

UDC 666.3.052

RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ENGOBE COATINGS FOR CERAMIC BRICKS

Olena S. Khomenko

Ukrainian State University of Science and Technology, 8, Science ave., Dnipro, 49005, Ukraine

Received 14 April 2024; accepted 12 August 2024; available online 20 October 2024

Abstract

This work discusses the rheological features of engobe coatings for ceramic brick. With the correct choice of rheological parameters, the engobe coating is well matched to the ceramic base and allows to improve the aesthetic and operational properties of the brick. The requirements for the rheological parameters of engobe suspensions are formulated. This will help to avoid such defects as cracking and chipping of the coating, exposure of the product surface, formation of craters and specks. The influence of the mineralogical and particle size distribution of suspensions on their sedimentation resistance has been determined. The suspensions containing at least 70 wt.% of particles up to 10 μm have high sedimentation resistance. At the same time, the content of fractions with a size of 10–60 μm can reach up to 30 wt% without signs of suspension stratification. These can be achieved with a clay content of at least 65 wt%. A graphical model has been developed that reflects the simultaneous effect of clay, water and deflocculant (rheotane) on the fluidity of engobe suspensions. This model allows regulate the rheology of engobe suspensions when one or more factors change. To achieve a fluidity engobe suspension containing 65 wt% clay, its moisture content should be 43–43.5 wt% and the amount of rheotane should be 0.21 wt%. With such parameters, the suspension has high sedimentation resistance, a fluidity of 14–17 s, good coating ability and high adhesive strength of the coating. After firing, a coating with a thickness of 140–180 microns, with a Mohs hardness of more than 7, and no signs of any defects, was obtained on the surface of ceramic brick samples. The research results can be applied to the development of engobes and glazes in the production of ceramic bricks and tiles.

Keywords: ceramic brick; engobe; suspension; sedimentation; fluidity; dispersion.

РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНГОБНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ

Олена С. Хоменко

Український державний університет науки і технологій, 8, Науки, просп., Дніпро, 49005, Україна

Анотація

У даній роботі розглянуті реологічні особливості ангобних покриттів, які наносять на лицьові поверхні керамічних виробів у вигляді рідких суспензій – шлікерів. За умови правильного вибору реологічних параметрів, ангобне покриття добре узгоджується з керамічною основою та після випалу дозволяє підвищити естетичні та експлуатаційні властивості цегли. Сформульовані основні вимоги до реологічних параметрів ангобних суспензій, призначених для нанесення на керамічну цеглу. Це дозволить уникнути таких видів браку, як розтріскування та відколювання покриття, оголення поверхні виробу, утворення кратерів та цяток. Встановлено вплив мінералогічного та гранулометричного складу ангобних суспензій на їх седиментаційні характеристики. Шлікери, що мають не менше 70 мас.% часток розміром до 10 мкм мають високу седиментаційну стійкість. Водночас вміст фракцій розміром 10–60 мкм може сягати до 30 мас.% без ознак розшарування суспензії. Такий фракційний склад може бути досягнутий за вмісту глинистого матеріалу не менше 65 мас.%. Побудована графічна модель, яка відображає одночасний вплив вмісту глини, води та дефлокулюючої добавки (реотану) на текучість ангобних шлікерів. Дана модель дозволяє оперативно регулювати реологію ангобних суспензій під час зміни одного чи декількох факторів системи. Для одержання ангобного шлікеру заданої текучості із вмістом 65 мас.% глини, його вологість має становити 43–43.5 мас.%, а кількість реотану – 0.21 мас.%. За таких параметрів ангобний шлікер має текучість 14–17 с, високу седиментаційну стійкість, добру покривну здатність, а нанесене покриття – високу адгезійну міцність. Після випалу на поверхні зразків керамічної цегли отримано покриття товщиною 140–180 мкм, з твердістю за шкалою Мооса більше 7, без ознак будь-яких дефектів. Результати досліджень можуть бути застосовані в розробці ангобів та глазурей у виробництві керамічної цегли та плиток.

Ключові слова: керамічна цегла; ангоб; суспензія; седиментація; текучість; дисперсність.

*Corresponding author: e-mail: elenahtks@ukr.net

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.301951

Вступ

Керамічна цегла є одним з найпоширеніших видів будівельних матеріалів завдяки комплексу властивостей – високій міцності, теплоізоляційним характеристикам, вогнестійкості, довговічності та сприятливому мікроклімату у середині приміщень [1; 2].

Нанесення декоративно-захисних покриттів на керамічну цеглу – один із ефективних способів підвищити її експлуатаційні характеристики і урізноманітнити асортимент [3; 4]. Вони дозволяють зменшити водопоглинання зовнішнього шару, запобігають адсорбуванню вологи і гальмують всі пов'язані з цим негативні процеси – зменшення морозостійкості, руйнування структури внаслідок дії розчинних солей та збільшення теплопровідності [5]. Великі перспективи у створення фотокаталітичних [4; 6] та забарвлених покриттів за допомогою пігментів [7; 8].

Покриття на керамічній цеглі можуть бути різних видів і відрізнятись механізмом формування структури та властивостями. Умовно їх можна поділити на склоподібні (глазурі), керамічні (ангоби) та силіконорганічні на основі мономерів, полімерів і олігомерів. Силіконорганічні наносять на готову продукцію у вигляді тонкого шару [9; 10] навіть тоді, коли вони вже знаходяться у кладці [11], а також застосовують для захисту будівель історичного значення. Механізм захисної дії цих покриттів полягає у зменшенні капілярного поглинання води будівельними матеріалами, а пори і капіляри виявляються остаточно не закупореними, тому здатність будівельного матеріалу «дихати» не погіршується. Але, попри те, що такі покриття застосовують та постійно вдосконалюють, питання їх технологічності та функціональності залишаються остаточно не вирішеними – операція гідрофобізації достатньо дорога і потребує систематичного повторення [12–14].

Глазурні і ангобні покриття наносять на свіжосформований або висушений напівфабрикат цегли у вигляді шлікеру, сушать і випалюють разом із виробом [4; 15–17]. Після випалу на поверхні формується щільний міцний шар, який захищає цеглу від зовнішнього впливу вологи та агресивних середовищ. Виготовлення глазурованої кераміки супроводжується складністю

узгодження показників термічного розширення склопокриття та керамічної основи [18; 19], особливо під час підбору глазурі до грубого пористого черепка цегли [20].

