

Я. О. ПОКРОЄВА, О. В. САВВОВА, О. І. ФЕСЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ПРОЗОРИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПРОТЕКТОРНИХ ПОКРИТТЯХ ДЛЯ КЕРАМОГРАНІТУ

Встановлено перспективність розробки та впровадження керамограніту вітчизняними виробниками із застосуванням природної сировини надр України з потреб сировинного та паливно-енергетичного комплексу в умовах воєнних дій. Визначено необхідність створення нових видів керамограніту з урахуванням нових підходів, щодо використання альтернативної сировини та сучасних технологічних принципів створення наноструктурованих скломатеріалів. Сформульовано мету та завдання роботи, які визначають необхідність дослідження структури та фазового складу керамограніту в умовах швидкісної термічної обробки. Сформульовано гіпотезу щодо одержання прозорих зносостійких протекторних покриттів на основі висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит, яка полягає у можливості формування зміненої оптично прозорої ситалізованої структури скла при швидкісному режимі термообробки та протіканні поверхневої кристалізації для забезпечення зносостійкої структури 4 ступеня. Досліджено процеси фазоутворення, які протікають при термічній обробці фрити – основи та протекторного покриття для керамограніту й визначено пріоритетну роль метастабільного фазового розділення скла при формуванні ситалізованої структури. Встановлено, що формування зародків кристалізації шляхом метастабільного фазового розділення дозволяють сформувати ситалізовану структуру протекторного покриття для керамограніту з вмістом кристалічних фаз анортиту з розміром менше довжини хвилі у видимій частині спектру та α -корунду в приповерхневих шарах глазури, що одночасно забезпечує оптичну прозорість та зносостійкість розробленого покриття. Розроблені та впроваджені на виробництві в умовах ПрАТ «ХПЗ» прозорі склокристалічні покриття з високими експлуатаційними властивостями у дозволять суттєво підвищити конкурентоздатність вітчизняної керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Ключові слова: склокристалічні покриття, керамограніт, фазоутворення, анортит, корунд, зносостійкість, прозорість.

Y. O. POKROIEVA, O. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO

RESEARCH OF PHASE FORMATION IN TRANSPARENT GLASS-CERAMIC PROTECTIVE COATINGS FOR CERAMOGRAHITE

The perspective of the development and introduction of porcelain stoneware by domestic producers using natural raw materials from the subsoil of Ukraine for the needs of the raw material and fuel-energy complex in the conditions of military operations has been established. The need to create new types of ceramic granite was determined, taking into account new approaches, regarding the use of alternative raw materials and modern technological principles of creating nanostructured glass materials. The purpose and tasks of the work are formulated, which determine the need to study the structure and phase composition of porcelain stoneware under the conditions of high-speed heat treatment. A hypothesis has been formulated regarding the production of transparent wear-resistant protective coatings based on high-calcium alkaline aluminosilicate frits, which consists in the possibility of forming a strengthened optically transparent sitalized glass structure with a high-speed heat treatment mode and the flow of surface crystallization to ensure a wear-resistant structure of the 4th degree. The processes of phase formation that take place during the heat treatment of the base frit and the protective coating for porcelain stoneware have been studied and the priority role of the metastable phase separation of glass in the formation of the sitalized structure has been determined. It was established that the formation of crystallization nuclei by means of metastable phase separation allows for the formation of a sitalized structure of the protective coating for ceramic granite with the content of crystalline phases of anorthite with a size smaller than the wavelength in the visible part of the spectrum and α -corundum in the near-surface layers of the glaze, which simultaneously ensures optical transparency and wear resistance of the developed coating. Transparent glass-ceramic coatings with high operational properties, developed and implemented in the production conditions of PrJSC «KhPZ», will significantly increase the competitiveness of domestic ceramic tiles and contribute to the stabilization of the market in the conditions of sustainable development of the state.

Keywords: glass-ceramic coatings, porcelain stoneware, phase formation, anorthite, corundum, wear resistance, transparency.

