



# ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИКИ, СТЕКЛА И ИСКУССТВЕННЫХ КАМЕННЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ



# ЗАЩИТНО- ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИКИ, СТЕКЛА И ИСКУССТВЕННЫХ КАМЕННЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Издание третье, стереотипное*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2020

УДК 69  
ББК 38.3я73

**З 40**      Защитно-декоративные покрытия для керамики, стекла и искусственных каменных безобжиговых материалов : учебное пособие для ВО / Ю. А. Щепочкина, В. С. Лесовик, В. М. Воронцов [и др.]. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 100 с. : ил. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-5607-9**

В учебном пособии даются общие понятия стекловидных покрытий, приводится краткий исторический обзор и современные представления о них. Излагается технология нанесения покрытий с помощью плазменного напыления. Авторы приводят классификацию стекловидных покрытий, основные требования, предъявляемые к глазурям для обжиговых и безобжиговых материалов. Отдельно рассматриваются вопросы глазурования керамики, декорирования стекла и отделки стекловидными покрытиями искусственных каменных безобжиговых материалов. Характеризуются дефекты глазурования и способы их предотвращения. Рассматриваются также способы металлизации и нанесения декоративных полимерных покрытий на поверхности строительных материалов и изделий.

Издание предназначено для бакалавров вузов, обучающихся по направлениям «Строительство», «Химическая технология» и «Технология художественной обработки материалов».

УДК 69  
ББК 38.3я73

**Коллектив авторов:**

Юлия Алексеевна Щепочкина, Валерий Станиславович Лесовик, Виктор Михайлович Воронцов, Василий Степанович Бессмертный, Надежда Ивановна Бондаренко, Эдуард Дмитриевич Подлозный.

**Рецензенты:**

*Д. В. ОРЕШКИН* — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой строительных материалов Национального исследовательского московского государственного строительного университета; *Ю. В. ПУХАРЕНКО* — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии строительных материалов и метрологии Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2020  
© Коллектив авторов, 2020  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 5  |
| 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ.....   | 7  |
| 1.1. Исторический обзор и современные представления<br>о стекловидных покрытиях.....  | 8  |
| 1.2. Использование плазменного нагрева в технологии<br>неметаллических тугоплавких силикатных материалов.....                         | 12 |
| Вопросы для самопроверки.....   | 14 |
| 2. СТЕКЛОВИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....   | 14 |
| 2.1. Классификация стекловидных покрытий.....   | 14 |
| 2.2. Основные требования, предъявляемые к глазурям.....   | 17 |
| 2.3. Стекловидные покрытия, полученные путем<br>оплавления поверхности бетона.....  | 19 |
| 2.4. Физико-химические процессы в поверхностном слое<br>материалов при воздействии на них концентрированных<br>потоков энергии.....   | 20 |
| 2.5. Составы стекловидных покрытий.....   | 22 |
| 2.6. Свойства стекловидных покрытий.....  | 25 |
| Вопросы для самопроверки.....   | 26 |
| 3. ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....  | 26 |
| 3.1. Глазури для плитки.....  | 32 |
| 3.2. Глазури для керамического кирпича.....   | 41 |
| 3.3. Глазури для санитарно-технических изделий.....   | 46 |
| Вопросы для самопроверки.....   | 48 |
| 4. ДЕКОРИРОВАНИЕ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ.....   | 48 |
| 4.1. Матирование стекла и изделий из него методом<br>плазменной обработки.....  | 50 |
| 4.2. Модифицирование поверхности стекла<br>при плазменном матировании.....  | 56 |
| 4.3. Матирование поверхности стекла<br>при плазменном напылении стали.....  | 58 |
| 4.4. Исследование технологических факторов<br>декорирования плазменным напылением<br>стеклопорошков на стеклянные бытовые товары..... | 59 |
| Вопросы для самопроверки.....   | 61 |
| 5. ОТДЕЛКА СТЕКЛОВИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ИСКУССТВЕННЫХ<br>КАМЕННЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....  | 62 |
| 5.1. Классификация способов высокотемпературной<br>отделки бетона.....  | 62 |
| 5.1.1. Отделка поверхности бетона оплавлением.....  | 64 |
| 5.1.2. Отделка поверхности бетона глазурью.....   | 66 |
| 5.1.3. Составы глазурных покрытий бетона.....   | 69 |

|  |    |
|--|----|
| 5.2. Отделка стекловидными покрытиями силикатного кирпича.....           | 74 |
| Вопросы для самопроверки.....  | 78 |
| 6. ДЕФЕКТЫ ГЛАЗУРОВАНИЯ.....   | 78 |
| 6.1. Дефекты глазурирования керамических изделий.....                    | 78 |
| 6.2. Дефекты глазурирования безобжиговых изделий.....                    | 81 |
| Вопросы для самопроверки.....  | 85 |
| 7. ДРУГИЕ ВИДЫ И СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ<br>ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ..... | 85 |
| 7.1. Металлизация поверхности изделий.....                               | 85 |
| 7.2. Защитно-декоративное полимерное покрытие.....                       | 87 |
| Вопросы для самопроверки.....  | 89 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....  | 89 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....  | 90 |

По мере развития цивилизации человек постоянно стремится улучшить комфортность своего существования. Это и является основным направлением развития науки, промышленности и народного хозяйства. Создание среды обитания, в том числе строительство зданий и сооружений – важнейшее направление деятельности вида *Homo Sapiens* [1,2].

Сложно недооценить роль архитектуры в жизни человека – поддержание тонуса, работоспособности и т.д. Вначале основным требованием при строительстве была прочность жилища, затем температура, в недалеком будущем наряду с этим будут внедряться системы, создающие условия для активного труда, восстановления работоспособности после трудового дня и т.д.

За многовековую историю мы прошли путь от пещер до создания интеллектуальных зданий и сооружений, в которых в автоматическом режиме создаются комфортные условия для жизни человека: определенная влажность, температура, состав воздуха, акустика, колористика и т.д.

Наряду с архитектурной бионикой за последние годы сформулировано новое научное направление – *архитектурная геоника*, которое подразумевает использование объектов неорганического мира в качестве прообраза создания архитектурных объектов, малых архитектурных форм, дизайна интерьеров и т.д. Новое научное направление решает не только практические вопросы организации среды обитания, создания конструктивных элементов, форм, пространства и др., но и способствует улучшению эмоционального состояния человека, стимулированию творчества, гармонизации функций, чувственных ассоциаций и в целом оптимизации триады «человек-материал-среда обитания» [3,4].

Охрана окружающей среды, оптимизация системы «человек-материал-среда обитания» требуют поиска и применения способов эффективной, долговечной и экологически безопасной защитно-декоративной отделки строительных композитов. Один из таких путей – использование нетрадиционных технологий, основанных на применении электрохимических, плазменных, лазерных, электроимпульсных и других высокоэффективных способов обработки материалов. При высоких температурах можно осуществлять процессы, которые при обычных условиях не протекают. Это позволяет получать материалы с принципиально новыми физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

Наряду с такими методами высокотемпературной отделки бетона, известково-песчаных изделий, керамики, как глазурование и металлизация, у специалистов вызывает большой научный и практический интерес оплавление поверхности строительных композитов. С целью повышения технико-эксплуатационных свойств и эстетической выразительности поверхности строительных сооружений в последние десятилетия предпринимаются по-

пытки обосновать, разработать и внедрить плазменную технологию оплавления поверхности строительных композитов [5-8].

Начало работ по плазменному оплавлению строительных материалов, в частности, бетона, связывают с поисковыми работами Н. Г. Корсака, А. И. Миклашевского, Н. Н. Долгополова, П. А. Ребиндера, И. А. Гердвиса и других специалистов [9]. Плазменные технологии получения стекловидного покрытия на строительных композитах имеют ряд преимуществ перед другими традиционными технологиями. Это экономичность, экологическая безопасность, возможность создания покрытий с большим разнообразием фактуры по поверхности изделия и высокими декоративно-художественными качествами. Кроме того, это частичное решение проблемы антикоррозийной защиты, увеличение водостойкости, морозостойкости и, в конечном итоге, долговечности строительных материалов.

Промышленность строительных материалов в РФ является одной из наиболее энергоемких отраслей индустрии. В связи с этим снижение энергозатрат и экологической нагрузки на природу за счет внедрения в производство альтернативных источников энергии является актуальным для государства.

Плазменные процессы обработки материалов позволяют создать инновационные технологии, сократить производственный цикл и повысить конкурентоспособность промышленных товаров.

В XXI веке, как и в конце прошлого столетия интерес к изысканию расширения использования низкотемпературной плазмы в промышленности строительных материалов неуклонно растет.

Исследования по разработке технологий получения защитно-декоративных покрытий на стеновых строительных материалах проводились в Белгородском государственном технологическом университете им. В. Г. Шухова; Белгородском государственном университете, Белгородском университете кооперации, экономики и права, Старооскольском технологическом институте, Ивановском государственном архитектурно-строительном университете (ныне Ивановском государственном политехническом университете, ИвГПУ), Томском государственном архитектурно-строительном университете, Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии, Бурятском государственном университете, Московском инженерно-строительном институте, а также в академических и отраслевых институтах: Институте физики НАН Беларуси, Минском НИИСМ, институте ЛенЗНИИ-ЭП, Алма-Атинском НИИ стройпроектом, Ростовском филиале Росоргтехстром, Уралпромстройпроекте и др.

В учебном пособии рассмотрены вопросы получения разнообразных защитно-декоративных стекловидных покрытий на изделиях из керамики, бетона, материалах автоклавного твердения.

## 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Для защиты от неблагоприятного воздействия окружающей среды искусственные каменные материалы, в основном керамические, реже – безобжиговые, покрываются тонким слоем стекла [10-15]. В большинстве случаев такие покрытия называются *стекловидными*. Понятие стекловидного покрытия весьма широкое. Стекловидное покрытие – это затвердевший слой расплавленной стекломассы на поверхности материала. Такие покрытия можно разделять на две группы: полученные за счет оплавления поверхности самого материала и полученные за счет предварительно нанесенного на поверхность материала слоя силикатных соединений. Покрытия первой группы представляют собой затвердевший слой расплавленной стекломассы, однородной по химическому составу с материалом. Покрытия второй группы – это затвердевший слой стекломассы, инородной по своему химическому составу к материалу, закрепленный на нем посредством химического взаимодействия. Под понятие стекловидного покрытия попадает и определение *глазури* (нем. Glasur от Glas – стекло). Существует несколько определений глазури. В частности, глазурь представляет собой стекловидное вещество, затвердевшее из расплавленного состояния на поверхности керамического черепка в виде пленки толщиной 0,1–0,3 мм [10], стекловидное покрытие толщиной 0,1–0,2 мм, нанесенное на изделие и закрепленное обжигом при высокой температуре [11]. Как видно в вышеприведенных определениях, особое значение придается толщине стекловидного слоя. Поскольку толщина слоя есть величина изменяющаяся, то введение ее в понятие глазури весьма условно. Например, при толщине слоя менее 0,1 мм или более 0,3 мм понятие глазури нарушается. Следует отметить, что на материалах, поверхность которых имеет зернистую фактуру (бетон), получение стекловидного покрытия толщиной менее 0,3 мм весьма затруднительно.

В общем понятии глазурь можно охарактеризовать как затвердевший слой расплавленной стекломассы, инородный по своему химическому составу к глазуруемому материалу и закрепленный на его поверхности посредством химического взаимодействия. Разновидностью глазури является *эмаль* (франц. émail от франкск. smeltan – плавить). Эмалевое покрытие тождественно глазурному, но с той разницей, что слой затвердевшей из расплава стекломассы непрозрачен.