Ангобована цегла має великі перспективи і з точки зору технологічності, і з точки зору комплексу експлуатаційних властивостей [5; 21; 22]. Застосування декоративно-захисних покриттів у вигляді ангобів дозволяє знизити водопоглинання зовнішнього шару виробів [23–25] та підвищити їх довговічність: щільний зовнішній шар захищає виріб від потрапляння вологи у пори матеріалу, зменшуючи її негативний вплив, а пориста внутрішня структура забезпечує високі теплоізоляційні показники цегли [26]. На відміну від силіконорганічних, ангобні покриття створюються одноразово і не потребують періодичного оновлення, а також мають широкі можливості варіювання кольору та текстури цегли.

Ангоби для керамічної цегли являють собою щільноспечені покриття на основі глинистих матеріалів. Тисячі років тому ангоби виготовляли на основі глини та використовували суто як декоративні покриття для розпису посуду [27]. Проте лише одна глина не може забезпечити міцного щільного покриття: легкоплавка червона глина має вузький інтервал спікання і схильна до спучення, а біла вогнетривка глина не спікається за температур випалу цегли [28–30]. Також ангоби застосовують в якості проміжного шару між керамічним тілом та глазур'ю у виробництві плиток [31]. У цій технології вони несуть більш декоративну функцію, а також слугують для врівноваження різниці коефіцієнтів термічного розширення пористого керамічного черепка і склоподібної глазурі.

Для забезпечення спікання керамічних або склокерамічних покриттів до їх складу вводять склобій або фрит [32; 33], які за температур 1000–1100 °C стають джерелом рідкої фази і сприяють зближенню твердих частинок, утворюючи після випалу міцний конгломерат. Також до складу ангобів вводять опіснуючі компоненти (15–40 %), які дозволяють регулювати усадочні процеси – кварцовий пісок, мармуровий пил, шамот, лужний каолін [5; 34].

Ангоби готують тонким мокрим помелом у кульовому млині [35; 36], але навіть на разі такого помелу в готовій суспензії знаходяться

зерна сировинних матеріалів різної дисперсності та щільності, що відрізняє їх за швидкістю осадження. Тому зазвичай шлікери глазурей та ангобів піддають постійному перемішуванню з метою забезпечення гомогенізації, оскільки недостатнє усереднення може призвести до їх розшарування та браку продукції [37].

Правильно підібрані параметри реологічних характеристик в'язкотекучих суспензій виконують провідну роль у багатьох технологіях, включаючи керамічну. Так, відомо, що на реологію керамічних шлікерів впливають морфологія, розмір частинок та рН середовища [38–40], наявність добавок, які приводять до згущення [41; 42], або навпаки – розрідження керамічних суспензій [43], здатність склоподібних часток до поверхневого гелеутворення [44] та гідратації [45], інші фактори.

Основними вимогами до шлікерів є висока однорідність, стійкість до розшарування, а також достатня текучість за мінімальної кількості води, оскільки збільшення вмісту останньої подовжує цикл сушіння, збільшує усадку та схильність виробів до деформації [39; 46]. Дослідженню реологічних властивостей глинистих суспензій присвячена значна кількість наукових публікацій [47–49], але у технологіях окремих видів виробів реологічні параметри керамічних шлікерів мають певні особливості.

Так, у виготовленні санітарної кераміки методом шлікерного відливання у гіпсові форми [50] оптимальними є вологість шлікерів 30–35 % і текучість 20–25 с. Ці параметри достатні для заливання шлікерів у форми і утворення міцного напівфабрикату протягом 2–3 годин за рахунок капілярного відбирання вологи порами форм. У виробництві керамічних плиток показник текучості шлікерів зазвичай не перевищує 20 с [51], що достатньо для їх транспортування в розпилюючу сушарку і отримання прес-порошків. Проте очевидно, що для керамічних покриттів (емалей, глазурей та ангобів) шлікери повинні мати нижчу в'язкість, яка забезпечить рівномірне розтікання покриттів по поверхні керамічних виробів.

Відомості стосовно розкриття шляхів регулювання реологічних характеристик керамічних покриттів вельми обмежені, особливо стосовно ангобних шлікерів для керамічної цегли. Відсутні дані про оптимальні показники гранулометричного

складу, вологості, вмісту глини та кількості електролітів, які забезпечують достатню текучість, нормальну покривну здатність та адгезійну міцність покриттів. В свою чергу, ці показники шлікерів як проміжних продуктів визначають якість готових покриттів після випалу. Тому актуальність мають дослідження, спрямовані на вивчення факторів, що впливають на реологічні властивості ангобних шлікерів, та механізмів керування ними.

Метою роботи є встановлення параметрів реолого-технологічних показників ангобних шлікерів для керамічної цегли, які забезпечать отримання ангобованого напівфабрикату з високими показниками покривної здатності та адгезійної міцності, а також відсутність дефектів, пов'язаних з узгодженістю покриття і керамічної основи.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктом дослідження обрані ангобні шлікери з різним вмістом компонентів, дисперсністю частинок, вологістю та кількістю реотану в якості електроліту-дефлокулянту, для яких досліджували вплив мінералогічного та гранулометричного складу на седиментаційну стійкість, текучість, покривну здатність та адгезійну міцність.

Склади ангобів, обраних для досліджень, наведено в табл. 1.

Ангоби у вигляді шлікерів готували шляхом сумісного мокрого помелу у фарфорових барабанах до повного проходження через сито № 0063 (8000 отворів/см²). Час помелу 300 мл суспензії становив 8 годин у барабанах об'ємом 2 л. Вологість шлікерів та вміст електроліту (реотану) змінювали в залежності від умов експерименту в межах відповідно 40–46 мас.% та 0.07–0.35 мас.% по відношенню до сухої речовини.

У дослідженнях було застосовано типову керамічну масу для виготовлення лицьової цегли на базі глинистої сировини Сурсько-Покрівського родовища (Дніпропетровська область), мас. %: глина легкоплавка червона – 40, суглинок – 50, опісняюча добавка (подрібнений бій виробів) – 10. Із даної пластинчої маси з вологістю 22 % формували дослідні зразки керамічної цегли розміром 65x35x15 мм шляхом заповнення нею металевої форми та ретельного ущільнення. Зразки сушили в умовах лабораторії за температури 20 °С протягом 5 діб. Перед

нанесенням ангобних шлікерів поверхню зразків керамічної цегли протирали вологою губкою.