Вступ. Керамогранітна плитка є широко затребуваним архітектурно-будівельним матеріалом, який має високу міцність, морозостійкість, а також має високу довговічність та характеризується низькою пористістю [1]. Відповідно до ISO 10545-3, її водопоглинання повинно бути менше 0,5%.

На світовому ринку матеріалів та виробів Італія та Іспанія, відомі своєю високоякісною керамічною та порцеляновою плиткою зі складним дизайном, продовжують залишатися основними лідерами у світовій індустрії плитки. Проте, саме Китай є найбільшим у світі експортером плитки, зважаючи та тривалу історію та виробництво керамічної плитки та потужний науковий потенціал [2].

Літературний огляд. Керамогранітна плитка відрізняється від інших класів наступними ознаками: складом сировини, який забезпечує більшу стабільність до температурних деформацій; дрібніший розподіл частинок за розміром після помелу (середній розмір 5–10 мкм та 3–6 % часток розміром понад 45 мкм);

вищий тиск пресування (35–45 МПа); більш висока температура (1180–1220 °C) та час (40–60 хв) випалу.

Незважаючи на те, що вищезазначені вимоги є загальними параметрами виробництва керамограніту, конкретні технологічні параметри виробництва керамограніту не завжди однакові. Щоб забезпечити досягнення водопоглинання нижче 0,5 %, можна застосовувати різні набори параметрів процесу та типу операцій. Це означає, що є потенційна можливість покращити продуктивність продукту та процесу з точки зору стабільності параметрів та продуктивності процесу виробництва, якості та вартості продукції й передбачити впровадження заходів із ресурсо- та енергозбереження [3].

Кінцева мікроструктура керамограніту складається зі склоподібної матриці (55–65 %) із закритими порами (4–6 %), диспергованих кристалічних частинок, таких як кварц, циркон або нерозплавлений польовий шпат, і закристалізованої фази, наприклад муліт [1].

Керамограніт на основі муліту домінує на ринку, а керамограніт на основі анортиту є найбільш перспективним кандидатом для заміни високотемпературного муліту. Незважаючи на те, що керамограніт на основі анортиту успішно використовується для багатьох видів кераміки включаючи порцелянову плитку [1], його використання в процесі промислового одержання керамограніту суттєво обмежене.

На противагу цьому анортитові склокристалічні матеріали успішно використовуються в багатьох галузях науки та техніки завдяки високим механічним, термічним і електричними властивостям, дешевизні сировинних матеріалів і широкому розповсюдженню їх у природі [4]. Враховуючи відносно низьку енергоємність технологічних процесів при синтезі кальційалюмосилікатних ситалів, їх впровадження в скляній та будівельній галузях, електроенергетиці й машинобудуванні, дозволить забезпечити енерго- та ресурсозбереження.

При синтезі анортитвмісних склокерамічних матеріалів будівельного призначення використовується багато видів промислових відходів – лужні шлаки з високим вмістом оксиду кальцію (43–50 %), золи горючих сланців, а також відходи гірських порід, зокрема базальтової породи. Значний потенціал використання базальту при виробництві глазурей проявляється у підвищенні їх твердості до 6,5 ГПа, що перевищує стандартне значення глазури на ринку, за рахунок вмісту мінералів граніту ($ZnAl_2O_4$) й коезиту (SiO_2) [5]. Застосування як відходів при виробництві керамічної плитки роликів печей дозволяє забезпечити синтез анортиту у структурі матеріалів та суттєво підвищити експлуатаційні властивості [6].

Зважаючи на зростаючі вимоги, щодо підвищення зносостійкості керамогранітної плитки, яка використовується в місцях з високою прохідністю, необхідною є розробка протекторних покриттів з 4 ступенем зносостійкості із застосуванням вітчизняної комплексної сировини. Рішенням цієї проблеми є створення нового типу зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для керамогранітної плитки [7], у тому числі із застосуванням відходів [8]. Особливо важливе значення можливість застосування альтернативної сировини має в умовах ведення воєнних дій, у зв'язку з порушенням логістики попередніх каналів постачання сировини та потребами паливно-енергетичного комплексу.