В технологии глазурования и эмалирования приняты следующие термины:

- *шихта* – гомогенизированная смесь исходных сырьевых компонентов, предназначенная для последующей варки (плавки) фритты;
- *варка* или *плавка* фритты – процесс ее получения из шихты в виде гомогенизированной стекломассы;
- *фритта* – полученная в результате резкого охлаждения расплава масса в виде гранул (гранулят), тонких пластинок или волокон;

- *грунт* – грунтовая глазурь (эмаль);
- *покров* – покровная глазурь (эмаль);
- *безгрунтовая глазурь (эмаль)* – однослойная глазурь (эмаль), нанесенная непосредственно на поверхность материала;
- *шликер* – суспензия, дисперсной фазой которой являются частицы фритты, глины и других добавок, дисперсионной средой – вода с растворенными в ней электролитами;
- *бисквит* – высушенный слой шликера, нанесенный на поверхность материала;
- *покрытие* – оплавленный глазурный (эмалевый) слой, полученный из порошка измельченной фритты или слоя шликера и нанесенный на поверхность материала.

### **1.1. Исторический обзор и современные представления о стекловидных покрытиях**

Появление стекловидных покрытий – глазурей, как и стекла, приготавливаемых с использованием кварцевого песка, соды, известняка (мела), относится к IV тыс. до н.э. (Египет, Месопотамия). История изобретения глазури неизвестна. Некоторые исследователи считают, что первоначально люди просто заметили кварцевые камешки, оплавленные в древесной золе костра. Согласно другой версии, глазурь случайно была открыта при плавлении меди, когда обнаружили стекло в печном шлаке [16].

Древние глазури не были истинно стекловатыми, их приготавливали из окрашенной мятой глины, которую наносили на изделия (в основном утилитарного назначения, а также керамические бусины), а затем обжигали. Получение настоящей глазури стало возможным только с развитием технологии за счет повышения температуры обжига или, напротив, снижения температуры плавления глазури в результате добавок поташа или какого-либо другого материала [16]. Температуры обжига у египтян не могли превышать 1100°C, поскольку тигли, в которых варили стекло (и, вероятно, глазурь), при этой температуре стали бы плавиться. Полагают, что глазури состояли в основном из порошка диоксида кремния, но кроме того содержали 25 мас. % карбонатов натрия и кальция.

Широкое применение глазурованные изделия нашли в II–I тыс. до н.э. в Ассирии-Вавилонии, Средней Азии, позднее – в Испании и Италии. Известно, что вавилонские строители использовали кирпич, покрытый цветной глазурью [12].

В Древней Греции широко использовалась глазурованная строительная керамика. Уже во II тыс. до н.э. две крупные греческие цивилизации: островная (Крит) и континентальная (Микены) – имели очень высокий технический и художественный уровень керамического производства. При постройке храмов Посейдона, Парфенона и других сооружений использовались кирпич,

черепица и глазурованная керамика.

Высокого развития достигло глазурование в Китае, где глазурованная посуда изготавливалась во II–I тыс. до н.э. Там созданы различные глазури для фарфора, в том числе глазурь “кракле”, цветная красная глазурь “бычья кровь” и другие [13]. Особенного совершенства достигло глазурование в древней Персии, где были изобретены цветные глазури, применявшиеся для создания панно, украшавших стены дворцов и храмов.

В Киевской Руси глазурованные изделия широко использовали для облицовки стен, настилки полов, обрамления оконных и дверных проемов в церковных и дворцовых зданиях с X–XII вв. [12]. Для характеристики древнерусского промысла большой материал дала находка под Киевом гончарной мастерской с сохранившимися материалами и изделиями. В Киевской Руси высшим достижением X–XI вв. было изготовление поливных (глазурованных) плит для полов, посуды. Применялись разноцветные глазури и эмали. Ранее использовался сухой способ глазурования – нанесение глазури в виде сухого порошка на изделия, смазанные дегтярной обмазкой [16]. В период татаро-монгольского ига искусство получения глазурованных изделий было практически уничтожено и получило свое новое развитие в России только с XIV в. Впервые в XV в. В России и Италии была применена белая оловянная глазурь.

Производство облицовочной керамической плитки, черепицы, кирпича, изразцов, архитектурных деталей начало развиваться в странах Востока и Средней Азии в XIV–XVI вв. При строительстве монументальных зданий в Бухаре и Самарканде широко применяли кирпич и многоцветные глазурованные плитки (рис. 1.1).

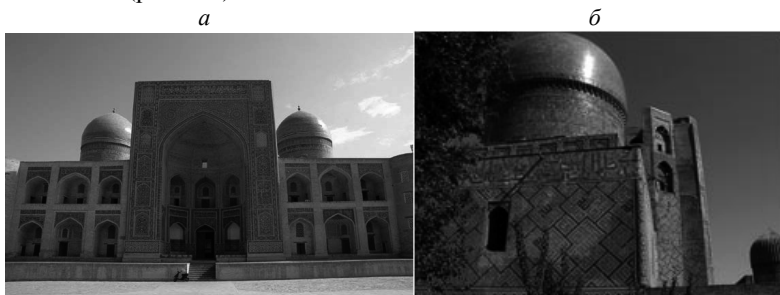
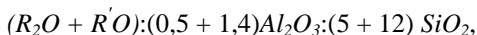


Рис. 1.1. Медресе Мир- и Араб в Бухаре (а)  
и главная мечеть в Самарканде (б)

В Западной Европе массовое производство глазурованных изделий началось с XV в. в Италии и оказало влияние на распространение глазурования в других европейских странах, в первую очередь в Германии и Франции [13]. В Германии в XV–XVI вв. получило развитие изготовление керамических изделий, покрытых соляной глазурью. Этот вид глазурования достиг совершенства в XVIII в. Англии.

С этого же века началось промышленное производство глазурованной керамики. В связи с развитием керамической промышленности, увеличением ассортимента изделий разрабатывались и новые рецепты глазурей, однако все они были не стандартизированы. Первое технологическое предписание для глазури относится лишь к 1719 г. [17]. В целом, глазури можно рассматривать как неопределенного состава химические соединения кремнезема с другими оксидами. Состав наиболее распространенных глазурей можно выразить соотношением основных компонентов:



где  $R$  – ионы щелочных, а  $R'$  – ионы щелочно-земельных металлов, а также  $Pb$  (II),  $Fe$  (II) [12].

В Западной Европе, в частности в Германии [18], в XIX – начале XX вв. использовались для керамики глазури, состоящие из базовых оксидов:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и др. Огромная заслуга в разработке составов глазурей и способов их нанесения на керамические изделия с различным составом черепка принадлежит немецким специалистам, в частности, так называемой школе профессора Г. Зегера. Со временем совершенствовались технологии глазурования, оборудование, составы глазурей. Так, уже в 1930-е годы в СССР проводились значительные работы Е. И. Орлова, М. В. Флерова, А. И. Августиника и др. по улучшению качества глазурей. Широко использовалось глазурование строительной керамики, в частности облицовочной плитки и кирпича. Современные силикатные глазури для керамики отличаются огромным разнообразием составов.

Во второй половине XX в. глазури стали находить применение не только для покрытия керамических изделий, но и для отделки иных материалов.

Важнейшим направлением является глазурование искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих, возникшее и получившее свое развитие лишь в XX в. В 1940–1950-х годах различными исследователями в СССР, США, ПНР были высказаны предположения о принципиальной возможности нанесения тонкого слоя глазури в виде пленки на бетон, туф, кирпич [14], а уже в 1950–1960-е годы были начаты работы советских (Н. Г. Бонч-Осмоловский, К. М. Митрофанов, А. И. Миклашевский и др.) и зарубежных ученых над реализацией идеи покрытия глазурью некерамических материалов и изделий [19]. В 1965 г. в лабораторных условиях отечественными специалистами (И. А. Гердвис, Л. Л. Кошляк и др.) определена принципиальная возможность покрытия бетонных панелей и блоков керамическими глазурями при условии замены отделочного цементного слоя изделий кордиеритобетонным слоем толщиной 15–20 мм [14]. В 1968 г. введены в эксплуатацию первые в СССР глазурованные стеновые панели [15], а в 1970 г. в СССР успешно внедрена технология глазурования стеновых панелей на ряде домостроительных комбинатов в городах Рудный, Мурманск,

Ачинск, Кокчетав. В 1978 г. осуществлено глазурование бетонных изделий без применения подстилающих слоев, при этом состав бетонной смеси обуславливал содержание в структуре бетона до 85–90 % по объему стекловидных зерен шлака [20]. В 1986 г. в Японии был создан материал “глазурованный бетон” (фирма “Ина Сейто Ко”) для производства плит, черепицы, а также большеразмерных изделий для сборного строительства [21]. В СССР в 1989 г. создано (НИИ “Стройкерамика”) открытое производство по выпуску керамико-цементных глазурованных плит [22], а в 1992 г. пущена в эксплуатацию промышленная линия глазурования бетонных изделий, осуществлено серийное изготовление и распространение оборудования [23].

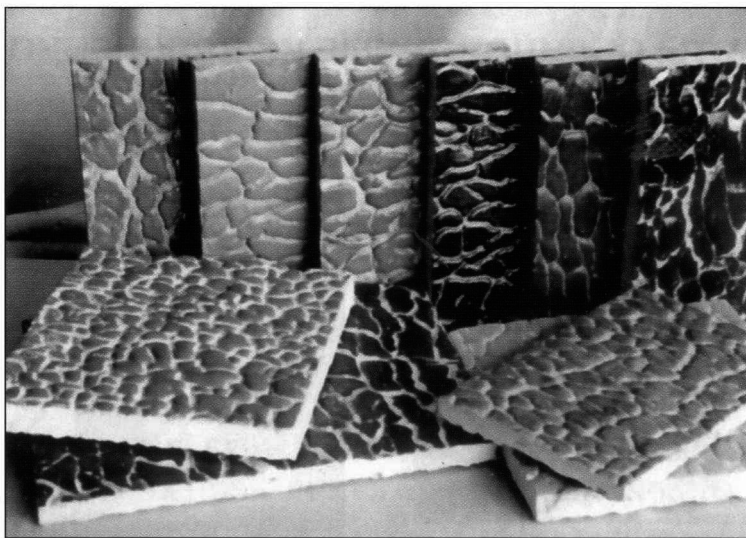


Рис. 1.2. Образцы плит “пеностекла”

Со второй половины XX в. развивается такое направление, как глазурование (эмалирование) стеклокристаллических материалов и стекла [24, 25]. В 70-е годы прошлого века специалистами Минского НИИСМ (под руководством Б. К. Демидовича) была разработана технология получения облицовочных плит из пеностекла “пеностекло”, представляющего собой ячеистый материал, покрытый цветной стеклянной пленкой (эмалью) (рис. 1.2) [26].

В ближайшей перспективе намечается тенденция к расширению номенклатуры глазуруемых материалов, в том числе за счет искусственных каменных материалов, изготавливаемых на основе минеральных вяжущих, постепенному усложнению химических составов глазурей для керамики. В XXI в. кроме продолжения процесса совершенствования глазурования керамики следует ожидать появления новых составов глазурей, технологий и оборудования для глазурования разнообразных керамических материалов.

## **1.2. Использование плазменного нагрева в технологии неметаллических тугоплавких силикатных материалов**

В настоящее время промышленность строительных материалов остается одной из наиболее энергоемких отраслей индустрии [27]. Несмотря на то, что Россия обладает большим запасом природного газа, нефти и угля, ускоренное развитие получают ядерная и гидравлическая энергия, а также выработка электроэнергии на основе дешевых углей, добываемых открытым способом. Это подтверждают прогнозы до 2020 года Мировой энергетической конференции [28]. Однако использование значительных объемов угля и других органических видов топлива может привести к еще более интенсивному загрязнению окружающей среды и существенно ухудшить и без того нездоровую экологическую обстановку [29].

В связи с этим разработка и внедрение экологически чистых и энергосберегающих плазменных технологий в промышленность строительных материалов как у нас в стране, так и за рубежом является актуальным направлением исследований.