Ангобні шлікери наносили на лицьові поверхні зразків методом поливу, сушили в умовах лабораторії протягом 1 доби та випалювали 24 годин з витримкою 1 година за температурі 1080 °C (оптимальної для

керамічної маси заданого складу) у лабораторній муфельній печі SNOL 30/1300 LSF01 (Литва). Швидкість нагріву ангобованих зразків в інтервалі температур 20–650 °C становила 150 °C/год, а до 1080 °C їх нагрівали зі швидкістю 180 °C/год; охолодження випалених зразків здійснювали разом із піччю.

Table 1

Research compositions of engobes, wt.%

Таблиця 1

Component name	Composition number				
	1	2	3	4	5
Refractory clay of the Druzhkiv deposit	80	50	65	60	20
Quartz sand of the Avdievsky deposit	10	10	10	20	40
Container glass (waste)	10	40	25	20	40
The ratio of clay and leans materials C:L	4:1	1:1	2:1	1.5:1	0.3:1

Гранулометричний склад сировинних сумішей визначали за допомогою приладу Malvern Panalytical EPA 2000 Mastersizer Hydro (Нідерланди).

Седиментаційну стійкість визначали шляхом фіксації часу, за який відбувалось розшарування ангобного шлікеру через осадження твердих частинок [52].

Планування досліджень та обробку даних щодо встановлення залежності текучості від основних факторів технологічного процесу здійснювали за допомогою двохфакторного експерименту [53].

Текучість визначали вимірюванням часу витікання 100 мл ангобної суспензії [51] з чаші Форда крізь отвір діаметром 4 мм після вистоювання суспензії у чаші протягом 30 с.

Міцність зчеплення ангобу та кераміки у висушеному стані визначали на зразках цегли розміром 100x60x15 мм, виготовлених і ангобованих описаним вище способом, шляхом вимірювання навантаження, за якого ангобний шар відривався від керамічної основи за допомогою адгезиметру Biuged Instruments BGD 500 (Китай) з грибок діаметром 50 мм і максимальним значенням вимірювань до 3.5 МПа.

Твердість покриттів після випалу визначали за шкалою Мооса. Стійкість до подряпин визначали на основі візуального огляду поверхні дослідних зразків керамічної цегли після спроби подрятати їх за допомогою склерометрів відомої твердості [54].

Товщину шару ангобу вимірювали за допомогою стереомікроскопу XS-6220 MICROmed (Китай) на зламі ангобованого зразка.

Мікроструктуру зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з допомогою Selmi PEM 106 I (Україна).

Результати досліджень та їх обговорення.

Вплив мінералогічного та гранулометричного складу ангобних шлікерів на їх седиментаційну стійкість

Тонкий помел багатокомпонентних систем являє собою складний фізико-механо-хімічний процес [55]. До таких систем відносяться і ангобні шлікери, в котрих вихідні складові мають різну початкову дисперсність та щільність, а також піддаються помелу з різною швидкістю та інтенсивністю. В той же час якість помелу визначає технологічність шлікерів та напівфабрикатів на всіх подальших стадіях технологічного процесу. Контроль готовності шлікерів здійснюють пропусканням їх крізь сито № 0063, що забезпечує утворення тонкої структури матеріалу [36; 50]. Проте розбіг у фракційному складі частинок, які проходять крізь це сито, може бути суттєвим, що неодмінно буде впливати на ливарні властивості та седиментаційну стійкість ангобних суспензій. Дійсно, седиментаційний аналіз дослідних шлікерів ангобів показав (рис. 1) значні відмінності у розподілі розмірів тонкодисперсних частинок за об'ємом.

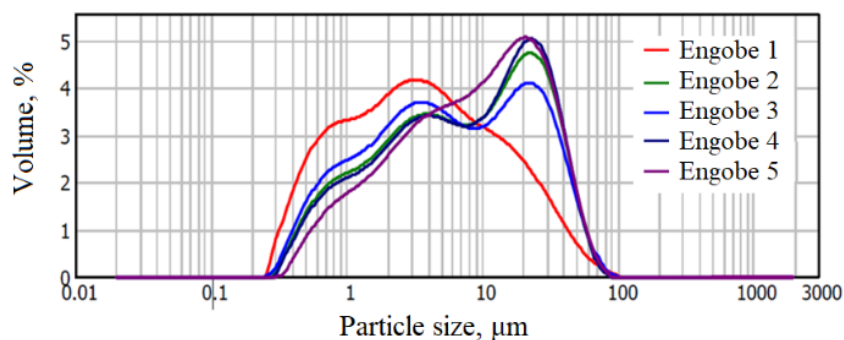


Рис. 1. Розподіл розмірів часток в дослідних ангобних шлікерах за об'ємом
Fig. 1. Distribution of particle sizes in experimental engobe suspensions by volume

На кривих, наведених на рис. 1, видно, що найбільший вміст тонкодисперсних фракцій має ангобний шлікер №1 – максимальний пік кривої розподілу припадає на інтервал 1–10 мкм. До нього близький ангобний шлікер №3, хоча він вже має два максимуми, другий з яких припадає на інтервал 10–60 мкм. Найбільш суттєво від шлікеру №1 відрізняється шлікер № 5, який містить чіткий максимум розподілу часток у проміжку 10–60 мкм.

Такі відмінності у розподілі частинок в шлікерах за однакових умов помелу пов'язані з тим, що до складу ангобів вводять різні за фізико-механічними характеристиками сировинні матеріали.

Глинисті матеріали (глини, каоліни, бентоніти) забезпечують формування основного тіла покриття, його міцність та адгезійні властивості під час нанесення, сушіння і випалу [36]. Розмір частинок глини або каоліну знаходиться у межах 1–5 мкм [56], вони м'які та легкі (насіпна щільність глини 1.8–2.0 г/см³). Вони забезпечують седиментаційну стійкість шлікеру, але за надмірної кількості можуть уповільнювати помел каменистих компонентів, пом'якшуючи удари молоткових тіл млина.

Опіснюючі матеріали у вигляді кварцового піску або шамоту в керамічних матеріалах дозволяють регулювати усадочні процеси [5; 34], хімічну стійкість та термічне розширення матеріалів [46], а склобій або фрити виступають у вигляді плавнів, забезпечуючи рідкофазне спікання і утворення щільного черепка [57]. Для кварцу характерна досить висока твердість (7 за шкалою Мооса) і щільність (2.65 г/см³), тому під час помелу розмір його частинок зменшується повільніше у порівнянні зі склобом (з твердістю 5 за шкалою Мооса).

Різна швидкість помелу сировинних матеріалів в ангобних суспензіях приводить до утворення тонкодисперсної поліфракційної композиції. Наявність в ангобному шлікері різних за дисперсністю часток сприятиме утворенню щільної упаковки покриття [58], що буде забезпечувати його високі фізико-механічні характеристики під час експлуатації виробу.