Широко відомі розробки прозорої склокераміки як нового покоління адаптованих оптичних матеріалів із широким спектром застосувань від оптики до фотоніки [9]: інфрачервоні (ІЧ) вікна/куполи, оболонки ламп, оптоелектричні компоненти/пристрої, композитна броня та екрани для смартфонів, їх можна використовувати як основні матеріали для твердотільних лазерів [10].

Оптична прозорість є однією з найважливіших властивостей прозорої кераміки. Щоб досягти

прозорості, кераміка повинна мати високосиметричні кристалічні структури, зокрема кубічної структури. Крім того, оптична прозорість кераміки визначається її чистотою і щільністю. Виробництво кераміки високого ступеня чистоти вимагає вихідних матеріалів із малою кількістю домішок, а виробництво кераміки високої щільності вимагає застосування складних технологій спікання, чіткого дотримання оптимальних режимів виробництва, спеціалізованого обладнання та техніки [11]. Крім того, керамограніт з 4-м ступенем зносостійкості, який застосовується у громадських місцях, повинен характеризуватися високими трибологічними властивостями, зокрема зносостійкістю, і необхідними твердістю та тріщиностійкістю.

Проте, конкурентоздатність керамічної продукції архітектурно-будівельного призначення визначається не тільки її високими експлуатаційними характеристиками, а й ринковою вартістю. Тому застосування вихідних матеріалів високої чистоти є необґрунтованим, а виробництво високоцінних склокристалічних матеріалів потребує додаткових стадій термічної обробки та застосування вартісних каталізаторів кристалізації, які значно підвищують вартості матеріалів [12].

Рішенням цієї проблеми є розробка прозорих анортитових склокристалічних протекторних покриттів для керамограніту із застосуванням вітчизняної сировини.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження процесів фазоутворення при формуванні структури прозорих анортитових склокристалічних протекторних покриттів для керамограніту.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- визначення вимог до прозорих протекторних покриттів;
- обґрунтування вибору складів глазурей;
- дослідження структури та фазового складу фрит та глазурей.

Варку фрит здійснюється в умовах ПрАТ «ХПЗ» в плавильних печах безперервної дії модель ВКТ 112 з нерухомим подом і модель TLT 112 з подом фірми «Sacmi» виробництва Італії, що гойдається. Завантажені в піч матеріали під впливом температури в окислювальному середовищі поступово набувають вигляду розплаву, який на виході з печі під впливом напору води перетворюється на гранульований матеріал (фриту).

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E), градієнтно-термічний аналіз (градієнтна піч). Мікроструктуру стекол досліджували з використанням РЭММА-2000.

Диференціально-скануючу колориметрію зразків проводили на суміщеному ДСК-ТГА термоаналізаторі TA Instruments SDT Q 600 в інтервалі температур від

25 до 1200 °C у корундових тиглях при швидкості нагрівання 10 °C/хв.

Для одержання шовкового протекторного покриття з маркуванням П-1 було обрано наступний склад глазурі, мас. %: суміш висококальцієвих натрійалюмосилікатних фрит (маркування М9) – 55–58; глина Андріївська «Пріма» – 5–7; нефелін ZPN 05093MS – 29–32; доломіт – 5–6; цинкові білила – 1–3; триполіфосфат натрію – 0,1–0,15; КМЦ CARBOCEL ST/25-PT – 0,10–0,25; натрію хлорид – 0,10–0,25; розрівнювач ZLD 04978 LM – 0,01–0,05.

Попереднє дослідження впливу часу помелу на технологічні властивості глазурних шлікерів дозволило визначити оптимальне його значення для одержання необхідних властивостей шлікеру, а саме: залишок на ситі № 0045 – 0,5–0,7 %; щільність – 1,69–1,70 г/см³ та текучість 30–40 с.

Результати експерименту та їх обговорення.

Як основу для одержання зносостійкого протекторного покриття для керамічної плитки було обрано дві фрити, які було синтезовано на основі системи $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--BaO--ZnO--CeO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ із загальним вмістом компонентів (мас. %): SiO_2 – 51,4–51,9, Al_2O_3 – 19,1–20,6, K_2O – 4,7–5,2, Na_2O – 4,2–4,6, CaO – 12,4–12,9, ZnO – 3,0–3,5, BaO – 0,70–0,95, B_2O_3 – 0,20–0,70 та CeO_2 – 0,05–0,10.