В 70-х годах XX века постановлением АН СССР физико-химия плазменных процессов технологии органических и неорганических материалов возведена в ранг основных направлений науки и техники в СССР [30].

В 80-х годах XX века Министерство промышленности строительных материалов СССР разработало и утвердило отраслевую программу “Создание новых технологических процессов и оборудования для производства строительных материалов с использованием нетрадиционных источников энергии”.

При использовании плазменных технологий за счет высоких температур плазмы, порядка 7000–10000°C, равновесие реакций смещается в сторону высоких температур, резко возрастает скорость химических реакций, а классические законы термодинамики перестают работать [31].

В технологии технической керамики и огнеупоров разработана эффективная технология плавки чистых и тугоплавких огнеупорных материалов [32].

В настоящее время в мировой практике распространена технология синтеза силикатных стекол в плазменном разряде из паровой фазы [33].

С использованием плазменного факела производят синтез оптических волокон в паровой фазе [34]. Высокоэффективной является технология волоконной оптики из кварцевого стекла при помощи плазменного факела из порошкообразного оксида кремния [35]. С целью получения износостойкого покрытия методом плазменного напыления на стеклянные трубы наносили оксиды никеля и алюминия [36].

Инновационной является технология плазменного глазурирования кровельных асбестоцементных листов с предварительным нанесением на лицевую поверхность защитного промежуточного слоя [37].

Методом плазменного напыления получают стеклокерамические покрытия с высокой механической и химической стойкостью [38]. При этом фактором, формирующим качество покрытий, являются процессы кристаллизации стекол [39].

При плазменном напылении стекла, прошедшие высокотемпературное воздействие повышают свои эксплуатационные и эстетико-потребительские свойства [40]. Получение декоративных покрытий на изделиях из стекла методом плазменного напыления является менее энергоемкими, экологически чистыми технологическими процессами, позволяющими существенно снизить себестоимость продукции по сравнению с традиционными технологиями [41].

Преимуществом плазменных технологий является эффективное регулирование окислительно-восстановительных условий, что позволяет получать многокомпонентные оксидные системы с различной степенью окисления [42].

Наиболее благоприятным и экологически чистым плазмообразующим газом является аргон, который при высоких температурах обладает слабовосстановительными свойствами [43]. Это необходимо учитывать при получении защитно-декоративных покрытий, как методом напыления, так и оплавления.

Таким образом, современные плазменные технологии можно эффективно использовать как для получения промышленных изделий, так и для получения покрытий различного функционального и эстетического назначения.

В связи с этим разработка новых плазменных технологий в промышленности строительных материалов является актуальным направлением исследования.

Вопросам, посвященным классификации способов получения защитно-декоративных покрытий на различных материалах, был посвящен ряд работ [44-49].

По наличию покрытия все стеновые строительные материалы и в частности изделия из бетона подразделяют на изделия с покрытиями и без покрытий [50].

Изделия без нанесения покрытия можно классифицировать на изделия с пропитками и без пропиток [50].

Изделия с покрытиями подразделяли на:

- глазурирование (эмалирование) [51];
- оплавление стекlobоя (стеклогранул) [52];
- напыление [46, 53];
- оплавление нанесенного слоя [53, 54];
- металлизация [46, 55, 56].

С целью расширения декоративных и фундаментальных свойств защитно-декоративных покрытий разработаны технологии плазменного оплавления стеновых строительных материалов с одновременным воздушным охлажде-

нием расплава [57]. Это существенно снижает жесткость термоудара и способствует повышению прочности сцепления покрытия с основой.

Плазменное оплавление с одновременным напылением стеклопорошков на стеновую керамику позволяет получать разнообразную цветовую гамму и фактуру [48]. Техническим результатом технологии является повышение качества изделий, ускорение процесса глазурования и снижение напряжений в глазурном слое.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что собой представляют стекловидные покрытия и на какие группы они подразделяются?
2. Что собой представляют глазури и чем они отличаются от эмалей?
3. Дать определение терминам: шихта, фритта, шликер, бисквит, покрытие.
4. В чем эффективность плазменных технологий при нанесении защитно-декоративных покрытий на поверхность материалов?

## **2. СТЕКЛОВИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

### **2.1. Классификация стекловидных покрытий**

Стекловидные покрытия следует различать по назначению, строению оплавляемого материала, способу получения.

По *назначению* материалы, подлежащие отделке стекловидными покрытиями, можно разделить на группы: природные каменные материалы, искусственные каменные материалы, которые в свою очередь также разделяются на группы – обжиговые (стеклянные, керамические) и безобжиговые (бетонные, железобетонные, силикатные автоклавные).

По *строению оплавляемого покрытия* материалы, подлежащие оплавлению с целью дальнейшего получения стекловидных покрытий на поверхности изделия, могут иметь аморфное (фриттованные глазури, эмали, частицы стеклобоя, стеклогранул и др.) или кристаллическое (сырые глазури, соляные глазури, частицы металлургического шлака и др.) строение. Аморфные материалы более предпочтительны для получения стекловидных покрытий, поскольку, являясь изотропными, они характеризуются одинаковыми физическими свойствами в различных направлениях [10], то есть распределение тепла при их нагреве идет равномерно, в отличие от кристаллических материалов. Кроме того, аморфные материалы более эффективно оплавляются, чем кристаллические, так как в случае оплавления последних некоторое количество теплоты расходуется на разрушение их кристаллической решетки. Отметим, что в каждом конкретном случае выбор материалов для покрытия определяется технологией отделки.

В *способах* нанесения покрытий есть существенные различия. Большинство стекловидных покрытий наносится на поверхность изделий в виде глазурной суспензии, эмалировочного шликера реже – в виде порошка [13, 58]. Это глазури и эмали в традиционном понимании. Однако под определение стекловидного вещества, затвердевшего из расплавленного состояния на поверхности изделий в виде слоя [10, 59], попадают и покрытия, наносимые в виде относительно крупных (до 10 мм) кусочков [60, 61] или гранул [62] стекла, фритты [63, 64], а также паст [65].

В последние десятилетия в связи с появлением плазмотронов стали возможны и другие способы получения стекловидных покрытий, в частности, за счет оплавления непосредственно поверхности материалов (керамических [66], бетонных [53, 67], известково-песчаных [68], подлежащих отделке. Возможно получение стекловидных покрытий путем напыления (в пламени) частиц стекла.

Известна классификация стекловидных покрытий по назначению, строению и способам получения (рис 2.1), согласно которой покрытия можно разделить на две группы: полученные за счет оплавления поверхности самого силикатного материала и полученные за счет оплавления предварительно нанесенного на поверхность материала слоя силикатных соединений. Следует отметить, что полученные покрытия первой группы имеют химический состав, обусловленный составом оплавленного материала. Покрытия второй группы требуют тщательного подбора состава.

Предложенная классификация [69] отличается от известных [13, 70] тем, что носит универсальный характер в отношении применения к различным материалам. По существу, данная классификация является источником для усовершенствования существующих и создания новых технологий и отделочных материалов. Естественно, что классификация может быть дополнена при появлении новых видов покрытий и способов их нанесения.

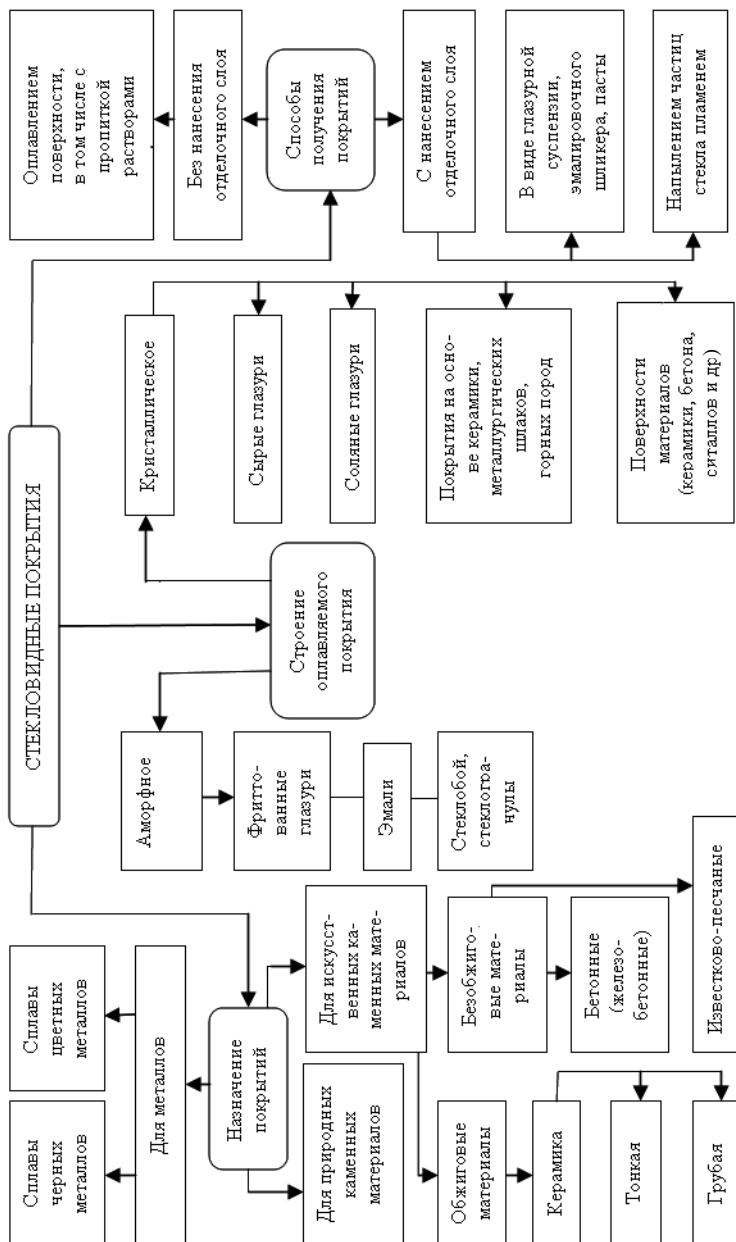


Рис. 2.1. Классификация стекловидных покрытий по назначению, строению и способам получения

## 2.2. Основные требования, предъявляемые к глазурям

Существует ряд общих требований к глазурям, применяемым как для керамики, так и для искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих. Важнейшее требование для всех глазурей, сформулированное еще в начале XX века академиком Е. И. Орловым: “Какую бы глазурь мы не стали применять, она всегда должна иметь такой состав, чтобы в момент плавления на поверхности предмета она соединялась с черепком”. При обжиге глазурованного изделия между материалом и расплавленной глазурью происходят сложные физико-химические процессы, на границе этих фаз образуется так называемый промежуточный слой, а затем в процессе охлаждения происходит их прочное соединение [15].

Основные требования к глазурям для керамических изделий следующие [71]:

1. Глазурь должна иметь ровную зеркальную блестящую стекловидную поверхность, за исключением тех случаев, когда преследуется цель получения специальных матовых или кристаллических глазурей.
2. Глазурное покрытие должно прочно соединяться с керамической основой, без трещин (цека) или отслаивания и прочих пороков.
3. Глазури, предназначенные для декорируемых изделий, не должны разрушать краски.

Состав глазури подбирают к черепку с учетом температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) равного или близкого ТКЛР черепка изделия. Если у черепка и глазури будут разные ТКЛР, то при охлаждении в них возникнут напряжения сжатия или растяжения, которые могут привести к появлению различных дефектов на готовом изделии (отскоки, шелушение, цек глазурного покрытия и др.) [15].

Глазурям присущи все основные свойства неорганических стекол, являющихся аморфными веществами. Из главных причин аморфного состояния стекол выделяют две [72]. Первая заключается в том, что в области затвердевания расплав стекла имеет очень высокую вязкость, что затрудняет перемещение атомов и упорядочение структуры.

