволяють оцінити колір керамічних матеріалів лише приблизно і мають невисокий процент збігу реального отриманого кольору з прогнозованим (не більше 69 % і 60 % відповідно).

Розроблений новий критерій кольорності $Fe_2O_3/(CaO+MgO+Al_2O_3)$, який базується на аналізі сучасної сировинної бази виробництва стінової і фасадної кераміки і закономірностях зміни кольору випалених глин залежно від їх хіміко-мінерального складу. Даний критерій враховує оксиди, що входять до складу термічно активних мінералів і

Таблиця 3.

Взаємозв'язок між кольором випалених легкотопких глин і значенням кількісного критерію

| Глинисті породи | Температура випалу, °С | Колір випаленої породи | Значення критерію |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|---|
| Кислі і напівкислі супіски і суглинки | 1000 | бежевий | $\frac{Fe_2O_3}{CaO + MgO + Al_2O_3} < 0,2$ |
| | 1100 | гірчичний | |
| | 1000 | теракотовий | $0,2 \leq \frac{Fe_2O_3}{CaO + MgO + Al_2O_3} \leq 0,3$ |
| | 1100 | брунатний | |
| | 1000 | брунатний | $\frac{Fe_2O_3}{CaO + MgO + Al_2O_3} > 0,3$ |
| | 1100 | брунатний | |

беруть участь в процесах фазо- і кольороутворення при випалі глинистих порід. Встановлені межі зміни значень цього критерію у взаємозв'язку з кольором випалених глинистих порід. Розроблений критерій адаптований до сучасної сировинної бази, має ширші області використання і з більшою надійністю дозволяє прогнозувати колір випалених легкотопких глин різного технологічного типу (кислі, напівкислі, цегельно-черепичні і клінкерні супіски і суглинки). Даний критерій рекомендується до використання на рівні геологічних і технологічних досліджень родовищ легкотопкої глинистої сировини, а також на етапі проектування складів сировинних композицій для отримання стінової і фасадної кераміки заданої кольорової гами.

References

1. Металічні та неметалічні корисні копалини України. Том 2. Неметалічні корисні копалини / [Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін.]. – К.– Льв.: Центр Європи. – 2006. – 552 с.
2. Мінеральні ресурси України: щорічник / [Корпан Н.В., Полуніна Г.В., Башкірова Г.О. та ін.]; під ред. С.І. Примушка, Т.Д. Білошапської, В.Ф. Величка. – К.: ДНВП «Геоінформ України». – 2017. – 268 с.
3. Атлас текстур и структур осадочных горных пород. Ч. 1. Обломочные и глинистые породы / [Дмитриев Е. В., Ершова Г. И. и др.]; под ред. А. В. Хабакова. – М.: Госуд. науч.-техн. изд-во литры по геологии и охране недр. – 1962. – 510 с.
4. Сырье глинистое для производства керамических строительных материалов. Классификация: ДСТУ Б В.2.7-60-97. – [Чинний від 1997-07-01]. – К.: Государственный комитет Украины по делам градостроительства и архитектуры. – 1997. – 12 с. – (Государственный стандарт Украины).
5. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Терміни і визначення: ДСТУ Б А.1.1-54-94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держкоммістобудування України. – 1995. – 30 с. – (Державний стандарт України).
6. *Vogt, St.* Vogt St. Methods of evaluation for raw material suitability and body optimization (Part 2) [Electronic resource] / St. Vogt // Brick and Tile Industry International. – 2015. – № 6. – Режим доступу до журн. : http://www.zionline.info/en/artikel/zi_Methods_of_evaluation_for_raw_material_suitability_and_body_optimization_2404608.html.
7. *Winkler, H.* Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkraamischer Erzeugnisse / H. Winkler // Berichte der DKG. – 1954. – № 31. – s. 337 – 343.
8. *Schmidt, H.* Rohstoffkenndaten der verschiedenen Erzeugnisarten der Ziegelindustrie / H. Schmidt // Ziegelindustrie. – 1973. – № 26. – s. 212 – 216.
9. *Гудков, Ю.В.* К вопросу об испытании глинистого сырья для производства керамического кирпича и черепицы [Электронный ресурс] / Ю.В. Гудков, В.А. Езерский // ОАО ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова. – 2005. – Режим доступу до журн.: <http://vniistrom.ru/reports.php?r=9>.
10. *Роговой, М. И.* Технология искусственных пористых заполнителей и керамики / М.И. Роговой. – М.: Стройиздат. – 1974. – 355 с.
11. *Соколов, Я.И.* Клинкер и его производство / Я.И. Соколов. – М.: ГУШОСДОР. – 1937. – 104 с.
12. *Дубров, А.М.* Многомерные статистические методы / А.М. Дубров, В.С. Мхитарян, Л.И. Трошин. – М.: Финансы и статистика. – 2000. – 352 с.
13. *Зубехин, А.П.* Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, С.П. Голованова. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2014. – 152 с.
14. *Рищенко, М.І.* Світлозбарвлена архітектурно-фасадна кераміка на основі легкотопких полімінеральних глин / М.І. Рищенко, Л.П. Щукіна, Г.В. Лісачук [та ін.] // Будівельні матеріали та вироб. – 2013. – № 5 – 6. – С. 72 – 74.