

УДК 666.7

*Я.І. Кольцова***ВПЛИВ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА ВЛАСТИВОСТІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

В роботі наведено результати досліджень, спрямованих на одержання кольорових глазурних покриттів на основі недефіцитної природної сировини. Покриття, що вміщували бій віконного скла та місцеві легкоплавкі глинисті матеріали, наносили на керамічну плитку утильного випалу та на цегляні зразки. Для забарвлення покриттів використовували розчини наступних солей:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  в кількості, що відповідає вмісту 0,5–3 мас.ч. оксиду. Було досліджено вплив виду аніонів солей на колірні та якісні властивості покриттів. Встановлено, що для одержання насиченого синього кольору можна використовувати сульфат та хлорид кобальту (1,5 мас.ч. в перерахунку на оксид); кремового кольору – хлорид заліза(III) (1,5–2 мас.ч.); світло-зеленого – сульфат та нітрат хрому (1,5 мас. ч); світло-блакитного – сульфат та хлорид міді (1,5–2 мас.ч.). Визначено, що з підвищенням концентрації солей блиск покриттів збільшується.

**Ключові слова:** керамічна плитка, покриття, глазур, розчин солі, температурно-часовий режим випалу.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-132-5-24-29**Вступ**

Глазурні покриття для кераміки мають не тільки сприяти захисту керамічного черепку від забруднень, потрапляння та розвитку мікрофлори, підвищенню його міцності, але й створювати гарний декоративний ефект завдяки різній колірній гаммі. Для забарвлення глазурних покриттів загальновідомим є використання пігментів, оксидів або солей [1–3].

В сучасній технології для одержання кольорових глазурних покриттів використовують різноманітні пігменти, які синтезують при високих температурах з використанням спеціального обладнання. Це значно підвищує енергетичні та матеріальні витрати на виробництво і здорожує кінцеву продукцію. До того ж керамічні пігменти чутливі до зміни базових складів глазурей, а нерівномірний розподіл часток пігменту в шлікері призводить до нестабільної якості покриттів.

Професором Білим Я.І. зі співробітниками проводились дослідження, спрямовані на розробку забарвлених глазурних покриттів шляхом введення водорозчинних солей на помел сирової глазурі з подальшим старінням глазурної су-

спензії для протікання адсорбційно-іонообмінних процесів. Випал таких покриттів здійснювався за температури 1200°C.

Забарвлення водними розчинами солей свого часу було поширеним при декоруванні кераміки розписом завдяки більш насиченим кольорам. Розчинність у воді залежить від типу солі. Чим вище розчинність і відповідно вище концентрація солі в розчині, тим більш насичений колір можна одержати. Під час випалу сіль розкладається, залишаючи фарбуючий кольоровий оксид. Тому кінцевий колір солі визначається видом утворюючого металу. Вважається [4], що тип солі має менше значення. Найкраще використовувати нітрати: по-перше, вони краще розчиняються у воді, утворюючи висококонцентровані розчини, тобто з нітратів виходять найбільш насичені кольори; по-друге, розкладання нітратів відбувається вже при низьких температурах, до моменту сплаву з глазур'ю не залишається нічого стороннього. Сульфати мають меншу розчинність в воді, розкладаються значно пізніше, що іноді позначається на кольорі в появі сірих відтінків, які є малопомітними. Хлориди так само розкладаються при більш ви-

соких, ніж нітрати, температурах, але зазвичай не впливають на колір.

Метою даної роботи було одержання порівняно недорогих глазурних покриттів широкої колірної гами, що вміщують відходи виробництв у вигляді бою скла, з можливістю їх забарвлення розчинами різних солей. Забарвлення в даному випадку буде відбуватись за рахунок взаємодії глазурного шару з шаром забарвлюючої речовини у вигляді солі під впливом температури. Використання склобою дозволить знизити температуру випалу таких покриттів до 1000°C. Крім того, за мету було обрано дослідження впливу аніону солей металів на оптико-колірні характеристики покриттів. Глазурні покриття при цьому планувалось наносити на різні види кераміки, а саме: на цеглу та на плитки.

#### **Методи дослідження, результати та обговорення**

За основу був обраний раніше розроблений склад глазурі, яка містила 71,5 мас.% бою листового скла та 38,5 мас.% глинистих матеріалів (вогнетривка глина ПЛГ-С Полозького родовища Запорізької області, червоно-бура глина та суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області). Розрахунковий хімічний склад дослідного покриття, мас. %: SiO<sub>2</sub> 73,25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,82; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,08; TiO<sub>2</sub> 0,11; CaO 3,20; MgO 6,35; Na<sub>2</sub>O 10,26; K<sub>2</sub>O 0,93.