Вторая причина вытекает из особенностей ковалентной связи, определяющей взаимодействие атомов в оксиде. Ковалентная связь обладает двумя важными свойствами: насыщенностью и направленностью. Согласно насыщенности химической связи каждый атом стекла в пространстве имеет, в соответствии со своей валентностью, строго определенное количество атомов для взаимодействия. Связи атомов могут образовываться не произвольно, а под определенным углом друг к другу. Все это, согласно современным представлениям, затрудняет формирование кристаллической структуры. Поэтому основным из важнейших свойств, определяющих качество глазури, является *плавкость*. Глазурь не имеет определенной точки плавления и характеризуется некоторым температурным интервалом между началом размягчения и

полным расплавлением (текучестью) [71].

При нагреве глазурь постепенно размягчается и переходит сначала в тягучее, а затем в жидкое состояние. При охлаждении переход в твердое состояние также происходит непрерывно, без скачков, характерных для кристаллических тел [13]. Плавкость, как и другие свойства глазури, тесно связана с их химическим составом. Состояние подвижности, соответствующее верхнему пределу плавкости, и характеризует нормальный разлив глазури. Однако и нижний предел плавкости – начало размягчения – представляет также большой интерес, так как температурный интервал плавкости глазури в целом в некоторой степени характеризует вязкость глазури и позволяет правильно ориентировать обжиг без опасения вызвать стекание глазури или, наоборот, неполное растекание ее по поверхности обжигаемого изделия. Имея в виду, что в промышленных печах всегда существует некоторый перепад температур как по вертикали, так и по горизонтали печного пространства, необходимо, чтобы глазури имели возможно более широкий интервал обжига. Нижний предел плавкости (начало размягчения) должен при этом быть не очень низким, так как это способствует образованию наколов и других пороков [71].

Отметим, что плавкость глазури должна соответствовать спекаемости керамики, что определяется вязкостью и количеством жидкой фазы в расплаве [73]. Плавкость глазури должна быть обязательно ниже плавкости соответствующего черепка. Глазурь должна давать нормальный разлив при температурах, лежащих значительно ниже температуры размягчения (деформации) черепка [71].

В производстве глазурованных искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих должны использоваться методы, отвечающие следующим требованиям (дополнительно к вышеперечисленным для керамики): эффективно и устойчиво изменять поверхностные свойства строительных материалов и изделий; не ухудшать физико-механических характеристик обрабатываемого материала; не нагревать материал до температур, вызывающих его деstrukцию.

В качестве основных требований к глазурным покрытиям выдвигается их легкоплавкость и прочное сцепление с поверхностью изделий. Отметим, что для глазурных покрытий на искусственных каменных материалах и изделиях срок службы не регламентирован [12, 15, 19].

Оборудование для осуществления высокотемпературной отделки искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих должно исключать прогрев изделий, приводящий к значительным (более 25 %) потерям их прочности. Кроме того, при глазуровании не должно быть прогрева необрабатываемых, например боковых, поверхностей изделий; необходимо обеспечить кратковременное одновременное оплавление глазури на требуемой площади поверхности изделия.

### 2.3. Стекловидные покрытия, полученные путем оплавления поверхности бетона

Стекловидные покрытия, полученные путем оплавления поверхности бетона, – это наиболее простые по своему химическому составу защитно-декоративные покрытия ограниченной цветовой гаммы, преимущественно темных тонов. Возможно получение стекловидных покрытий путем оплавления поверхности материалов, предварительно пропитанной специальными растворами. Для получения стекловидных покрытий на бетонных, железобетонных и цементно-песчаных изделиях применяется, в основном, низкотемпературная плазма.

Несмотря на большое число исследований, теория процесса воздействия низкотемпературной плазмы на материалы до сих пор не создана. Стекловидные покрытия могут быть получены непосредственно за счет образования аморфных структур в поверхностном слое материалов при его высокотемпературной обработке [74-76]. Стоимость отделки поверхностей бетонных (железобетонных) панелей способом оплавления в 7–9 раз ниже стоимости их отделки глазурованной керамической плиткой [74].

Получение стекловидных покрытий за счет оплавления поверхности изделий возможно только в случае наличия в химическом составе материала, подлежащего оплавлению, стеклообразователя (в данном случае,  $SiO_2$ ). В противном случае, получение стекловидных покрытий на поверхности материала, химический состав которого не содержит стеклообразователя, невозможно. Материалы, не имеющие в своем химическом составе стеклообразователя, теоретически могут подлежать высокотемпературной отделке, в том числе с применением низкотемпературной плазмы, но только с предварительным нанесением на их поверхность материала, содержащего стеклообразователь (глазурей, эмалей, частиц стекла и т.п.).

На качественный состав стекловидных покрытий, полученного в результате оплавления, существенно влияет состав минерального вяжущего (цемента). При оплавлении плазмой поверхности бетона протекают плазмохимические реакции, приводящие к образованию силикато- и стеклосодержащих соединений [77]. Можно полагать, что химический состав покрытия, полученного за счет оплавления поверхности бетона, будет напрямую зависеть от состава его цементно-песчаной составляющей. Кварцевый песок состоит в основном из  $SiO_2$ , основной компонент цемента – клинкер – характеризуется содержанием  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , примесей  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Естественно, что эти же компоненты будут и в составе покрытий при оплавлении поверхности бетона. При воздействии плазмы вначале происходит нагрев поверхности материала, некоторое количество теплоты расходуется на разрушение кристаллической структуры компонентов цементно-песчаной составляющей бетонных изделий. Процесс сопровождается частичным испарением влаги, улетучиванием газов, реакциями между компонентами.

На поверхности изделий при ее оплавлении протекают следующие процессы.  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  взаимодействуют с  $SiO_2$ , образуя силикаты. Вначале на поверхности изделий силикаты образуют спекшийся слой, который в дальнейшем плавится. Появляется жидкая фаза. Не прореагировавшие частицы кремнезема и силикаты растворяются в расплаве с образованием неоднородной по своему химическому составу стекломассы, покрывающей поверхность материала. Охлаждаясь, расплав остывает, образуя на поверхности материала тонкий слой силикатного стекла. Следует отметить, что стекловидные покрытия, полученные за счет оплавления поверхности безобжиговых материалов плазмой, относятся к термодинамически неустойчивым системам и обладают всеми свойствами, присущими аморфному, изотропному телу [78].

#### **2.4. Физико-химические процессы в поверхностном слое материалов при воздействии на них концентрированных потоков энергии**

На начальной стадии нагревания горных карбонатных пород, силикатного кирпича и бетонов происходит удаление адсорбционной, кристаллизационной и конструкционной влаги, разложение молекул  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ . Для керамического кирпича и огнеупоров эти процессы незначительны. В отдельных случаях при нагреве материалов идет восстановление железистых, марганцовистых и других окислов, а также образование новых соединений. Это происходит в результате твердофазных реакций или при воздействии жидкой фазы с твердой, а также в результате полиморфных превращений компонентов из одной модификации в другую и декарбонизации.

При достижении температуры фазового перехода поверхностный слой строительного материала начинает плавиться. При этом глубинные слои материала не успевают прогреться до значительной температуры, так как подавляющее количество строительных материалов имеет низкую теплопроводность. Поскольку при мощных потоках энергии, которые необходимы для обеспечения высокой производительности оплавления, нагрев от температуры окружающей среды (10–20°C) до температуры плавления и выше происходит практически мгновенно, то на поверхностный слой материала действует тепловой удар, вызывающий большие механические напряжения. В связи с этим, отделка оплавлением возможна только для термостойких материалов.

Повышение термостойкости материала возможно путем снижения коэффициента термического расширения, уменьшения объема стеклофазы, снижения модуля упругости, использования в оплавляемом слое двух или более фаз для образования микротрещиноватой структуры. Таким образом, в состоянии теплового удара находится только поверхностный слой, а термические напряжения, возникающие вследствие теплового удара, снимаются за счет образования жидкой фазы. После оплавления происходит интенсивное

охлаждение расплава, также вызывающее усадочные напряжения. Часть из них снимается за счет амортизирующего действия жидкой фазы соседнего участка, но основные термические напряжения возникают после перехода жидкой фазы в твердую и охлаждения ее. Тепловой удар при отделке оплавлением распространяется на поверхностный слой толщиной 1–5 мм. Термические напряжения на больших удалениях от поверхности практически отсутствуют.

Для материалов сложного химико-минералогического состава при нагревании сначала плавятся вещества, имеющие наименьшую температуру плавления, а затем в получающемся расплаве растворяются более тугоплавкие вещества. Установлено, что температура оплавления большинства материалов, применяемых в строительстве, находится в пределах 1200–1750°C [79].

Застывающий стекловидный слой содержит значительное количество газовых включений и микропор. Это повышает его термомеханические свойства по сравнению с монолитным ввиду того, что за счет пустот в форме пор и пузырьков происходит амортизация напряжений. Пористые структуры легче противостоят термическим ударам, чем монолитные: модуль их упругости в 1,3–1,8 раз меньше, чем для исходного материала.

При рассматриваемой технологии отделки поверхности строительных материалов необходимо учитывать кристаллизационную способность, вязкость, поверхностное натяжение, смачивающую способность исходных материалов. Высокая вязкость – наиболее характерное свойство силикатных расплавов, содержащих  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , и другие стеклообразующие компоненты. Именно высокая вязкость при температуре кристаллизации является основной причиной, предопределяющей склонность расплавов застывать в виде стекла.

При оплавлении поверхности образующийся малый объем жидкой фазы быстро охлаждается после теплового воздействия, вязкость расплава стремительно возрастает и образуется стекловидное покрытие обрабатываемого материала. Возрастанию вязкости способствуют также находящиеся в расплаве твердые частицы шамота, оксидов, имеющих более высокую температуру плавления.

При оплавлении предварительно нанесенного на поверхность слоя глазури, пасты или боя оконного стекла образуются крупные капли стекловидного расплава вместо равномерной стекловидной пленки на поверхности. Это обусловлено смачивающей способностью расплава и его поверхностным натяжением. Твердые поверхности лучше смачиваются теми расплавами, которые имеют более низкое поверхностное натяжение. Обычно считается, что высоковязкие расплавы плохо или совсем не смачивают твердые поверхности. Однако при этом не учитывается, что смачивающая способность изменяется под влиянием механических воздействий. Чтобы ослабить склонность расплавов к свертыванию, следует понизить поверхностное натяжение и повысить вязкость. Это подтверждается практикой эмалирования и глазурования

поверхностей. Небольшая добавка в пасты и шликеры молибденового ангидрида  $MoO_3$  (0,1–0,2 мас. %), являющегося поверхностно-активным веществом, предотвращает свертывание расплава по поверхности бетона, силикатного и керамического кирпича.

Смачивающая способность расплава и его поверхностное натяжение существенно влияют на процесс удаления пузырей из покрытия. Сила, требуемая для отрыва пузырька от твердой поверхности, тем больше, чем выше поверхностное натяжение и хуже его смачивающая способность. В процессе оплавления тонкослойных покрытий в большинстве случаев пузыри не отрываются от поверхности, но, достигнув определенного размера, лопаются. Заплывание кратеров на месте этих лопнувших пузырей происходит под действием сил растекания и ускоряется при низких значениях вязкости и поверхностного натяжения. При отделке оплавлением это достигается за счет снижения скорости оплавления, что ведет к некоторому перегреву расплава. Однако этот способ дает хорошие результаты при оплавлении отделочного слоя на керамических материалах или естественных материалах вулканического происхождения. Для силикатных материалов и бетонов желательно применять вещества, снижающие температуру плавления расплава, или вводить добавки поверхностно-активных веществ.

Авторы [79] считают, что структура оплавленного слоя прежде всего определяется режимом оплавления, а затем уже свойствами самого материала. На основании этого делается вывод, что параметры отделочного слоя являются фактором технологическим и, следовательно, легко управляемым.