Вибір висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит, які модифіковано оксидами цинку, барію, бору та церію, базувався на їх здатності до:

- направленої об'ємної кристалізації за механізмом фазового розділення;
- формування оптично прозорих кристалів з $n = 1,58$ та розміром менше 0,4 мкм у кількості не більше 50 об. %;
- направленої поверхневої кристалізації кристалічних фаз з показником твердості за Моосом 7,5–9,0 одиниць.

Одержання біоцидних протекторних покриттів на основі висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит є можливим завдяки спрямованому структуро-та фазаутворенню при виконанні таких умов:

- формування зміцненої оптично прозорої ситалізованої структури скла при швидкісному режимі термообробки;
- поверхнева кристалізація для формування зносостійкої структури шорсткістю ($R_a = 2\text{--}3$ мкм).

Введення модифікуючих оксидів цинку, барію, бору та церію пояснюється необхідністю зниження температури нуклеації для формування наноструктурованої структури на початкових етапах термічної обробки. Важливий вплив на розмір кристалів аортиту і прозорість склокерамічних глазурей та розділення фаз під час термічної обробки в має співвідношення $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [13].

За результатами ДСК-ТГА (рис. 1) встановлено, що інтервал розм'якшення скла фрити М9 (рис. 1, а) має інтервал 900–1100 °C та є ширшим, аніж для покриття П8 (рис. 1, б) з температурою розм'якшення

1000 °C, яке додатково вміщує туготопкі компоненти. Інтенсивна кристалізація при 1100 °C П-1, яка пов'язана з додатковим вмістом каталізаторів кристалізації, позначається на протіканні поверхневої кристалізації для покриття П-1 вже при 1150 °C (рис. 2) та закінчується повним формуванням структури покриття вже при 1200 °C.

Наявність опалесцентної структури фрити М9 при 1000 °C (рис. 2) вказує на можливе протікання фазового розділення та має значний вклад у формуванні структури покриття П8. Саме модифікація покриття П-1 оксидами цинку, барію, бору та церію дозволяє змістити інтервал зародкоутворення в область нижчих температур та створити умови для формування високоміцної прозорої ситалізованої структури. Інтенсивний ріст зародків в області температури розм'якшення дозволить при підвищенні температури сформувати значну кількість тонкодисперсних кристалів та обмежити їх ріст, що є основною умовою забезпечення прозорості покриття та його міцності.


