Для забарвлення покриттів використовували водорозчинні солі CoCl<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, характеристика яких наведена в табл. 1 [5]. З метою порівняння впливу аніону солей на якість покриттів використовувались сульфати, нітрати та хлориди кожного утворюючого металу.

Кінцеве забарвлення глазурних покриттів

багато в чому залежать від їх складу, температури випалу та методу нанесення. Існує два методи нанесення солей: на черепок і на невипалену глазур. При цьому, при нанесенні на утильний черепок розчин активно всмоктується всередину черепку, залишаючи тільки слабкий колір на поверхні. Нанесення на поверхню глазурі надає насиченого кольору, але часто призводить до «кипіння». Нами було обрано спосіб нанесення на глазурне покриття.

Для приготування глазурних суспензій попередньо подрібнені сировинні матеріали змішували та здійснювали сумісний мокрий помел сировинної суміші у кульовому млині до залишку часток на контрольному ситі № 0063 не більше 0,03%. Після старіння протягом доби дослідні суспензії наносили на висушені зразки-плиточки та на утильні плитки ПрАТ «Інтеркерама» методом поливу. Зразки-плиточки формували пластичним способом з маси, що містила 70% суглинку та 30% червоно-бурої глини Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області (таке співвідношення використовується для отримання керамічної цегли). На вкриті глазурною суспензією зразки після сушіння за допомогою пульверизатора розпилювали розчин солі, знову підсушували та випалювали у муфельній електричній печі за температур 950°C (для цегляних зразків) і 1000°C (для зразків плитки). Дослідні солі розчиняли у дистильованій воді в кількості, що відповідала вмісту оксиду.

Для дослідних покриттів за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 та компаратору кольору КЦ-3 визначали оптико-колірні характеристики: коефіцієнт дзеркального відбиття (блиск, %), колірний тон (довжина хвилі, нм) та чистоту кольору (%), а також здійснювали їх візуальну оцінку. Результати визначення опти-

Таблиця 1

#### **Характеристика дослідних солей**

Назва солі	Формула	Температура плавлення, °C	Характеристика
Хлорид заліза(III)	FeCl <sub>3</sub>	309	Розчинність у воді 92 г/100 мл
Сульфат заліза(II) (залізний купорос)	FeSO <sub>4</sub>	400	Розчинність у воді 25,6 г/100 мл
Хлорид кобальту(II)	CoCl <sub>2</sub>	206	Розчинність у воді 52,9 г/100 мл
Сульфат кобальту(II)	CoSO <sub>4</sub>	250	Добре розчинна у воді
Нітрат кобальту(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	105	Розчинність у воді 83,9 г/100 мл
Хлорид міді(II)	CuCl <sub>2</sub>	498	Розчинність у воді 75,7 г/100мл
Сульфат міді(II) (мідний купорос)	CuSO <sub>4</sub>	250	Розчинність у воді 31,6 г/100 мл
Нітрат міді(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	255	Розчинність у воді 124,7 г/100 мл
Хлорид хрому(III)	CrCl <sub>3</sub>	183	Розчинність у воді 58,5 г/100 мл
Сульфат хрому(III)	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	210	Розчинність у воді 45,5 г/100 мл
Нітрат хрому(III)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	37	Добре розчинний у воді

ко-колірних характеристик дослідних покриттів на цегляних зразках після випалу за температурою 950°C наведені в табл. 2.

Як видно з отриманих даних, при введенні солей в перерахунку на 0,5 мас.ч. оксиду вид аніону на блиск та довжину хвилі зразків практично не впливає. Чистоту ж кольору дослідних покриттів знижують добавки нітратів та сульфатів, а підвищують хлориди. Однак у випадку з солями міді найменшу чистоту кольору мають зразки з вмістом хлориду, що може пояснюватися низькою якістю покриття та наявністю дефектів. Взагалі, слід зазначити, що більшість

отриманих покриттів мала не рівномірний, не насичений колір. Тому в подальшому кількість солей була збільшена до 1,5 мас.ч. вмісту оксиду. Глазурні суспензії наносили як на цегляні зразки, так і на плитку. Характеристики отриманих покриттів наведені в табл. 3 та 4.