## 2.5. Составы стекловидных покрытий

В качестве основных требований к стекловидным покрытиям, полученным в результате оплавления отделочных слоев (глазурей, эмалей, частиц фритты, стеклобоя и др.), выдвигается их легкоплавкость и хорошее сцепление с поверхностью изделий. Это может быть достигнуто, например, за счет использования в составах покрытий легкоплавких компонентов, соответствующих химическому составу подложки.

Отделка стекловидными покрытиями сводится к нанесению на поверхность бетонных изделий слоев силикатных соединений, например, в виде тонкоизмельченной сырьевой смеси глазури (водная суспензия или порошок) и последующему закреплению покрытия оплавлением. При этом покрытие не ложится ровным слоем, поскольку поверхность бетона имеет зернистую фактуру, неровный рельеф [14]. Адгезия материалов друг к другу во многом зависит от их химического состава и межмолекулярных связей в кристаллической решетке. В процессе оплавления частицы отделочной смеси постепенно нагреваются и размягчаются, переходя из твердого состояния вначале в высоковязкое, а затем и в жидкое. Расплав более легкоплавких компонентов покрытия постепенно растворяет более тугоплавкие составляющие глазури и

вступает в химическое взаимодействие с поверхностью изделия, растворяя мигрирующие с нее частицы кремнезема с образованием переходного слоя химического состава, отличающегося от химических составов глазури и поверхности изделия. Переходный слой по своему составу является промежуточным по отношению к поверхности изделия и глазури.

Роль катионов в стекле и их влияние на его свойства определяется зарядом и радиусом иона, координационным числом, степенью ионности или ковалентности химической связи, ее направленностью и прочностью [80]. Для стеклообразующих катионов типичны высокие заряды ионов, малые значения ионных радиусов, координационных чисел, высокая энергия связи с кислородом [14]. Учитывая, что важнейший стеклообразователь  $SiO_2$  – основной компонент глазурей, подбор составов глазурей следует вести с учетом возможных замещений в кремнекислородном каркасе. Химический состав переходного слоя зависит, в основном, от состава глазури, температуры и продолжительности оплавления покрытия.

Зернистая фактура поверхности бетона в некоторой степени способствует лучшему закреплению стекловидных покрытий, поскольку поверхность является развитой. Расплав глазури хорошо заполняет неровности поверхности. При глазуровании бетона важно учитывать и такой неблагоприятный фактор, как газовыделение с поверхности изделий, являющееся следствием процессов дегидратации, протекающих при нагреве, что может быть причиной возникновения ряда дефектов [15, 81].

Проблема подбора составов стекловидных покрытий (глазурей) к бетонным изделиям сложна и многогранна. Вместе с тем, подбор глазурей к бетонным изделиям практически аналогичен подбору глазурей для керамики. Составы глазурей для керамики содержат  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и др. Составы глин, используемых для производства керамических изделий, также содержат в своем составе эти и другие оксиды, то есть здесь можно усмотреть новое соответствие оксидов в покрытии и в материале. Базируясь на этом, при подборе глазури для бетонных и железобетонных изделий целесообразно принимать во внимание химический состав цементно-песчаной составляющей бетона. Следовательно, необходимо использовать глазурь, химический состав которой был бы наиболее близким к составу цементно-песчаной составляющей бетонных изделий. Исследованиями, проведенными в ИвГПУ, предложена система:  $RO_2 - RO - R_2O_3 - R_2O$ , где:

$RO_2$  – диоксид элемента IV группы ( $SiO_2$ );

$RO$  – оксиды элементов II группы ( $CaO$ ,  $MgO$ );

$R_2O_3$  – оксиды трехвалентных элементов ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ );

$R_2O$  – оксиды элементов I группы ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) [82, 83].

В качестве компонента  $RO_2$  обязательно присутствие стеклообразователя  $SiO_2$ . Он повышает температуру оплавления и вязкость расплава, химическую стойкость, блеск покрытий, их долговечность, он предпочтителен в составах, предназначенных для нанесения на бетонные изделия, увеличивает их

прочность сцепления с поверхностью материалов. Могут быть также использованы  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , повышающие термостойкость и химическую стойкость покрытий, способствующие глушению (непрозрачности) покрытий.

В качестве РО возможно применение оксидов элементов II группы:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ . Компонент  $CaO$  снижает вязкость расплава;  $MgO$  повышает блеск, прочность покрытий, он предпочтителен в составах, предназначенных для нанесения на бетонные изделия;  $ZnO$  способствует кристаллизации и глушению стекловидных покрытий;  $SrO$  повышает химическую стойкость и блеск покрытий;  $BaO$  значительно усиливает блеск [15].

$R_2O_3$  представлен оксидами элементов III группы –  $B_2O_3$  (присутствие обязательно, за исключением составов, где в качестве стеклообразователя предполагается применение  $SiO_2$ ),  $Al_2O_3$  и VIII группы –  $Fe_2O_3$ . Компонент  $B_2O_3$  обеспечивает легкоплавкость, улучшает блеск, способствует хорошему разливу СП;  $Al_2O_3$  повышает тугоплавкость и вязкость, ухудшает разлив [15], однако полезен в составах покрытий, предназначенных для нанесения на бетонные изделия, способствует некоторому увеличению адгезии к их поверхности, увеличивает долговечность покрытий;  $Fe_2O_3$  – пигмент (коричневый, черный или серо-зеленый цвет), несколько понижает температуру оплавления, приемлем в составах покрытий, предназначенных для нанесения на бетонные изделия.

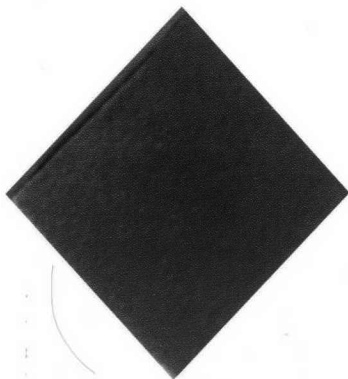


Рис. 2.2. Покрытие из легкоплавкой глазури

В качестве  $R_2O$  целесообразно применение оксидов элементов I группы:  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ . Все компоненты – плавни. При этом

$Na_2O$  и  $K_2O$  несколько улучшают блеск покрытий, приемлемы в составах, предназначенных для нанесения на бетонные изделия, однако с увеличением доли этих компонентов прочность сцепления покрытий с поверхностью изделий снижается;  $Li_2O$  обеспечивает легкоплавкость, несколько повышает блеск покрытий [15].

Увеличивая или уменьшая долю того или иного компонента в составах и учитывая влияние каждого из них, можно подбирать составы качественных стекловидных покрытий, отвечающие требованиям к условиям эксплуатации безобжиговых материалов и изделий.

Исследователями ИвГПУ предложен ряд экспериментальных легкоплавких составов глазурей для отделки бетонных и железобетонных изделий [84–89]. Вид одного из таких покрытий представлен на рис. 2.2. Температура начала оплавления –  $750\text{--}850^\circ\text{C}$ , прочность сцепления с поверхностью бетонных изделий составляет  $0,07\text{--}0,11$  МПа.

Глазурные покрытия являются существенным препятствием доступу вла-

ги в бетонные изделия. С одной стороны, это положительный фактор. Вместе с тем, глазурное покрытие не должно полностью задерживать выход водяных паров из бетонного изделия и ограждающего бетонными изделиями помещения и в то же время допускать обильного смачивания бетона [19].

## 2.6. Свойства стекловидных покрытий

*Кристаллизационная способность.* Расплавы стекловидных покрытий при определенных температурно-временных условиях способны кристаллизоваться. Кристаллизация всегда начинается на границах раздела фаз, что приводит к образованию негомогенных структур изменению свойств материалов. В стекловидных покрытиях это может быть поверхность газовых пузырьков, не растворившихся твердых частиц и т.п. В случае гомогенной кристаллизации состав выделяющихся кристаллов соответствует, а при гетерогенной кристаллизации не соответствует составу центров кристаллизации.

Скорость кристаллизации зависит от температуры, вязкости, вида и количества иницирующих примесей, внешних энергетических воздействий. В области высоких температур подвижность частиц велика, возникающие центры кристаллизации неустойчивы. С понижением температуры повышается стабильность центров, особенно после достижения ими критических размеров. Скорость зародышеобразования при этом резко возрастает.

Кристаллизация стекловидных покрытий может быть поверхностной и объемной. Объемная кристаллизация, как правило, развивается после поверхностной. Низкая вязкость стекловидных покрытий в температурной области кристаллизации способствует их объемной кристаллизации [90].

*Вязкость.* Вязкость стекловидных покрытий – важнейшая технологическая характеристика, определяющая процессы их варки, формирования структуры и взаимодействия с поверхностью материала. Вязкость обусловлена силами внутреннего трения, то есть взаимодействием частиц вязкого материала с окружающими частицами. Вязкость стекловидных покрытий существенно зависит от температуры и химического состава, причем влияние одного и того же компонента на величину вязкости в высокотемпературной и низкотемпературной областях может быть неодинаковым и даже противоположным из-за различного состояния структуры стекла в этих областях.

Формирование сплошного бездефектного покрытия в процессе оплавления слоя, нанесенного на поверхность, в большей степени определяется текучестью (растекаемостью) глазури – величиной, характеризующей кинетическую вязкость. В наибольшей степени повышают вязкость  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , снижают – щелочные оксиды. Существенное влияние химического состава обусловлено зависимостью этого свойства от прочности химических связей между структурными составляющими стеклообразных веществ и степенью связности их каркаса.

*Поверхностное натяжение.* Оно отражает действие межмолекулярных

сил на частицы в поверхностном слое расплава или твердого тела. Действие этих сил направлено на уменьшение площади поверхности. Мерой поверхностного натяжения  $\sigma$  (Н/м) является работа, которую необходимо затратить для образования единицы новой поверхности.

Поверхностное натяжение – один из факторов, оказывающих существенное влияние на процесс глазурования, в частности на адгезию расплавов глазурей и способность их тонким, равномерным слоем распределяться по твердой поверхности. От величины поверхностного натяжения зависит процесс удаления пузырей из расплава при варке глазурей (эмалей) и заплывания кратеров и углублений при формировании СП.

Поверхностное натяжение глазурей и эмалей сравнительно велико и в зависимости от состава при температурах их обжига находится в пределах 180–350 мН/м, что примерно в 3–4 раза больше поверхностного натяжения воды, расплавов солей и сравнимо с поверхностным натяжением расплавов металлов (*Pb, Bi, Sb*) [91].

Понижение поверхностного натяжения расплавов грунтовых глазурей способствует лучшему смачиванию поверхности, повышению его прочности сцепления с грунтом, ослабляет склонность расплава к свертыванию.

### Вопросы для самопроверки

1. По каким классификационным признакам различаются стекловидные покрытия?
2. Почему аморфные материалы более предпочтительны при получении стекловидных покрытий?
3. Какие существуют способы нанесения стекловидных покрытий?
4. Каковы основные требования к глазурям для керамических изделий?
5. Какие показатели физических свойств наиболее важны для подбора глазури к керамическому черепку?
6. В чем особенность стекловидных покрытий, полученных путем оплавления поверхности бетона?
7. На основе каких критериев осуществляется подбор глазурей для бетонных и железобетонных изделий?
8. Какими основными свойствами должны характеризоваться стекловидные покрытия?

### 3. ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Поверхность керамических изделий издревле украшалась рисунками, узорами и разнообразными покрытиями. Для придания особой окраски, блеска и прочности изделия покрывали тонкими слоями специально приготовленного шликера (ангобировали), полировали до обжига (лощили) и затем наносили стекловидный слой (глазуровали). С тех времен глазури и ангобы нашли ши-

рокое распространение в технологии керамики и большинство керамических изделий санитарно-технического и строительного назначения покрывают защитно-декоративными слоями.