Т, °C	Маркування	
	М-9	П-1
900		
950		
1000		
1050		
1100		
1150		
1200		

Рисунок 2 – Градієнтно-термічний аналіз матеріалів

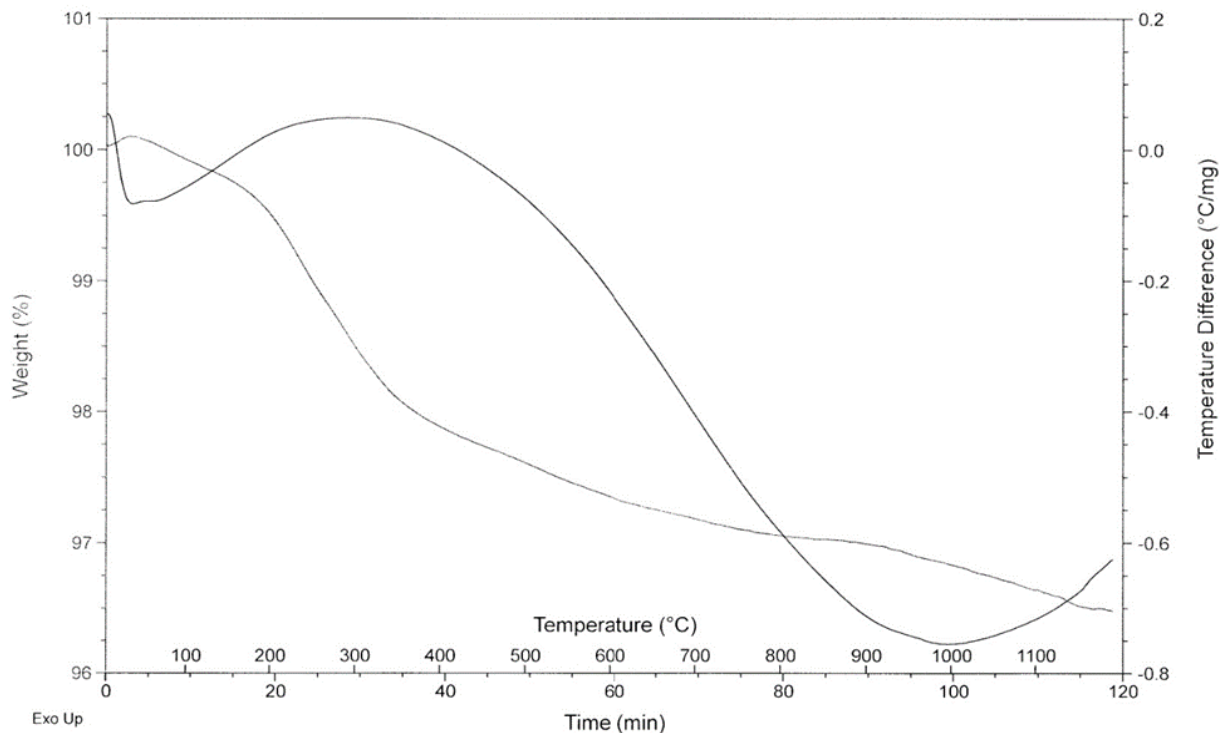
 – прозоре,  – опалесцентне,
 – поверхнева кристалізація

Підтвердження цьому є наявність неоднорідностей у вигляді лусок (рис. 3, а I), при температурі 1000 °C та їх скупчення у кристали й подальший ріст при температурі 1200 °C (рис. 3, а II). При термічній обробці поблизу температури розм'якшення при температурі 1000 °C спостерігається ріст областей зародкоутворення, що є характерним проявом метастабільної ліквідації як фазового переходу. Вирівнюванням структури покриття П-1, яке після обробки у розчині плавикової кислоти проявляється згладжуванням крапель, свідчить про завершення процесу фазового розділення з подальшим процесом упорядкування структури. Це пов'язано з утворенням гетерофазних флуктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [15].

Sample: фрита М9
 Size: 4.6190 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...ХПИ\фрита М 9.001
 Run Date: 19-Apr-2024 09:54
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