Аналіз отриманих даних на цегляних зразках (табл. 3) показав, що зі збільшенням концентрації солей загалом підвищився блиск покриттів, що пов'язано з їх флюсуючою дією, а колір покриттів став більш насиченим. За значеннями довжини хвилі дослідні покриття знаходяться в синьо-зеленій – для солей кобальту

Таблиця 2

**Результати визначення оптико-колірних характеристик покриттів з вмістом солі (0,5 мас.ч. оксиду) на цегляних зразках**

Назва солі	Координати колірності		Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	Блиск, %	Візуальна характеристика
	x	y				
CoSO <sub>4</sub>	0,4497	0,3957	555	3	1	Нерівномірний плямистий синій колір, без дефектів
CoCl <sub>2</sub>	0,4594	0,3994	560	5	1	Нерівномірний плямистий синій колір, без дефектів
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4543	0,3945	556	3	1	Нерівномірний фіолетово-синій колір, без дефектів
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,4732	0,4141	589	19	2	Рівномірний зелений колір, без дефектів
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4707	0,4143	591	25	2	Зелений відтінок, крапкові включення
CrCl <sub>3</sub>	0,4685	0,4226	587	29	2	Салатовий колір, нерівномірне покриття, без дефектів
CuSO <sub>4</sub>	0,4719	0,4107	591	17	2	Світло-сірий колір, цек
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4594	0,4154	584	15	2	Нерівномірний блакитний, майже невидимий колір, без дефектів
CuCl <sub>2</sub>	0,4620	0,4140	587	11	2	Світло-сірий колір, тріщина на покритті, наколи
FeCl <sub>3</sub>	0,4866	0,4132	592	27	3	Світло-сірий колір, без дефектів
FeSO <sub>4</sub>	0,4767	0,4098	595	19	3	Нерівномірний світло-помаранчевий колір

Таблиця 3

**Результати визначення оптико-колірних характеристик покриттів з вмістом солі (1,5 мас.ч. оксиду) на цегляних зразках**

Назва солі	Координати колірності		Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	Блиск, %	Візуальна характеристика
	x	y				
CoCl <sub>2</sub>	0,4152	0,3788	483	5	6	Темно-блакитний колір, рівномірний, матовий
CoSO <sub>4</sub>	0,3970	0,3800	484	7	6	Темно-блакитний колір, рівномірний, відшарування
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4123	0,3826	482	4	7	Темно-блакитний колір, насичений, рівномірний, пухир
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4154	0,4232	503	11	3	Нерівномірний світло-блакитний колір, відшарування
CuCl <sub>2</sub>	0,4278	0,4292	517	9	4	Рівномірний світло-блакитний колір, наколи
CuSO <sub>4</sub>	0,4242	0,4294	512	10	3	Рівномірний світло-блакитний колір
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4478	0,4353	579	20	8	Рівномірний світло-зелений колір, без дефектів
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,4488	0,4312	570	19	7	Рівномірний світло-зелений колір, без дефектів
CrCl <sub>3</sub>	0,4457	0,4467	572	31	4	Насичений світло-зелений колір, спучування
FeSO <sub>4</sub>	0,4612	0,4190	583	15	8	Рівномірний, насичений світло-кремовий колір, без дефектів
FeCl <sub>3</sub>	0,4579	0,4270	579	22	8	Рівномірний, насичений кремовий колір, накол
Без солі	0,4618	0,4168	587	15	7	Колір слонової кістки, тріщина на покритті

(482–484 нм), зеленій – для солей міді (503–517 нм), жовтій – для солей хрому (570–579 нм) та заліза (579–583 нм) ділянках спектру. В той час як при меншій концентрації (табл. 2) майже всі зразки відносились до жовто-помаранчевої зони спектра, як і вихідний зразок ( $\lambda=587$  нм).

Як видно з табл. 4, покриття на плитці, в порівнянні з цегляними зразками, є якісними та не мають дефектів. За значеннями ж довжини хвилі спостерігається аналогічна тенденція: покриття знаходяться в синьо-зеленій – для солей кобальту (484–489 нм), зеленій – для солей міді (506–518 нм), жовтій – для солей хрому (567–581 нм) та заліза (583–584 нм) ділянках спектра. Слід відмітити, що зразки з вмістом хлоридів мають більш високі показники чистоти кольору. Загалом солі хрому відрізняються найбільшою чистотою кольору 15–41%, особливо його хлорид.