Глазурование и ангобирование относятся к наиболее распространенным методам декорирования. Вместе с тем образование плотного (ангоб) или стеклообразного (глазурь) поверхностного слоя выполняет важную роль в повышении механической прочности, химической стойкости и других характеристик. Глазурование посуды и сантехники придает изделиям хорошие гигиенические свойства.

*Глазурь* – тонкослойное (0,1–0,3 мм) стекловидное покрытие на поверхности керамического изделия, образуется при высокой температуре путем плавления смеси компонентов в слое, предварительно нанесенном на изделие. По внешнему виду глазури делятся на прозрачные и непрозрачные, бесцветные и окрашенные (с добавлением частиц красящего вещества), блестящие и матовые. Глухие глазури получают введением глушителей – веществ, образующих мелкие кристаллы в стекле.

Выделяют также кристаллические глазури (с окрашенными пятнами кристаллов, выросших в стекле), глазури “кракле” (с сеткой окрашенных тонких трещинок), глазури восстановительного обжига (с блестящими пленками восстановленных металлов на поверхности глазури). К последним относятся глазури “раку”, получаемые резким охлаждением изделия после двукратного обжига в органических материалах (например, в опилках). Помимо восстановления металлов при получении глазури “раку” добиваются вспучивания и цека глазури, таким образом, создаются оригинальные художественные эффекты (рис. 3.1).

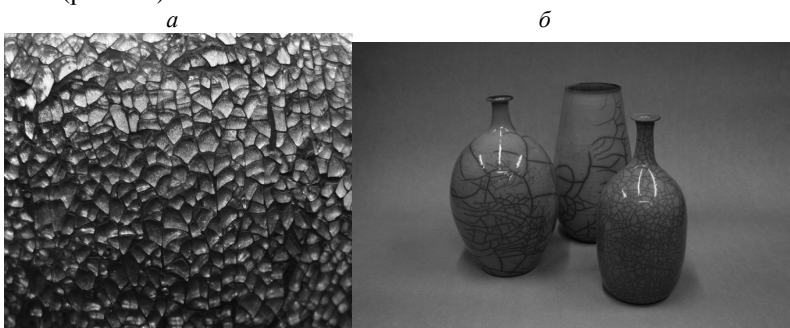


Рис. 3.1. Глазури “кракле” (а) и “раку” (б)

По способу приготовления глазури делятся на *сырые*, приготавливаемые из кварца, каолина, полевого шпата, доломита и других компонентов, используемые в производстве фарфора; *фриттованные* – получаемые предварительным плавлением исходных компонентов и помолом гранул (применяются в производстве фаянса и майолики); *летучие* или *соляные*, получаемые

при вбрасывании в раскаленную печь поваренной соли в присутствии паров воды. Последние встречаются довольно редко и используются при декорировании каменного товара.

По плавкости глазури делятся на *тугоплавкие* (плавкость в интервале температур 1250–1400°C), для которых характерно повышенное содержание оксидов кремния и алюминия, и *легкоплавкие* (плавкость при температурах 900–1250°C), богатые щелочными и щелочно-земельными оксидами и часто содержащие *PbO*. Тугоплавкие глазури обычно нефриттованные (сырые); легкоплавкие, используемые в производстве фаянса и майолики – фриттованные.

По исходному составу глазури подразделяются на *полевошпатные* и *бесполевошпатные*, по назначению – на *фарфоровые* и *фаянсовые*.

Поведение глазури при обжиге и ее конечные свойства определяются не только поведением и свойствами стекловидного слоя, но и характеристиками многослойного композиционного материала – глазурь – промежуточный слой – керамика. Промежуточный слой образуется при плавлении легкоплавких компонентов глазури, которые частично растворяют в себе не только легкоплавкие компоненты, но и кремнезем и глинозем керамической подложки, а также заполняют ее открытые поры.

При нагреве керамического изделия с нанесенным слоем глазури уже на стадии сушки могут возникнуть неисправимые впоследствии дефекты. Особенно это касается глазурованного изделия однократного обжига. В числе опасных дефектов – разрывы и трещины в глазурном слое, образующиеся при удалении паров воды из керамики или в результате воздушной усадки глазурного слоя.

В процессе размягчения и растекания глазури на изделиях однократного обжига уже при температурах более 400°C важно обеспечить своевременный выход газообразных продуктов через слой глазури. При высоких температурах важно обеспечить относительно малую вязкость глазури, чтобы не задерживать выход пузырей газа через глазурный слой. При температурах растекания глазури в ее составе могут протекать химические процессы, при которых наблюдается выделение кислорода из восстанавливаемых оксидов кобальта, меди и др.

Температура плавления глазури при повторном обжиге фарфора и однократном обжиге глазурованных изделий должна соответствовать конечной температуре обжига. При этом важно обеспечить завершение процессов спекания керамики и образования подобного по своему химическому составу стекловидного слоя.

При охлаждении появившийся расплав застывает (760–780°C) на керамической поверхности в виде стекла, его дальнейшее сжатие происходит в интервале хрупкости и должно быть согласовано со сжатием керамики.

При значительном несовпадении температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) образуется либо отскок глазури (керамика сжима-

ется быстрее, чем остывающая глазурь), либо ее цек (керамика не дает сжаться глазури с большим ТКЛР).

Свойства глазури определяются ее составом, то есть сочетанием содержащихся в ней оксидов. Определяющую роль играют такие свойства глазури, как *плавкость* (характеризует температуру появления расплава стекла), *ТКЛР* (определяет возможность образования цека), *кислотность* (определяет прочность сцепления с материалом керамики), *вязкость* (определяет возможность образования многих дефектов) и т.д.

Плавкость глазури определяют числом плавкости, учитывая отношение содержания легкоплавких оксидов к содержанию тугоплавких, помноженных на постоянные плавкости отдельных оксидов. На практике определяют интервал растекания глазури.

Коэффициент кислотности рассчитывают, как кислородное отношение кислотных эквивалентов ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  и др.) к эквивалентам оснований ( $R_2O$ ,  $RO$ ) в составе глазури. Типичное значение коэффициента кислотности полевошпатовых глазури для фарфора – 1,8–2,5; фриттованных глазури для фаянса – 1,5–2,5. Фаянсовые глазури выбирают с учетом коэффициента кислотности керамики: на более основной материал керамики (содержащий большое количество щелочных и щелочно-земельных оксидов) наносят более кислую глазурь.

ТКЛР глазури рассчитывают, учитывая вклад каждого оксида с известными для этого соединения ТКЛР (пропорциональный его содержанию в глазури). ТКЛР весьма отличаются у разных керамических материалов, в соответствии с ними подбирают ТКЛР глазури (табл. 3.1) [92].

Таблица 3.1

**Значения ТКЛР для керамических глазури**

| Материал, на который наносится глазурь | Температурный интервал растекания глазури, °С | ТКЛР глазури, $10^{-7} \cdot ^\circ C^{-1}$ , в интервале температур 20–400°С |
|--|---|---|
| Майолика                               | 900–1080                                      | 55–85   |
|  | 1050–1180                                     | 80–100  |
| Облицовочная плитка                    | 950–1100                                      | 45–80   |
| Хозяйственный фаянс                    | 1040–1180                                     | 80–100  |
| Хозяйственный фарфор                   | 1320–1380                                     | 45–50   |
| Санитарно-техн. фарфор                 | 1240–1260                                     | 50  |

Свойства глазури регулируют, изменяя их химический состав, рассчитанный на основании свойств отдельных оксидов. Так, щелочные оксиды снижают температуру плавкости, увеличивают ТКЛР, уменьшают химическую стойкость и твердость глазурированного покрытия. Щелочно-земельные оксиды повышают температуру разлива, однако сокращают интервал растекания и могут вызвать помутнение глазури.

Роль других оксидов:

*Оксид бора* – сильный плавень, снижает ТКЛР, обеспечивает глазури хороший блеск, термостойкость, твердость.

*Оксид свинца* – один из самых сильных плавней, обеспечивает хороший разлив, красивый блеск, придает эластичность глазури, но при этом снижает ее твердость и стойкость. Большая проблема – токсичность  $PbO$ , поэтому он практически исключен из состава пищевых глазурей, то есть глазурей, используемых в качестве покрытий керамической посуды. Однако оксид свинца до сих пор используют в майоликовых глазурах, так как он необыкновенно повышает яркость красок и обеспечивает прочное сцепление с керамикой.

*Оксид алюминия* повышает тугоплавкость, вязкость, прочность, стойкость глазури, но ухудшает ее разлив. Повышенное содержание  $Al_2O_3$  делает глазурь склонной к образованию наколов.

*Диоксид кремния* также увеличивает тугоплавкость, вязкость, химическую стойкость и снижает ТКЛР глазурного покрытия.

Глушителями стекла являются оксиды титана, циркония, олова. Наиболее активно используется в производстве глухих глазурей  $ZrO_2$ , обеспечивающий хороший белый цвет.

Для приготовления глазурей необходимо соблюдать чистоту. Исходные материалы промывают, для их измельчения в шаровых мельницах применяют малоистирающиеся уралитовые или корундовые мелющие тела. При помоле и получении шликера используют нежесткую воду, а также обязательно проводят электромагнитное обогащение.

Приготовленная глазурная суспензия (глазурный шликер) обычно имеет вязкость 40–50 %, плотность – 1,3–1,5 г/см<sup>3</sup>, pH = 8–9. Большое внимание уделяется зерновому составу глазури, так как ее перемол может привести к образованию *сборки*, недомол – к плохому разливу и неоднородности.

Реологические свойства глазури оказывает большое, иногда решающее влияние на получение бездефектного покрытия. Избыточная влажность приводит к слишком тонкому слою глазури, ее малая вязкость – к появлению потеков. Наоборот, чрезмерная вязкость глазурной суспензии не дает возможности получить однородное покрытие. При приготовлении глазурных суспензий используют электролиты и другие добавки, способствующие повышению устойчивости и текучести.

Дефекты глазурного слоя весьма разнообразны и связаны с несколькими группами причин:

- несоблюдение рецепта или плохая подготовка глазури (натечи, наплывы, наколы, сборка, сухой край, сухость глазури, цек, отскок);
- несоблюдение правил нанесения глазури на поверхность изделия (плешины, сухой край, сухость глазури, летелый край, матовость);
- неаккуратность при хранении и садке в печь изделий с нанесенной глазурью (слипыш, засорка);
- нарушение режима термообработки (вскипание глазури, плешины, сборка, матовость, волнистость, недоразлив, прыщ).

Для обеспечения качественного глазурования иногда используют предварительное ангобирование изделия, покрывая его фоновым промежуточным

слоем, состав которого согласован с составом керамики. Этот прием широко используют там, где требуется декоративное покрытие плоских поверхностей, например, на напольных и облицовочных плитках.

*Ангобом* (франц. engobe) называется покрытие на керамике, наносимое в виде тонкодисперсного порошка (суспензии) на основе глин. Ангоб применяется в качестве маскирующего, декоративного покрытия и как промежуточный слой для покрытия глазурью грубозернистой керамики (рис. 3.2). Различают ангобы глинисто-песчаные и флюсовые. В состав ангоба могут входить цветные или беложгущиеся глины, каолин, кварцевый песок, флюсы и окрашивающие пигменты. Наиболее простой ангоб может содержать 80–95 мас.% тугоплавкой глины и 5–20 мас.% подглазурной краски. В отличие от глазури, ангоб не образует стекловидного слоя, а лишь создает уплотненный слой керамики с пониженной пористостью. Благодаря более плотной структуре поверхности прочностные свойства ангобированного изделия улучшаются. Для ангоба не характерны дефекты глазури, связанные с выходом газообразных продуктов из керамики, повреждающие слой покрытия. Прочность покрытия и согласование его ТКЛР с керамической основой регулируют введением в состав ангоба флюсов.

Глазури и ангобы наносят на поверхность предварительно очищенного от пыли и увлажненного полуфабриката различными способами: окунанием в суспензию, поливом, пульверизацией, вручную (кистью, тампоном), присыпкой полуфабриката слоем сухого глазурного порошка.