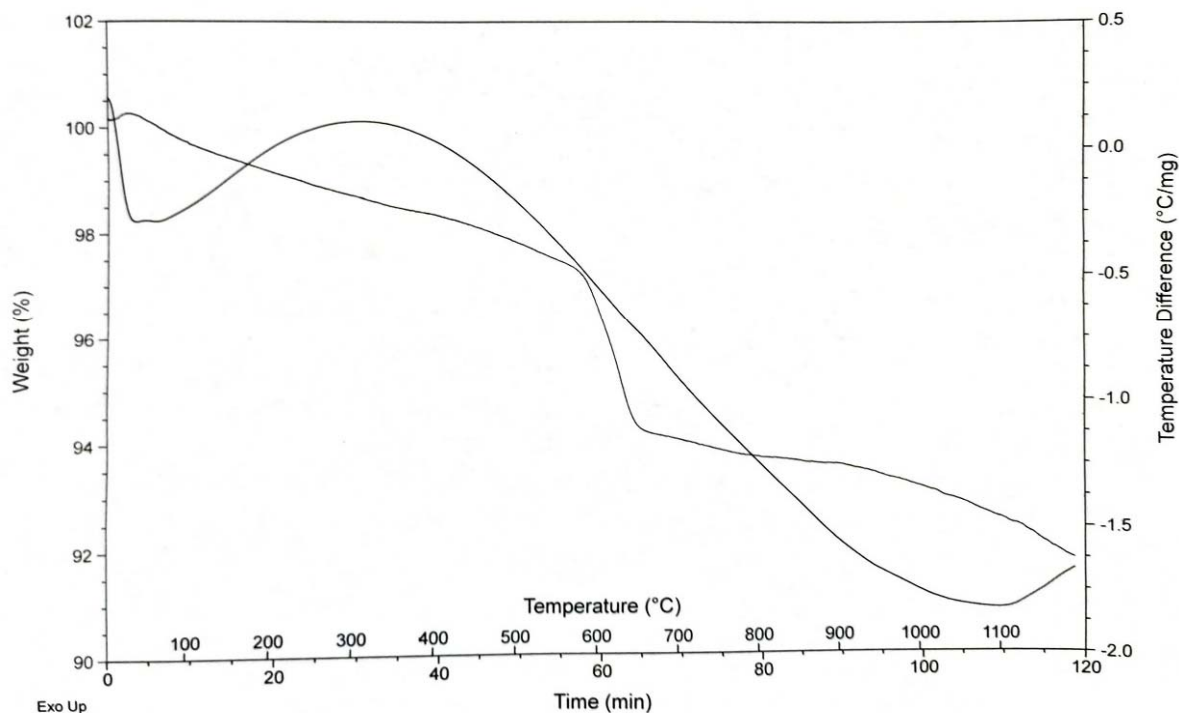


a

Sample: глазурь П-1
 Size: 1.5310 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...ХПИ\глазурь П-1.001
 Run Date: 01-May-2024 09:20
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



б

Рисунок 1 – Диференціально-скануюча колориметрія розробленої фрити та покриття:
 а – М9, б – П-1

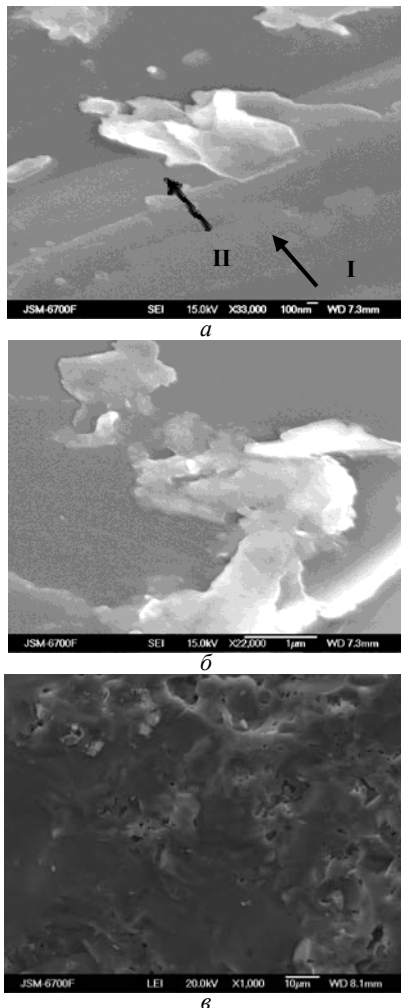


Рисунок 3 – Структура дослідних скломатеріалів

Структура склокристалічного покриття П-1 після термічної обробки представляє собою склофазу у якій рівномірно розподілені таблетчасті (лускаті) кристали триклинного анортиту та корунду розміром менше 0,4 мкм, які орієнтовані в одному напрямку (рис. 3, б). Формування такої дисипативної структури дозволяє забезпечити одночасно високі трибологічні властивості покриття та його оптичну прозорість.

Наявність на поверхні склокерамічного покриття кристалічної фази α -корунду забезпечує 4 ступінь зносостійкості розробленого покриття (EN ISO 10545-7). Разом з цим, забезпечення показника шорсткості $R_a \approx 2$ мкм покриття протектора та визначає опір ковзанню (ISO 10545-17 CEN/TS 16165:2012). Наявність тонкодисперсної структури покриття дозволяє забезпечити прозорість структури покриття у видимій частині спектру з коефіцієнтом пропускання світла близько 60 % [14].