Для ангобного шлікеру №5 характерний один чіткий максимум на кривій розподілу частинок у проміжку 10–60 мкм, тобто має місце домінування у шлікері каменистих частинок. Такі частинки у стані спокою швидко осаджуються, що призводить до розшарування суспензії [46; 47]. Це наглядно видно на рис. 2а, який відображає показники седиментаційної стійкості дослідних шлікерів. Седиментаційно нестійкі суспензії викликають складнощі в транспортуванні і нанесенні їх на керамічні зразки, а схильність до розшарування проявляється під час сушіння та випалу ангобованих напівфабрикатів у вигляді тріщин, або «нальоту» (рис. 2б) на поверхні. Естетично непривабливий нальот утворюється внаслідок того, що навіть в тонкому шарі покриттів крупніші каменисті частинки осаджуються, а тонкодисперсні глинисті – залишаються на поверхні. Навіть наявність забарвлюючих компонентів (пігментів або чистих оксидів металів) не маскує дане явище – важчі частинки барвника також опиняються під більш легкими глинистими.

Встановлено, що високу седиментаційну стійкість мають ангобні шлікери №1 і 3, що зворотно пропорційно вмісту фракції менше 10 мкм у дослідних шлікерах (рис. 3 а), які можна взяти за контрольний параметр в ході проектування гранулометричного складу ангобних шлікерів і виразити залежністю у вигляді рис. 3б.

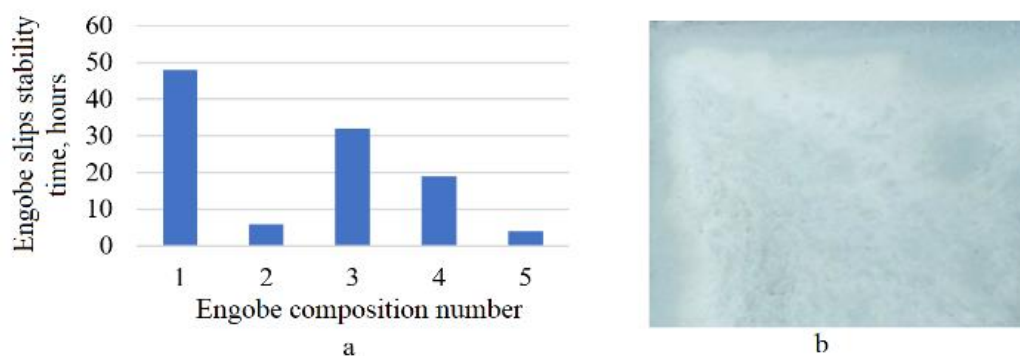


Рис. 2. Седиментаційна стійкість дослідних ангобних шлікерів: а – показники седиментаційної стійкості, б – порушення седиментаційної стійкості у вигляді виділення глинистих часток на поверхні
 Fig. 2. Sedimentation resistance of the experimental engobe suspensions: a – indicators of sedimentation resistance, b – violation of sedimentation resistance in the form of allocation of clay particles on the surface

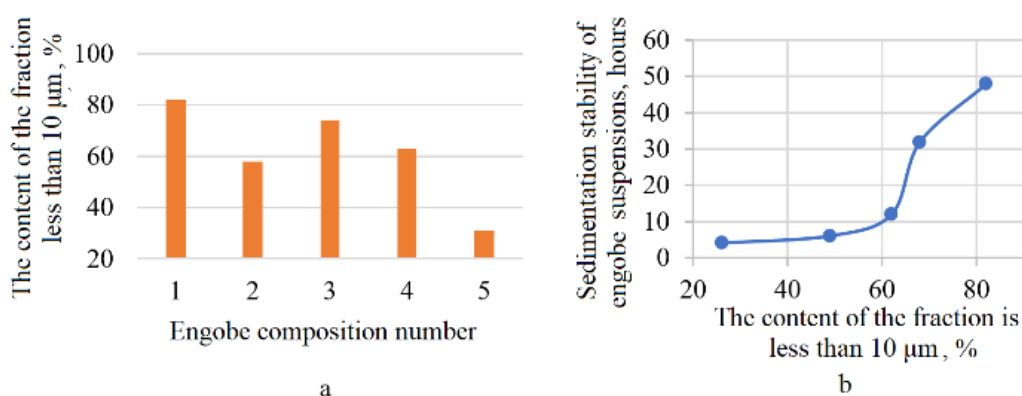


Рис. 3. Вплив кількості фракції менше 10 мкм на седиментаційну стійкість ангобних шлікерів: а – вміст фракції у дослідних ангобах, б – взаємозв'язок між дисперсністю та седиментаційною стійкістю
 Fig. 3. The effect of the amount of the fraction smaller than 10 μm on the sedimentation stability of engobe suspensions: a – the content of the fraction in experimental engobes, b – the relationship between dispersion and sedimentation resistance

Найбільшу стійкість до осадження шлікерів № 1 та № 3 можна пояснити найвищим вмістом у них глинистих компонентів (65–80 %). Така кількість глинистих частинок забезпечує достатню кількість тонкодисперсної фракції (менше 10 мкм) (рис. 3а), яка дозволяє підтримувати каменисті частинки у зваженому стані протягом 30 і більше годин (рис. 2а). Але необхідно зазначити, що ангоб №1 характеризується значною водопотребою для досягнення текучого стану саме через високий вміст глинистого матеріалу у складі [36]. Це у подальшому може призводити до підвищеної усадки і розтріскування покриття. Тому за оптимальний параметр гранулометричного складу ангобних шлікерів можна вважати вміст фракцій менше 10 мкм у межах 70 мас. %.

Вплив вмісту глини, вологості та кількості реотану у ангобних шлікерах на їх текучість

Однією з важливіших технологічних властивостей керамічних шлікерів є текучість.

У процесі нанесення на поверхню кераміки ангобних шлікерів текучість визначає їх покривну та адгезійну здатність під час формування шару заданої товщини [59]. Але, в свою чергу, текучість залежить від численних факторів самих ангобних шлікерів, головними з яких є: співвідношення глинистих та опіснюючих матеріалів у шихтовому складі, вміст води та кількість електролітів. На рис. 4 представлена графічна модель, яку отримано дослідженням залежності текучості ангобних шлікерів від зазначених факторів. Модель побудована у розрізах площин призми, в якій по осі X відкладено значення вологості, %; по осі Y – кількість реотану, %; по осі Z – співвідношення глинистих та опіснюючих компонентів. Водночас кількість води варіювали від 41 до 45 %, кількість реотану – від 0.07 до 0.35 %, а співвідношення глинистих та опіснюючих компонентів варіювали від 1 до 2.