Рис. 3.2. Изделия, покрытые ангобом

Различные способы нанесения глазури имеют свои достоинства и недостатки. Хорошее качество покрытия достигается при нанесении глазурной суспензии окунанием и поливом, однако при поливе можно покрыть за один прием лишь одну сторону, что явно недостаточно, например, для посуды. Пульверизация (распыление) обеспечивает получение равномерного тонкого слоя, ее используют для нанесения глазури на необожженное изделие (при окунании или поливе полуфабрикат может размокнуть). Недостаток пульверизации – большие потери глазури. Сухие способы нанесения глазурного порошка весьма экономны и перспективны, но пока распространены лишь в некоторых технологиях изготовления керамических плиток.

Крупногабаритные изделия допустимо глазуровать в сыром виде, в том

числе поливом и окунанием, и обжигать однократно, если газообразные продукты, выделяющиеся при обжиге, не приводят к появлению дефектов глазури.

Глазурь может также наноситься на поверхность отформованного изделия электрофорезом и газовым осаждением.

### 3.1. Глазури для плитки

Высокие декоративно-художественные качества глазурованных керамических плиток в сочетании с хорошими физико-механическими свойствами, недефицитность исходного сырья и сравнительно невысокая себестоимость позволили им занять ведущее положение в широкой гамме строительных отделочных материалов (рис. 3.3).

Глазури для керамической плитки отличаются большим разнообразием. Рассмотрим лишь некоторые из них, оригинальные по составу, дающие качественные защитно-декоративные покрытия и отличающиеся невысокой себестоимостью.

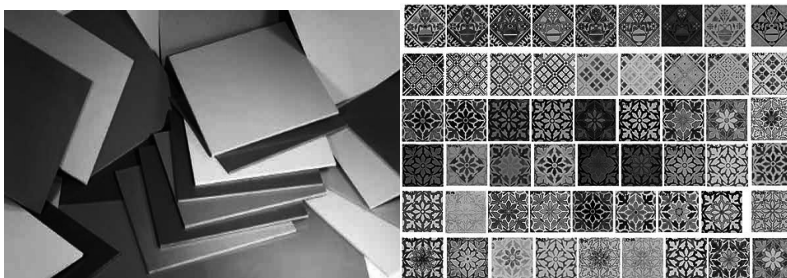


Рис. 3.3. Образцы глазурованных керамических плиток

Для глазурования плиток используют глазури различного состава (табл. 3.2) [92].

Основными сырьевыми компонентами глазури являются: кварцевый песок, каолин, полевые шпаты, соли щелочных и щелочно-земельных металлов, борная кислота, бура, оксиды различных металлов. Их применяют либо в естественном (сыром) виде, либо сплавленными – в виде фритты. Сырые (предварительно не сплавленные) компоненты применяются, например, для глазурования встроенных деталей, обжигаемых однократно.

Компоненты фритты предварительно измельчают до размера зерен не более 1 мм, перемешивают и сплавляют при температуре 1350°C. Фритту тонко измельчают в шаровой мельнице до размера зерен менее 60 мкм, добавляют в нее 8–10 % каолина или тугоплавкой глины. Расход глазури – 4–5 г на одну плитку.

**Составы фритт для глазурования плиток**

| Компоненты       | Прозрачная фритта |      | Цветная фритта |      |      |      |
|------------------|-------------------|------|----------------|------|------|------|
|                  | №1                | №2   | №1             | №2   | №3   | №4   |
| Калиевая селитра | 8,5               | 13,4 | 7,5            | 7,5  | 7,45 | 7,4  |
| Мел              | 4,2               | 6,7  | 3,8            | 3,8  | 3,7  | 3,7  |
| Карбонат бария   | 8,3               | 13,1 | 7,3            | 7,3  | 7,25 | 7,3  |
| Бура             | 16,1              | 25,2 | 14,2           | 14,2 | 14,2 | 14,3 |
| Борная кислота   | 14,6              | 3,3  | 13,0           | 12,8 | 12,9 | 12,9 |
| Кварцевый песок  | 48,3              | 38,3 | 43,0           | 42,6 | 42,5 | 43,0 |
| Оксид никеля     | -                 | -    | 11,2           | -    | -    | -    |
| Оксид меди       | -                 | -    | -              | 11,8 | -    | -    |
| Оксид кобальта   | -                 | -    | -              | -    | 12,0 | -    |
| Оксид марганца   | -                 | -    | -              | -    | -    | 11,4 |

В том случае, когда в состав глазури входят растворимые в воде соединения, глазурная смесь вначале сплавляется, что в керамике называется *фриттованием*. Легкоплавкие глазури в основном являются фриттованными, а тугоплавкие – нефритрованными.

Вязкость расплавленных глазурей зависит от их химического состава. Она повышается с введением  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и снижается при введении солей щелочных металлов. Влажность глазури 40–45 %, плотность – 1,89–1,42 г/см<sup>3</sup>.

Прозрачные глазури применяют чаще для покрытия фарфоровых и фаянсовых изделий. Для получения изделий с надежным глазурным покрытием необходимо, чтобы огнеупорность глазурей соответствовала температуре обжига изделий, а также, чтобы ТКЛР глазури и покрываемого изделия были по возможности идентичными, иначе возможно отскакивание глазури или появление мелкой сетки трещин. Этот дефект глазурного покрытия в керамике получил название *цека*.

Полуфарфоровые и фаянсовые изделия однократного обжига покрывают тугоплавкими глазурями. Легкоплавкие глазури применяются для покрытия гончарных, изразцовых, кирпично-черепичных облицовочных материалов и изделий. Глухие глазури (эмали) приготавливаются путем введения в состав глазурных смесей так называемых *глушителей*. Так, например,  $SnO_2$ , введенный в состав глазури, при сплавлении придает ей белый цвет. Свинцовые прозрачные глазури становятся непрозрачными уже при введении 5–6 мас. %  $SnO_2$ . Следует отметить, что свинцовые глазури вредны для здоровья человека, а оловянные дороги, поэтому их следует заменять на менее вредные и более дешевые стронциевые, циркониевые и др.

Глушители должны иметь показатель светопреломления отличный от этого показателя для основного прозрачного сплава, и чем больше разность этих показателей, тем сильнее действие глушителя. Глушитель не должен растворяться в прозрачной основе.

Эмали, как и глазури, могут быть не только белыми, но и цветными, окрашенными в различные цвета путем введения в их состав солей и оксидов

металлов. Например, для получения синих глазурей добавляют 2–3 мас.%  $CoO$ ; зеленых – до 4 мас. %  $Cr_2O_3$  и 7 мас. %  $CuO$ ; коричневых – до 10 мас. %  $MnO_2$ ; красные глазури получаются при введении  $Cu_2O$  (обжиг в восстановительной среде).

Глазурная смесь наносится тонким слоем на предварительно обожженную и хорошо подсушенную, а также очищенную от пыли и жировых пятен поверхность глазуруемого изделия. Из глазурной массы при этом отсасывается вода, а минеральные составные части ее тонким слоем откладываются на поверхности изделия. После подсушивания изделия обжигаются до полного расплавления и розлива глазури.

Нанесение глазурей на изделия осуществляется различными способами:

1. Окунание изделий в глазурную суспензию.
2. Полив глазурной суспензией (применяется для изделий с плоской поверхностью). Разновидностью этого способа является пульверизация (применяется для изделий с рифленой поверхностью). При этом глазури можно смешивать между собой и получать интересные сочные цвета.

3. Роспись кистью – применяется в случае отделки изделия цветными глазурями по рисунку и рельефу. Набранную на кисть цветную глазурь накладывают ровным слоем на ограниченный углубленным контуром участок. При помощи кисти обмазывают глазурью и крупногабаритные изделия.

4. Нанесение глазури в электростатическое поле. При этом способе плитки, транспортируемые тросовым конвейером, проходят между коронирующим и осадительным электродами, к которым подключен электрический ток (напряжение 60–70 кВ). В условиях электростатического поля сухая глазурь, подаваемая в глазуровочную камеру сжатым воздухом через форсунки, равномерно тонким слоем покрывает поверхность плитки.

Термическая стойкость глазурованных керамических материалов в основном зависит от правильного подбора керамического черепка и глазури. На практике обычно состав глазури подгоняют к составу керамических материалов, то есть в случаях их несоответствия изменяют состав глазури.

Одну и ту же глазурь нельзя применять для всех сортов керамических изделий. При определении пригодности глазури для покрытия композиционных керамических материалов необходимо учитывать температуру их обжига, цвет плиток после обжига и соответствие ТКЛР керамики и глазури, поэтому очень важно подобрать состав глазури.

Так как многие компоненты легкоплавких глазурей, применяемых в основном для облицовочных плиток, растворимы в воде, то смесь этих материалов предварительно сплавляют (фриттуют), после чего расплав выливают в воду, а затем размалывают с добавкой глиняного материала и воды.

Одной из главных проблем химии и технологии керамических материалов является вопрос о характере связи и силе сцепления между черепком и глазурью. Сцепление между фазами в гетерогенных системах определяется соотношением их поверхностной энергии, поверхностного натяжения между фа-

зами сцепления. Сцепление осуществляется как за счет сил Ван-дер-Ваальса между фазами, так и за счет образования промежуточных соединений. Для оценки возможного взаимодействия между фазами принято рассматривать смачивание между компонентами. Некоторые авторы полагают, что в случае хорошей смачиваемости глазурью керамического черепка между ними обязательно существует некоторое химическое взаимодействие в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз. Полагают также, что слабое смачивание глазурью объясняется отрицательным электрическим зарядом, существующим на поверхности керамики.

Исследователями [93] установлено, что для получения глазурованной керамической плитки с повышенной термостойкостью необходимо, чтобы величина ТКЛР у керамического материала была выше не более, чем на 1,5 %. Глазурь наносится на горячую плитку, температура которой 65–85°C.

Для художественно-промышленных изделий, в том числе облицовочной плитки, декоративных панно и др. в Германии разработаны интересные составы глазурей [94]. Однако предложенные глазури не являются экологически безопасными, поскольку содержат соединения свинца. Вместе с тем существует большое количество бессвинцовых глазурей, типовые составы которых приведены в табл. 3.3 [15].

Простейший состав легкоплавкой глазури, дающий качественное белое покрытие на поверхности керамической плитки для внутренней облицовки, включает, мас. %: бой оконного листового стекла 95,0; глина Веселовская 5,0. Температура обжига глазури 820°C [95].

Таблица 3.3

**Типовые составы глазурей для нанесения  
на плитку для внутренней облицовки**

| Компоненты             | Содержание в составах глазурей, мас. % |      |      |       |
|------------------------|--|------|------|-------|
|                        | 24/70                                  | ДМ-2 | В-9  | ЛГ-19 |
| Борная кислота         | 25,4                                   | 14,0 | 22,0 | 25,1  |
| Бура                   | -                                      | 17,0 | -    | -     |
| Борат кальция          | 22,0                                   | -    | 11,6 | 8,1   |
| Песок кварцевый        | 16,6                                   | 33,0 | 25,0 | 31,0  |
| Циркониевый концентрат | 12,0                                   | 8,0  | 15,7 | 8,0   |
| Каолин                 | 12,5                                   | 5,5  | 4,7  | 4,8   |
| Поташ                  | 6,0                                    | 2,5  | -    | 1,1   |
| Оксид цинка            | -                                      | 5,0  | 3,5  | 4,8   |
| Сода                   | 5,0                                    | -    | 6,3  | 3,7   |
| Доломит                | 0,5                                    | 11,0 | -    | 5,3   |
| Криолит                | -                                      | 4,0  | 6,3  | 5,8   |
| Барий углекислый       | -                                      | -    | 4,7  | 2,3   |

Для получения глазурного покрытия на керамической облицовочной плитке возможно применение и более сложного состава безфриттовой глазури, мас. %: бой тарного или оконного стекла 60,0–90,0; каолин 5,0–20,0; по

крайней мере один компонент из группы: силикат натрия, сода кальцинированная, гидроокись калия, плав щелочей *NaOH* и *KOH* 5,0–20,0 [96]. Температура обжига такого покрытия 960–1000°C. Фритту здесь заменяет стеклобой.