Проаналізувавши забарвлення дослідних

зразків було вирішено розширити інтервал концентрацій солей для плитки, крім солей кобальту, до 3 мас. ч. в перерахунку на оксид та визначити вплив їх аніонів на властивості покриттів. Так як солі кобальту надавали насиченого кольору покриттям (табл. 4), то не було доцільним підвищувати їх вміст, тому були здійснені дослідження зі зменшенням їх концентрації до 1 мас.ч в перерахунку на оксид. Характеристики отриманих покриттів наведено в табл. 5, 6.

Отримані дані (табл. 5) свідчать про недоцільність зниження концентрації солей кобальту, так як дослідні покриття мали не рівномірний колір.

При введенні солей в перерахунку на 2 мас.ч оксиду (табл. 6) покриття з вмістом солей хрому мали дефекти у вигляді крапкових включень та спучення. Введення ж солей міді та заліза не викликало появи дефектів. Слід зазначити, що колір всіх покриттів став більш насиченим.

Таблиця 4

**Результати визначення оптико-колірних характеристик покриттів з вмістом солей (1,5 мас ч. оксиду) на плитці**

Назва солі	Координати колірності		Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	Блиск, %	Візуальна характеристика
	x	y				
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4063	0,3836	484	6	6	Насичений рівномірний блакитний колір, без дефектів
CoCl <sub>2</sub>	0,3980	0,3793	489	18	7	Насичений рівномірний блакитний колір, без дефектів
CoSO <sub>4</sub>	0,3998	0,3952	488	9	7	Насичений рівномірний блакитний колір, без дефектів
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4330	0,4272	510	10	5	Нерівномірний світло-блакитний колір, без дефектів
CuSO <sub>4</sub>	0,4230	0,4325	518	11	5	Рівномірний світло-блакитний колір, без дефектів
CuCl <sub>2</sub>	0,4172	0,4284	506	11	4	Рівномірний світло-блакитний колір, без дефектів
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4497	0,4361	567	19	10	Рівномірний світло-зелений колір, без дефектів
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,4503	0,4299	571	15	10	Рівномірний світло-зелений колір, без дефектів
CrCl <sub>3</sub>	0,4696	0,4398	581	41	4	Світло-зелений колір, без дефектів
FeSO <sub>4</sub>	0,4602	0,4206	583	19	8	Світло-кремовий колір, без дефектів
FeCl <sub>3</sub>	0,4638	0,4218	584	25	10	Рівномірний кремовий колір, без дефектів
Без солі	0,4576	0,4192	580	15	9	Колір слонової кістки, рівномірний, насичений, без дефектів

Таблиця 5

**Результати визначення оптико-колірних характеристик покриттів з вмістом солей кобальту (в перерахунку на 1 мас. ч оксиду) на плитці**

Назва солі	Координати колірності		Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	Блиск, %	Візуальна характеристика
	x	y				
CoSO <sub>4</sub>	0,4213	0,3790	480	11	2	Рівномірний синій колір, крапкові включення, без дефектів
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,4284	0,3900	476	2	3	Нерівномірний світло-синій колір, крапкові включення
CoCl <sub>2</sub>	0,4258	0,3880	482	3	3	Нерівномірний світло-синій колір, крапкові включення

Таблиця 6

**Результати визначення оптико-колірних характеристик покриттів з вмістом солей  
(в перерахунку на 2 мас.ч оксиду) на плитці**

Назва солі	Координати колірності		Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	Блиск, %	Візуальна характеристика
	x	y				
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4615	0,4251	581	22	9	Рівномірний світло-зелений колір, крапкові включення
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,4593	0,4266	575	28	5	Рівномірний світло-зелений колір, крапкові включення
CrCl <sub>3</sub>	0,4551	0,4314	574	25	4	Рівномірний зелений колір, случення
CuSO <sub>4</sub>	0,4306	0,4195	509	8	2	Рівномірний світло-блакитний колір, без дефектів
CuCl <sub>2</sub>	0,4340	0,4194	508	6	2	Світло-блакитний колір, без дефектів
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,3715	0,4263	498	21	2	Нерівномірний світло-блакитний колір з візерунком, без дефектів
FeCl <sub>3</sub>	0,4779	0,4123	591	29	11	Насичений світло-коричневий колір, без дефектів
FeSO <sub>4</sub>	0,4720	0,4118	590	18	8	Нерівномірний темно-сірий колір, без дефектів

Подальше підвищення вмісту солей до 2,5 та 3 мас.ч в перерахунку на оксид призводило до появи точкових включень майже на всіх покриттях, тому не є доцільним.

#### **Висновки**

В роботі встановлено закономірності забарвлення покриттів із вмістом бою скла розчинами різних типів солей та їх вплив на оптико-колірні характеристики таких матеріалів.