Вода є невід'ємним компонентом керамічних шлікерів. Змінням вмісту води можна отримати задану текучість фактично для будь-якої глинистої суспензії. Але підвищений вміст води збільшує ризик

розшарування полідисперсних систем, а також призводить до збільшення усадки, що в кінцевому підсумку може призводити до деформації та розтріскування матеріалу [5; 50].

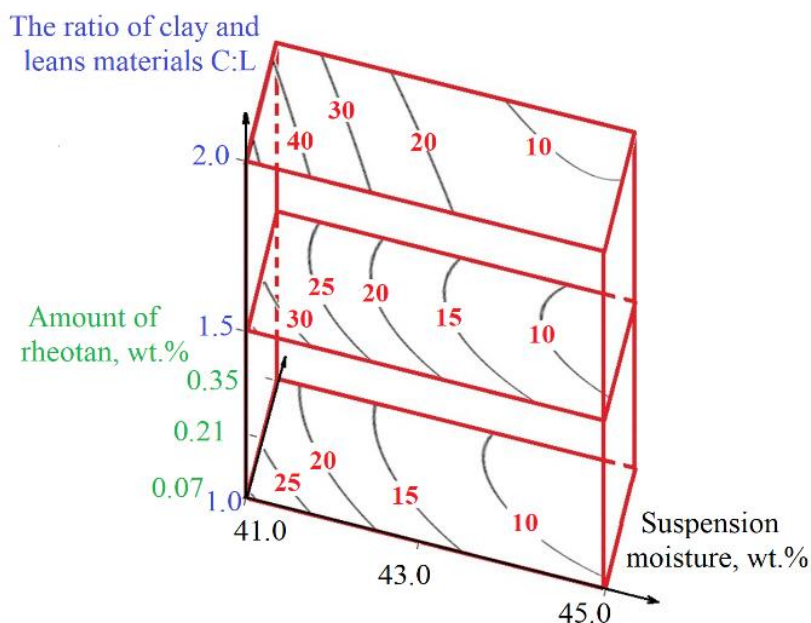


Рис. 4. Графічна модель залежності текучості глинистих шлікерів від вологості, співвідношення глинистих і опіснюючих компонентів та кількості електролітів

Fig. 4. Graphical model of the dependence of the fluidity of clay suspensions on humidity, the ratio of clay and leans components, and the amount of electrolytes

Введення електролітів дозволяє суттєво зменшити вміст води у шлікері [42; 43]. В якості електролітів використовують рідке скло, соду, триполіфосфат натрію, реотан та інші речовини. Їх дія полягає у заміщенні позитивно заряджених іонів Ca^{2+} на Na^+ , які присутні у глинах, і звільненні простору для води навколо глинистих частинок [60]. Проте шлікери є досить чутливими до дії електролітів, і їх надлишок може сприяти навпаки, загусненню суспензії.

Співвідношення глинистих та опіснюючих компонентів має суттєвий вплив не тільки на седиментаційну стійкість шлікерів, а й на їх текучість. Оскільки глинисті матеріали мають шарувату структуру і здатні добре адсорбувати воду [29; 30], то підвищення кількості глини у складі ангобу збільшує в'язкість шлікеру і потребує більшої кількості води та/або електроліту. Більш пісні шлікера розріджуються меншою кількістю електроліту та за меншої вологості.

Отже, наведена на рис. 4. модель ілюструє можливість змінювати текучість ангобних шлікерів шляхом варіювання їх складів та вологості.

Вплив текучості на покривну здатність та адгезійну міцність покриттів у сухому стані

Текучість (в'язкість) ангобного шлікеру визначає його покривну здатність та адгезію до керамічної основи. Покривна здатність полягає в утворенні на поверхні керамічного напівфабрикату рівномірно розподіленого шару покриття, яке має достатню товщину, щоб повністю покрити поверхню виробу, але в той самий час не ініціює появу мікронапруг внаслідок різниці усадок та термічного розширення покриття і керамічної маси.

Для дослідження впливу текучості на формування шару ангобного покриття на поверхні керамічного цегляного напівфабрикату, було приготовлено ангобні шлікери однакового складу (№ 3) з різною текучістю. Текучість змінювали шляхом додавання в суспензії різної кількості води. Їх наносили на поверхню сухих, попередньо очищених від засмічень та зволжених керамічних зразків. Отримані результати наведені в табл. 2, а на рис. 5 показані різні види дефектів на поверхнях зразків.

The influence of fluidity of engobe suspensions on their operational and aesthetic characteristics

Таблиця 2

Вплив текучості ангобних шлікерів на їх експлуатаційні та естетичні характеристики

The name of the characteristic	Samples number							
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
<i>Slips</i>								
Liquidity, s	60	29	22	17	14	12	8	8
<i>Engobed samples are dry</i>								
Bonding strength of engobe and brick samples, kg/cm ²	0.58	0.61	0.6	0.63	0.62	0.5	0.24	0.22
The presence of craters on the surface	+	+	+	–	–	–	–	–
The presence of cracks on the surface	++	+	–	–	–	–	–	–
<i>Engobed samples after firing at 1080 °C</i>								
The thickness of the engobe layer, μm	220– 250	200– 220	180– 200	160– 180	140– 160	120– 140	90– 120	70– 90
Hardness of the engobed surface (on the Mohs scale)	6	7	7	7.5	7.5	7	5.5	5
The presence of transparent or exposed areas of ceramic body	–	–	–	–	–	–	+	+
The presence of cracks on the surface (except those that occurred during drying)	+	+	+	–	–	–	–	–

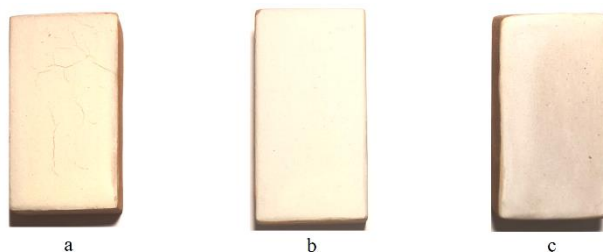


Рис. 5. Поверхні випалених зразків: а – №3-1, б – №3-4, с – №3-8

Fig. 5. Surfaces of fired samples: a – №3-1, b – №3-4, c – №3-8

Наведені дані свідчать, що зміненням показника текучості ангобного шлікеру однакового складу можна отримати суттєво відмінний технічний результат. За текучості шлікеру 22–60 с (ангоби № 3–1, 3–2 та 3–3) ангоб поливом наносять досить товстим шаром (200–250 мкм), що підвищує ризик виникнення кратерів та тріщин під час сушіння і випалу (рис. 5а). Зі зменшенням товщини шару ангобів ці дефекти практично не проявляються, але значно знижується міцність зчеплення покриття з поверхнею керамічних зразків. Це відбувається внаслідок порушення однорідності ангобного шару. Глинисті частинки, які повинні забезпечувати міцність сухого ангобу, розподіляються нерівномірно, тому показник зчеплення ангобу № 3–8 з керамічним зразком зменшується майже у 3 рази – від 0.6 кг/см² до 0.22 кг/см².