Висновки. З урахуванням сформуваної гіпотези було обгрунтовано вибір системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO-ZnO-MgO-CeO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ та модифікуючих компонентів та розроблено фрит для отримання зносостійкого прозорого протекторного покриття для керамограніту.

Досліджено особливості формування структури фрити та встановлено, що формування зародків

кристалізації шляхом метастабільного фазового розділення дозволяють сформувати ситалізовану структуру протекторного покриття для керамограніту з вмістом кристалічних фаз анортиту з розміром менше довжини хвилі у видимій частині спектру та α -корунду в приповерхневих шарах глазури, що одночасно забезпечує оптичну прозорість та зносостійкості розробленого покриття.

Впроваджений у виробництво на вітчизняному виробництві ПрАТ «ХПЗ» розроблений керамограніт з високою конкурентоспроможністю дозволяє підвищити конкурентоздатність керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Список літератури

1. Li K., Cordeiro E.d.S., De Noni A. Jr. Comparison between Mullite-Based and Anorthite-Based Porcelain Tiles: A Review. *Eng.* 2023. Vol. 4, No. 3. P. 2153–2166. <https://doi.org/10.3390/eng4030123>
2. Wang Y., Zhou Y., Yang Z., Cui J. A technological combination of lead-glaze and calcium-glaze recently found in China: Scientific comparative analysis of glazed ceramics from Shangyu, Zhejiang Province. *PLoS One.* 2019. Vol. 14, No. 7. e0219608. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219608>
3. De Noni Junior A., Canever S. B., Henrique P., Da Silva R.R. Microstructure-oriented porcelain stoneware tile composition design. *Ceramics International.* 2022. № No. 14. P. 24558-24565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.067>
4. Саввова О. В., Бабіч О. В., Фесенко О. І., Топачий В. Л., Христич О. В. Розробка високоміцної анортитової склокераміки. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019. No. 6. P. 190–196. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-190-196>
5. Sundari K. N., Subari S., Birawidha D. C., Prasetya H., Mudra I. W., Hendronursito Y. The high-hardness ceramic glazes based on basalt from Bali Province for ceramic body coatings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 2024. Vol. 60, No. 3. 190121. <https://doi.org/10.37190/ppmp/190121>
6. Oytac Z. E., Tarhan M., Yay B. Investigation of the effects of kiln roller waste addition on porcelain tile matte-opaque glazes. *J Therm Anal Calorim.* 2024. Vol. 149. P. 2137–2146. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12825-7>
7. Саввова О. В., Покросова Я. О., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Христич О. В., Дайнека В. В. Розробка захисного зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для керамогранітної плитки. *Проблеми надзвичайних ситуацій.* 2022. № 1(35). С. 198–208. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-15>
8. Savvova O., Pokroieva Y., Luhovoi I., Pylypenko O., Smyrnova Yu. Using of wastes from the enrichment of quartz-feldspar raw materials in the porcelain stoneware production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2024. Vol. 1376. 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1376/1/012025>
9. Wang S., Li X., Wang C., Bai M., Zhou X., Zhang X., Wang Y. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society.* 2022. No. 3. P. 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036>
10. Savvova O. V., Tur O. H., Fesenko O. I., Babich O. V., Smyrnova Yu. O., Hordiichuk V. M. Study of the phase formation of transparent magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi*

tehnologii. 2024. No. 3. P. 155–164. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-154-3-155-164>

11. Liu X., Zhou J., Zhou S., Yue Yu., Qiu J. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals. *Progress in Materials Science*, 2018. Vol. 97. P. 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>

12. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О., Пилипенко О. І., Покроєва Я. О., Тур О. Г. *Структура склокерамічних матеріалів*. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 152 с.

13. Pokroeva Ya., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. *Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems*, Vol. 808. Springer: Cham., 2023. P. 391–402 https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_35

14. Tunali A. Y., Selli N. T. Effect of B₂O₃/SiO₂ Ratio on Transparency of Anorthite Based Glass-Ceramic Glazes. *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 125. P. 511–512. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.125.511>

15. Mohan Kumar G. *Nanotechnology: Nanomaterials and Nanodevices*. New Delhi: Narosa Publishing House Pvt. Ltd., 2016. 248 p.