Встановлена оптимальна кількість добавок солей для отримання покриттів певного кольору:

— насиченого синього кольору — сульфат та хлорид кобальту в кількості 1,5 мас.ч. в перерахунку на оксид;

— кременового кольору — FeCl<sub>3</sub> в кількості 1,5–2 мас. ч. в перерахунку на оксид;

— світло-зеленого — сульфат та нітрат хрому в кількості 1,5 мас.ч. в перерахунку на оксид;

— світло-блакитного — сульфат та хлорид міді в кількості 1,5–2 мас.ч. в перерахунку на оксид.

Встановлено, що на якість та оптико-колірні характеристики покриттів не має суттєвого впливу вид аніона. Тобто не можливо рекомендувати якийсь один з аніонів для всіх типів солей, що використовуються для забарвлення. Хоча для зразків із вмістом 1,5 мас.ч. дослідних солей введення хлоридів забезпечує більш високі показники чистоти кольору, незалежно від виду катіону. Визначено, що з підвищенням

концентрації солей блиск покриттів збільшується.

Таким чином, проведеними дослідженнями показана можливість одержання матових покриттів різного кольору на основі склобою з використанням якості барвників різних типів солей металів та визначено особливості їх забарвлення. Одержані без використання дефіцитної сировини та із зниженням енерговитрат глазурні покриття можна рекомендувати для керамічної плитки та цегли, що в умовах економічної кризи підвищить конкурентоспроможність виробів.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Клевакин В.А., Дерябин В.А., Клевакина Е.В. Особенности окрашивания глазури для строительной керамики оксидами кобальта // Стекло и керамика. — 2009. — № 6. — С.26-27.
2. Масленникова Г.Н. Пигменты шпинельного типа // Стекло и керамика. — 2001. — № 6. — С.23-27.
3. Zaychuk A., Iovleva J. The study of ceramic pigments of spinel type with the use of slag of aluminothermal production of ferrotitanium / Chem. Chem. Technol. — 2013. — Vol.7. — No. 2. — P.217-225.
4. Мотиль Р. Художні особливості декору української димленої кераміки // Народознавчі зошити. — 1999. — № 2. — С.212-223.
5. Haynes W.M. CRC Handbook of chemistry and physics, 95th Edition. — CRC Press, 2014. — 2666 p.

Надійшла до редакції 23.04.2020

**THE INFLUENCE OF SALT ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GLASS CERAMIC COATINGS***Y.I. Koltsova*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

e-mail: kolyariv@ukr.net

The paper presents the results of the studies aimed at preparing colored glaze coatings based on non-deficient natural raw materials. Coatings that contained glass cullet and local low-melting clay materials were deposited on ceramic tiles of bisque burning and brick samples. To color the coatings, the solutions of the following salts were used:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{FeCl}_3$  in the amount that corresponds to a content of 0.5–3 mass fractions in terms of the oxide weight. The effect of the nature of salt anions on the color and qualitative characteristics of the coatings was investigated. It was found that cobalt sulfate and chloride can be used (1.5 parts by weight in terms of the oxide content) to obtain a saturated blue color. Iron (III) chloride (1.5–2 parts by weight), chromium (III) sulfate or nitrate (1.5 parts by weight) and copper (II) sulfate or chloride (1.5–2 parts by weight) yielded cream, light green and light blue colors, respectively. It was observed that an increase in salt concentration resulted in an increase in the gloss of coatings.

**Keywords:** ceramic tiles; coatings; glaze; salt solution; temperature-time burning mode.

**REFERENCES**

1. Klevakin V.A., Deryabin V.A., Klevakina E.V. Particularities of tinting glazes, using cobalt oxides, for building ceramic. *Glass and Ceramics*, 2009, vol. 66, pp. 221–222.
2. Maslennikova G.N. Pigments of the spinel type. *Glass and Ceramics*, 2001, vol. 58, pp. 216–220.
3. Zaychuk A., Iovleva J. The study of ceramic pigments of spinel type with the use of slag of aluminothermal production of ferrotitanium. *Chemistry & Chemical Technology*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 217–225.
4. Motyl' R. Khudozhni osoblyvosti dekoru ukrayins'koyi dymlenoyi keramiky [Artistic features of design of Ukrainian smoky ceramics]. *Narodoznavchi Zoshyty*, 1999, no. 2, pp. 212–223. (in Ukrainian).
5. Haynes W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*, 95th Edition. CRC Press, 2014. 2666 p.