У зразків, на які було нанесено надто тонкий шар ангобу (№ 3–7 та 3–8), після випалу проявляються інші дефекти – нерівномірність покриття, розшарування, оголення поверхні, часткове оплавлення

дільниць із локальною концентрацією частинок склобою, які утворились під час нанесення покриттів. На рис. 5в добре видно, що на тій ділянці зразка, де внаслідок розшарування зосереджено більше глинистих частинок, спостерігається висока білизна покриття, а там, де було сконцентровано більше склобою – просвічується червоний черепок керамічної цегли.

Окрім того, якщо ангоб нанесений на поверхню керамічного зразка занадто тонким шаром, знижуються і його фізико-механічні характеристики. Зокрема встановлено, що ангоби № 3–4 і № 3–5 не забезпечують високої твердості поверхні, оціненої за шкалою Мооса. Шар руйнується та відколюється від поверхні кераміки або відповідний склерометр залишає на поверхні сліди від дряпання.

Отже, мінімальна текучість (в'язкість) ангобного шлікеру не визначає його якість, оскільки водночас шлікер має надмірну рухомість, погано втримується на поверхні керамічних зразків, стікає та спричиняє оголення поверхні, підкреслює мікросорсткості, а після випалу – утворює

напівпрозорий шар, який не має ні естетичної, ні захисної функції. З отриманих результатів видно, що оптимальною товщиною ангобного шару на поверхні будівельної кераміки є 140–180 мкм (ангоби № 3–3, 3–4, рис. 5б).

На рис. 6а представлено мікроструктуру ангобованого зразка керамічної цегли після випалу за 1080 °С. Добре видно, що ангоб

утворює щільну зовнішню поверхню, яка має ознаки оплавлення. В той же час, всередині ангоб має певну закриту пористість, тому зменшення товщини шару буде суттєво знижувати й міцність шару. За більшої товщині ангобного шару сильніше проявляється різниця усадок покриття та керамічної основи, що може призводити до виникнення тріщин (рис. 6б).

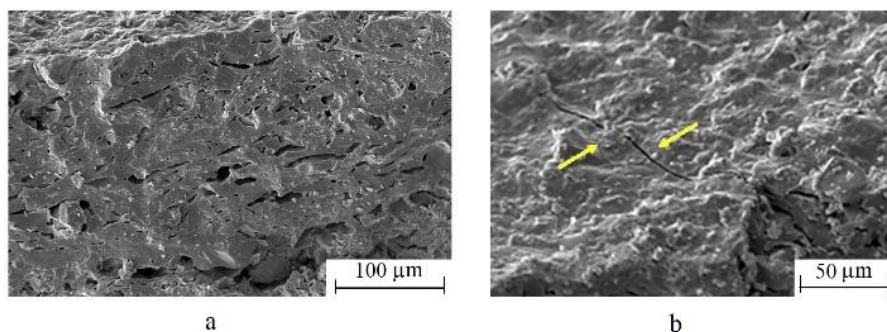


Рис. 6. Мікроструктура ангобованої цегли після випалу за 1080 °С: а – з товщиною шару 180 мкм (x300), б – з товщиною шару 250 мкм (x200)

Fig. 6. Microstructure of an engobed brick after firing at 1080 °С: а – at a layer thickness of 180 μm (x300), б – at a layer thickness of 250 μm (x200)

Отже, проаналізувавши характеристики отриманих шлікерів та їх поведінку під час нанесення на керамічні зразки методом поливу, можна зробити висновок, що оптимальні показники текучості (в'язкості) шлікерів мають становити 14–17 с

Висновки

1. Встановлено вплив мінералогічного та гранулометричного складу ангобних шлікерів на їх седиментаційну стійкість. Шлікери, що містять не менше 70 мас.% частинок розміром до 10 мкм, мають високу седиментаційну стійкість. Водночас вміст фракцій розміром 10–60 мкм може сягати до 30 мас.% без ознак розшарування суспензії.

2. Показано одночасний вплив вмісту глини, води та реотану у ангобних шлікерах на їх текучість. Для досягнення текучого стану седиментаційно стійкого ангобу із вмістом 65 мас.% глини за співвідношення глинистого та опіснюючого компонентів 2 : 1 вологість

шлікеру становить 43–43.5 %, а кількість реотану – 0.21 %.

3. Визначено вплив текучості на покривну здатність та міцність зчеплення ангобів зі зразками цегли. За текучості ангобного шлікеру оптимального складу 14–17 с на зразках цегли отримано покриття товщиною 140–180 мкм. Така товщина є найбільш раціональною з точки зору відсутності дефектів та забезпечення високого адгезійного зчеплення (0.62–0.63 кг/см²) ангобу та керамічної основи у сухому стані. Це дуже важливо, оскільки ангобований напівфабрикат має високу технологічність і може витримати подальші технологічні операції до кінцевої стадії – виходу готової продукції.

4. Отримані результати розкривають алгоритм комплексних досліджень шлікерних властивостей покриттів для будівельної кераміки і можуть бути застосовані під час розробки ангобів та глазурей у виробництві керамічної цегли.