References (transliterated)

1. Li K., Cordeiro E.d.S., De Noni A. Jr. Comparison between Mullite-Based and Anorthite-Based Porcelain Tiles: A Review. *Eng. 2023*, Vol. 4, No. 3. pp. 2153–2166. <https://doi.org/10.3390/eng4030123>

2. Wang Y., Zhou Y., Yang Z., Cui J. A technological combination of lead-glaze and calcium-glaze recently found in China: Scientific comparative analysis of glazed ceramics from Shangyu, Zhejiang Province. *PLoS One*. 2019, Vol. 14, No. 7, e0219608. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219608>

3. De Noni Junior A., Canever S.B., Henrique P., Da Silva R.R. Microstructure-oriented porcelain stoneware tile composition design. *Ceramics International*. 2022, № 14, pp. 24558–24565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.067>

4. Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I., Topachyi V.L., Khrystych O.V. Rozrobka vysokomitsnoi anortytovoi sklokeramiky [Development of high strength anorthite glass ceramics]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019, No. 6, pp. 190–196. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-190-196>

5. Sundari K.N., Subari S., Birawidha D.C., Prasetia H., Mudra I.W., Hendronursito Y. The high-hardness ceramic glazes based on basalt from Bali Province for ceramic body coatings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2024, Vol. 60, No. 3, 190121. <https://doi.org/10.37190/ppmp/190121>

6. Oytac Z.E., Tarhan M., Yay B. Investigation of the effects of kiln roller waste addition on porcelain tile matte-opaque glazes. *J Therm Anal Calorim*. 2024, Vol. 149. pp. 2137–2146. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12825-7>

7. Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I., Topachyi V.L., Khrystych O.V. Rozrobka vysokomitsnoi anortytovoi sklokeramiky [Development of protective wear resistant transparent glass-ceramic coating for porcelain tiles]. *Problems of Emergency Situation*, 2022, No. 1(35), pp. 198–208. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-15>

8. Savvova O., Pokroeva Ya., Luhovoi I., Pylypenko O., Smyrnova Yu. Using of wastes from the enrichment of quartz-feldspar raw materials in the porcelain stoneware production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2024, Vol. 1376, 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1376/1/012025>

9. Wang S., Li X., Wang C., Bai M., Zhou X., Zhang X., Wang Y. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, No. 3, P. 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036>

10. Savvova O.V., Tur O.H., Fesenko O.I., Babich O.V., Smyrnova Yu.O., Hordiichuk V.M. Study of the phase formation of transparent magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 3. pp. 155–164. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-154-3-155-164>

11. Liu X., Zhou J., Zhou S., Yue Yu., Qiu J. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals. *Progress in Materials Science*, 2018, Vol. 97, pp. 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>

12. Savvova O.V., Voronov H.K., Fesenko O.I., Smyrnova Yu.O., Pylypenko O.I., Pokroeva Ya.O., Tur O.H. *Struktura sklokeramichnykh materialiv* [The structure of glass-ceramic materials]. Kharkiv, O.M. Beketova NUUE in Kharkiv, 2023. 152 p.

13. Pokroeva Ya., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. *Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems*, Vol. 808. Springer: Cham., 2023. pp. 391–402 https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_35

14. Tunali A.Y., Selli N.T. Effect of B₂O₃/SiO₂ Ratio on Transparency of Anorthite Based Glass-Ceramic Glazes. *Acta Physica Polonica A*. 2014, Vol. 125, pp. 511–512. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.125.511>

15. Mohan Kumar G. *Nanotechnology: Nanomaterials and Nanodevices*. New Delhi: Narosa Publishing House Pvt. Ltd., 2016. 248 p. .

Відомості про авторів / About the Authors

Покроєва Яна Олександрівна (Pokroeva Yana) – аспірантка кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6664-2274>, e-mail: yana.pokroeva@kname.edu.ua

Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0112-7436>, e-mail: savvova_oksana@ukr.net

Фесенко Олексій Ігорович (Fesenko Oleksii) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3888-9493>, e-mail: fisdets@gmail.com