References

- [1] Cai, J., Lv, N., Jia, X., Zhang, R., Xu, G., Cai, L., Tian, Q. (2021). Properties of permeable ceramic brick prepared with felsite tailing. *Journal of Building Engineering*, 44, 103426. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103426>
- [2] Khomenko, O. S., Sribniak, N. M., Hretsay, S. O., Teliushchenko I. F., Ivchenko, V. D., Dushyn, V. V. (2019). Development of a complex burnable additive for manufacture of porous building ceramics with high strength. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 3, 166–175. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-166-175>
- [3] El-Didamony, H., El-Fadaly, E., Amer, A. A., Abazeed, I. H. (2020). [Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes]. *Boletín de la Sociedad*

- Española de Cerámica y Vidrio*, 59(1), 31–43. (In Spanish) <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2019.06.004>
- [4] da Silva Dassoler, T., de Sousa Cordeiro, E., Hotza, D., De Noni Junior, A. (2023). Photocatalytic activity of ceramic tiles coated with titania supported on kaolinite. *Open Ceramics*, 13, 100331 <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100331>
- [5] Khomenko, O., Datsenko, B., Sribniak, N., Nahorny, M., Tsyhanenko, L. (2019) Development of engobe coatings based on alkaline kaolins. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(6-102), 49–56. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.188126>
- [6] Janus, M., Zając, K. (2019) Self-cleaning efficiency of nanoparticles applied on facade bricks. *Nanotechnology in Eco-efficient Construction. Materials, Processes and Applications. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, 591–618. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102641-0.00024-4>
- [7] Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2018). Blue-green ceramic pigments in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CoO–Cr₂O₃ based on granulated blast-furnace slag. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6, 120–124. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-120-124>
- [8] Zaichuk, A. V., Belyi, Y. I. (2013). Improvement of the compositions and properties of gray ceramic pigments. *Glass and Ceramics*, 70(5-6), 229–233.
- [9] Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P. (2015) Increased water repellence of ceramic buildings by hydrophobisation using high concentration of organic solvents. *Energy and Buildings*, 103, 249–260 <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.06.048>
- [10] Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P., Suchorab, Z. (2016). Effect of hydrophobisation on durability related properties of ceramic brick. *Construction and Building Materials*, 111, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.078>
- [11] Soulios, V., de Place Hansen, E. J., Feng, C. Janssen, H. (2020). Hygric behavior of hydrophobized brick and mortar samples. *Building and Environment*, 176, 106843. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106843>
- [12] Tarannum, N., Pooja, Km., Khan, R. (2020) Preparation and applications of hydrophobic multicomponent based redispersible polymer powder: A review. *Construction and Building Materials*, 247, 118579 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118579>
- [13] Li, T., Fan, Y., Wang, K., Song, S., Liu, X., Bu, N., Li, R., Zhen, Q., Bashir, S. (2021). Methyl-modified silica hybrid fluorinated Paraloid B-72 as hydrophobic coatings for the conservation of ancient bricks. *Construction and Building Materials*, 299, 123906. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123906>
- [14] Esposito Corcione, C., Striani, R., Frigione, M. (2014.) Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings for porous stones. *Progress in Organic Coatings*, 77, 4, 803–812. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.008>
- [15] Jaramillo Nieves, L. J., Nastri, S., Lot, A. V., Melchades, F. G., Marsola, G. A., Flauzino, I. S., Innocentini, M. D. M., Boschi, A. O. (2022) Influence of engobe and glaze layers on the evolution of porosity and permeability of single-fired porcelain tiles. *Applied Clay Science*, 228, 106635 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106635>
- [16] Dal Bó, M., Bernardin, A. M., Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.088>
- [17] Bao, Z., Wang, S., Miao, L., Xu, Y., Cheng, Z., Wang, X. (2024). Preparation, properties and formation mechanism of transparent anorthite-based glass-ceramic glaze with high hardness. *Ceramics International*, 50(14), 26182–26192 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.359>
- [18] Hosseiny, A. H. M., Najafi, A., Khalaj, G. (2024). Investigation of CaO/MgO on the formation of Anorthite, Diopside, Wollastonite and Gehlenite phases in the fabrication of fast firing ceramic tiles. *Construction and Building Materials*, 394, 132022 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132022>
- [19] Peterson, M., Bernardin A. M., Kuhnen N. C., Riella H. G. (2007). Evaluation of the steger method in the determination of ceramic-glaze joining. *Materials Science and Engineering: A*, 466(1–2), 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.046>
- [20] Khomenko, O., Sribniak, N., Dushyn, V., Shushkevych, V. (2018). Analysis of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/6(94), 16–25. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140571>
- [21] Nestertsov, A. I. (2004). Underglaze engobe for ceramic facing tiles. *Glass Ceram*, 61, 413–414. <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0015-3>
- [22] Samoilenko, N., Shchukina, L., Baranova, A. (2019). Development of engobe composition with the use of pharmaceutical glass waste for glazed ceramic granite. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/10(100), 6–12. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175922>
- [23] Tarhan, M., Tarhan, B. (2020). Development of waterproof engobe layer for ceramic wall tiles. *J Therm Anal Calorim*, 140, 555–565. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08893-3>
- [24] Nandi, V. S., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K., Oliveira, A. P. N. (2015). The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.091>
- [25] Muge, T., Baran, T. (2020). Development of waterproof engobe layer for ceramic wall tiles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(2), 555–565. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08893-3>
- [26] Kiziničević, O., Gencel, O., Kiziničević, V., Sutcu, M., Skamat, J. (2023). Recycling of dolomite powder in clay bricks: Effects on characteristics and gas release. *Construction and Building Materials*, 404, 133217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133217>
- [27] Izzo, F., Ciotola, A., Guarino, V., Verde, M., De Bonis, A., Germinario, C., Capaldi, C., Morra, V. (2023). Focusing on red and black engobes in Roman pottery from Cumae (southern Italy): Pompeian Red Ware and Graue Platten ceramic productions. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 47, 103778. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103778>
- [28] Sánchez-Soto, P. J., Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D. (2023). Sintering behaviour of a clay containing pyrophyllite, sericite and kaolinite as ceramic raw materials: Looking for the optimum firing conditions Sinterización de una arcilla que contiene pirofilita, sericita y caolinita como materia prima cerámica: buscando las condiciones óptimas de cocción.

- Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 62(1), 26–39.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2021.09.001>
- [29] Barreto I. A. R., Lima da Costa M. (2018). Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay. *Applied Clay Science*, 152, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.003>
- [30] Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Garzón, E., Sánchez-Soto, P. J. (2023). Influence of firing temperature on the ceramic properties of illite-chlorite-calcitic clays. *Ceramics International*, 49(14), B, 24541–24557.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.077>
- [31] Nieves, L. J. J., Nastro, S., Lot, A. V. (2022). Influence of engobe and glaze layers on the evolution of porosity and permeability of single-fired porcelain tiles. *Applied Clay Science*, 228, 106635.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106635>
- [32] Gol, F., Yilmaz, A., Kacar, E., Simsek, S., Saritas, Z. G., Ture, C., Arslan, M., Bekmezci, M., Burhan, H., Sen, F. (2021). Reuse of glass waste in the manufacture of ceramic tableware glazes. *Ceramics International*, 47(15), 21061–21068.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.108>
- [33] Kalirajan, M., Ranjeeth, R., Vinothan, R., Vidyavathy, S. M., Srinivasan, N.R. (2016). Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze. *Ceramics International*, 42(16), 18724–18731.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.011>
- [34] Khomenko, O.S., Datsenko, B.M., Fomenko, G.V. (2023). [Study of clay raw materials for clinker brick production]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 135–146. (in Ukrainian)
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-135-146>
- [35] Samoilenko, N., Shchukina, L. (2019). Development of engobe composition with the use of pharmaceutical glass waste for glazed ceramic granite. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/10(100), 6–12.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175922>
- [36] Khomenko, O., Tsyhanenko, L., Tsyhanenko, H., Borodai, A., Borodai, D., Borodai, S. (2023). Designing engobe coatings for ceramic bricks. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6), 77–87.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.279918>
- [37] Surovtcev, A. B., Polyviyani, A. M., Tokarev, V. S., D'yachenko, M. P., Shevchuk, O. M., Tokarev, S. V. (2018). The effect of surface modification of particulate kcl filler on rheological behaviour of its paste-like composites. *Journal of Chemistry and Technologies*, 26(1).
<https://doi.org/10.15421/08172601>
- [38] Farmani, Z., Dijkstra, J. A. (2024). Rate dependence in adhesive particle–particle contacts affect ceramic suspension bulk flow behavior. *Powder Technology*, 434, 119353.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119353>
- [39] Bao, Z., Huan, D., Yu, H., Wang, Y., Chang, Q. (2024). A model for predicting the stability of ceramic suspensions. *Ceramics International*, 50(1, B), 1990–1999.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.305>
- [40] Allard, J., Burgers, S., González, M. C. R., Zhu, Y., De Feyter, S., Koos, E. (2022). Effects of particle roughness on the rheology and structure of capillary suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 648, 129224.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129224>
- [41] Gürgen, S., Li, W., Kuşhan, M. C. (2016). The rheology of shear thickening fluids with various ceramic particle additives. *Materials & Design*, 104, 312–319.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.055>
- [42] Lin, L., Wu, H., Huang, Z., Wu, S. (2022). Effect of monomers with different functionalities on stability, rheology, and curing behavior of ceramic suspensions. *Materials Chemistry and Physics*, 275, 125243.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125243>
- [43] Izak, P., Oglaza, L., Mozgawa, W., Mastalska-Popławska, J., Stempkowska, A. (2018). Influence of the type of aqueous sodium silicate on the stabilization and rheology of kaolin clay suspensions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 196, 155–159.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.02.022>
- [44] Esfahani, H. B., Yekta, B. E., Marghussian, V.K. (2012). Rheology and gelation behavior of gel-cast cordierite-based glass suspensions. *Ceramics International*, 38(2), 1175–1179.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.046>
- [45] Zhang, X., Du, H., Gong, X., Hu, X., Zhang, D. (2014). The importance of surface hydration and particle shape on the rheological property of silica-based suspensions. *Ceramics International*, 40(4), 5473–5480.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.135>
- [46] Khomenko, E. S., Karasik, E. V., Goleus, V. I. (2017). Impact of kaolin addition on properties of quartz ceramics. *Functional Materials*, 24(4), 593–598.
<https://doi.org/10.15407/fm24.04.593>
- [47] Leiva, W., Ayala, L., Robles, P., Nieto, S., Castellón, C., Herrera, N., Jeldres, R. (2024). Sodium acid pyrophosphate as a rheological modifier of clay-based tailings in saline water. *Applied Clay Science*, 253, 107352 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107352>
- [48] Evcin, A. (2011). Investigation the Effects of Different Deflocculants on the Viscosity of Slips. *Scientific Research and Essays*, 6(11), 2302–2305.
<http://www.academicjournals.org/SRE>
- [49] Dikmen, S., Mucur, T., Arsoy, Z., Ersoy, B. (2020). The Relationship between the Flow Properties of Clay Slurry Samples and the Properties of Ceramic Green/Sintered Products. *European Journal of Science and Technology*, 20, 233–247. <https://doi.org/10.31590/ejosat.752832>
- [50] Li, J., Liang, J., Wang, F., Wang, L. (2015). Effect of sepiolite fibers addition on sintering behavior of sanitary bodies. *Applied Clay Science*, 105–106, 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.017>
- [51] Soares, L., Dal-Bó, A. G., Bernardin, A. M. (2021) Use of enameling wastewater in the wet milling process for ‘monoporosa’ tile composition. *Cleaner Engineering and Technology*, 5, 100338.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100338>
- [52] Willenbacher, N., Georgieva, K. (2013). Rheology of disperse systems. *Product design and engineering: Formulation of gels and pastes*, 7–49.
<https://doi.org/10.1002/9783527654741.ch1>
- [53] Krishnaiah, K., Shahabudeen, P. (2012). *Applied design of experiments and taguchi methods*. PHI Learning.
- [54] Kim, H., Kim, T. Measurement of hardness on traditional ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9–10), 1437–1445. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00457-5)
- [55] Houivet, D., Bernard, J. (2021). Powder Mixing and Grinding Processes for Ceramics. *Encyclopedia of*

- Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 1, 112–135.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00109-0>
- [56] Delaqua, G. C. G., Vernilli, Jr. F., Teixeira, S. R., Colorado, H. A. L., Monteiro, S. N., Vieira, C. M. F. (2023). Influence of glass particle size on the physico-mechanical properties of red ceramic. *Journal of Materials Research and Technology*, 26, 6942–6954.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.040>
- [57] Tan, X., Liu, F., Hu, L., Reed, A. H., Furukawa, Y., Zhang, G. (2017). Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. *Applied Clay Science*, 135, 313–324.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.012>
- [58] Essam, A., Mostafa, S. A., Khan, M., Tahwia, A. M. (2023). Modified particle packing approach for optimizing waste marble powder as a cement substitute in high-performance concrete. *Construction and Building Materials*, 409, 133845.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133845>
- [59] Kočí, J., Maděra, J., Jerman, M., Černý, R. (2015). Computational assessment of thermal performance of contemporary ceramic blocks with complex internal geometry in building envelopes. *Energy and Buildings*, 99, 61–66.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.04.017>
- [60] Castellini, E., Berthold, C., Malferrari, D., Bernini, F. (2013) Sodium hexametaphosphate interaction with 2:1 clay minerals illite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 83–84, 162–170.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.031>