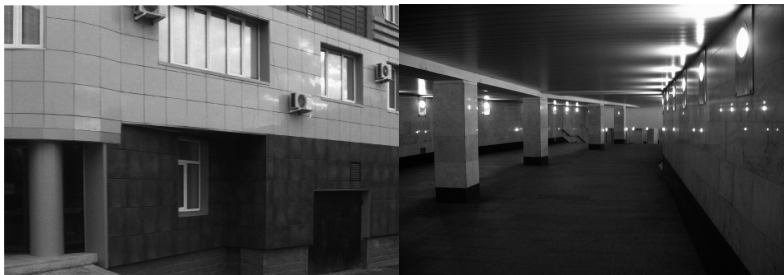


Рис. 3.4. Облицовка фасадной плиткой

Ассортимент плиток для облицовки фасадов, как по цвету глазури, так и по фактуре лицевой поверхности насчитывает более 200 наименований. Наиболее распространены цветные глазурованные плитки, применение которых дает возможность архитекторам и дизайнерам обеспечить высокий художественно-эстетический уровень отделки. Выпускаются также крупноразмерные глазурованные плитки типа “плинк”, “керамогранит” универсального назначения. Кроме облицовки фасадов их применяют для облицовки внутренних стен и цоколей общественных и производственных зданий, подземных и наземных переходов (рис. 3.4).

Для фасадной плитки хорошо себя зарекомендовали составы глазурей, приведенные в табл. 3.4 [97].

Плитки керамические для полов производят более 40 типов различных форм и размеров (рис. 3.5). Плитки используются для настила полов в промышленных, общественных и жилых зданиях. Напольные плитки отличаются высокой плотностью и низкой истираемостью.

Наиболее просты по своему составу керамические массы для производства напольных плиток, которые содержат 70–75 мас. % глины и 20–25 мас. % различных плавней [15]. Для глазурования таких плиток применяют в основном сырые глазури, их типовые составы приведены в табл. 3.5.

Важно, чтобы глазурованная поверхность плитки для полов была не только износостойка, но и не скользила. В ряде случаев применяют глазури с противоскользящим эффектом. Известна, например, шихта противоскользящей глазури, включающая фритту, каолин, корунд и до 20 мас. % шлака медной плавки (свыше 100 мас. % основного состава глазури) [98].

Большую часть выпускаемой керамической плитки (облицовочной, фасадной, для полов) декорируют. Существует значительное количество способов декорирования керамической плитки. Цветовое и композиционное исполнение декора выбирают в соответствии с формой и цветом плиток.

**Глазури для фасадной плитки**

| Компоненты        | Содержание в составах глазурей, мас. % |      |      |
|-------------------|--|------|------|
|                   | 23Ц                                    | ЗС-5 | Б-2  |
| Кварцевый песок   | 25,0                                   | 53,6 | 28,0 |
| Мел               | 8,0                                    | -    | 8,0  |
| Бура              | 35,0                                   | -    | 22,3 |
| Полевой шпат      | 17,0                                   | -    | -    |
| Циркон            | 15,0                                   | -    | 7,7  |
| Глинозем          | -                                      | 2,8  | -    |
| Сода              | -                                      | 5,4  | -    |
| Борная кислота    | -                                      | 28,9 | -    |
| Селитра натриевая | -                                      | 9,3  | -    |
| Оксид цинка       | -                                      | -    | 4,7  |
| Каолин            | -                                      | -    | 17,2 |
| Доломит           | -                                      | -    | 6,9  |
| Барий углекислый  | -                                      | -    | 5,2  |



Рис. 3.5. Полы, настиленные керамической плиткой

Таблица 3.5

**Типовые глазури для напольных плиток**

| Компоненты             | Содержание в составах глазурей, мас. % |      |      |
|------------------------|--|------|------|
|                        | I                                      | II   | III  |
| Датолитовый концентрат | -                                      | 44,1 | 34,8 |
| Борат кальция          | 31,5                                   | -    | -    |
| Перлит арагацкий       | 36,0                                   | 19,3 | 20,0 |
| Нефелиновый концентрат | -                                      | -    | 7,8  |
| Песок кварцевый        | 9,6                                    | 9,8  | -    |
| Глинозем технический   | -                                      | -    | 3,7  |
| Оксид цинка            | 1,9                                    | -    | -    |
| Каолин                 | -                                      | 6,8  | 8,7  |
| Цирконовый концентрат  | -                                      | 20,0 | 21,0 |
| Мел обогащенный        | 1,9                                    | -    | -    |
| Барий углекислый       | 4,8                                    | -    | -    |
| Глина Веселовская      | 14,3                                   | -    | -    |

Широко применяется способ декорирования керамической плитки путем набрызгивания на свежеглазурованную поверхность изделий глазурей другого цвета, иногда – с другим значением поверхностного натяжения. Этим способом можно получить мраморовидное покрытие, покрытие с оплавленными каплями, с удлинненными полосками (рисунок “безрезка”) и др. (рис. 3.6) [99].

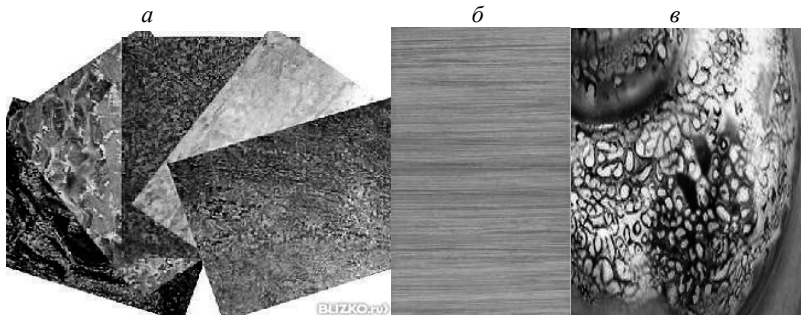


Рис. 3.6. Глазурные покрытия: мраморовидное (а), “безрезка” (б), с оплавленными каплями (в)

В ряде случаев применяется *аэрография* – нанесение красочного покрытия путем напыления аэрозоля краски на поверхность черепка или глазури сплошным слоем или по трафарету [100]. Осуществляется данный процесс с помощью специального устройства – аэрографа (рис. 3.7). Такой способ удобен при нанесении рисунка на панно из плиток (рис. 3.8).



Рис. 3.7. Аэрограф

В 80-е годы прошлого века широкое распространение получило производство облицовочных плиток с одно- или многоцветным рисунком, нанесенным в процессе глазурования на лицевую поверхность плитки методом *сериографии* (рис. 3.9). Мاستику для нанесения рисунка на глазурованную поверхность плитки методом сериографии готовят из фритты основной глазури, которую смешивают с 5–35 мас. % выбранного пигмента и 35–40 мас.% трансформаторного или вазелинового масла [15].

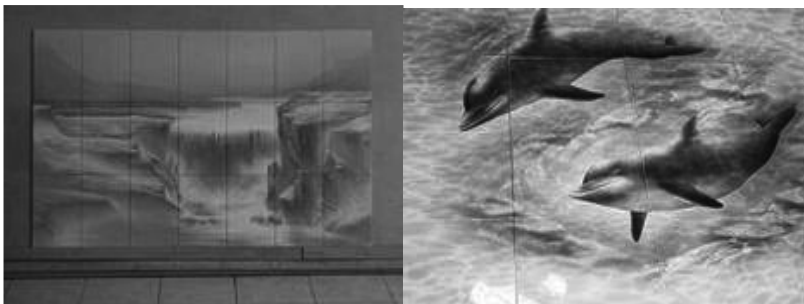


Рис. 3.8. Панно с рисунками, нанесенными методом аэрографии

Декорирование *деколью* заключается в последовательном переносе керамической краски на поверхность черепка или глазури, отпечатанных керамическими красками на специальной гуммированной бумаге с многоцветных рисунков (деколей), покрытых лаковой пленкой. Современная технология и полиграфическая техника позволяют печатать деколи трафаретным и офсетным способами практически с любого оригинала. Деколи, изготовленные офсетным способом, дают более тонкую цветопередачу рисунка, шелкотрафаретные деколи позволяют получать яркие, рельефные изображения с толстым красочным слоем (рис. 3.10) [100].

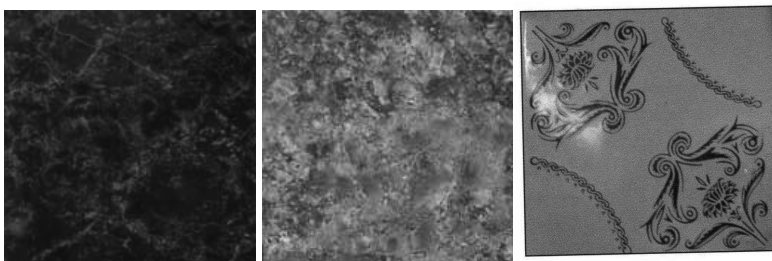


Рис. 3.9. Глазурованная плитка, декорируемая методом сериографии

Один из современных способов декорирования керамической плитки заключается в том, что керамические краски наносят каким-либо механическим способом на поверхность плиток, а затем изделия покрывают матовой глазурью. Во время обжига краски вплавляются в слой глазури и орнаментальный рисунок хорошо просматривается [13].

Керамические краски в основном представляют собой смеси плавня (флюса) – легкоплавкого стекла и пигмента. В зависимости от температуры обжига к пигменту добавляют до 30 мас.% флюсующих материалов. Флюсы для керамических красок изготавливают в виде фритты, получаемой сплавлением сырьевых материалов, содержащих соединения свинца, бора, цинка, щелочных и щелочно-земельных металлов, а также кремния и алюминия.

Флюсы должны быть хорошо проплавлены, однородны, без посторонних включений.

Керамические пигменты представляют собой минеральные красители в виде твердых растворов, химических соединений или механических смесей оксидов металлов, получаемые, как правило, при прокаливании с добавлением минерализаторов. Цвет глазури придают следующие оксиды металлов: зеленый – оксид хрома, синий – оксид кобальта, вишнево-красный – оксид меди, темно-серый – оксид никеля и др. (рис. 3.10 и 3.11).

К минеральным пигментам относят окрашенные шпинели, гранаты, корунды, фосфаты, молибдаты, ванадаты, селениды и т.п. Носителями цвета в таких пигментах являются оксиды металлов переменной степени окисления, таких как железо, марганец, никель, хром, кобальт, кадмий, сурьма, молибден, вольфрам и др. (табл. 3.6). Пигменты должны обладать высокой окрашивающей способностью и цветовой стойкостью, сохранять цвет в условиях приготовления керамической краски и ее применения при декорировании изделий.

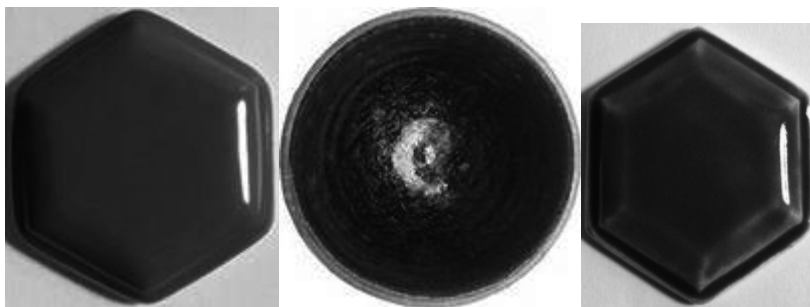


Рис. 3.10. Глазурные покрытия

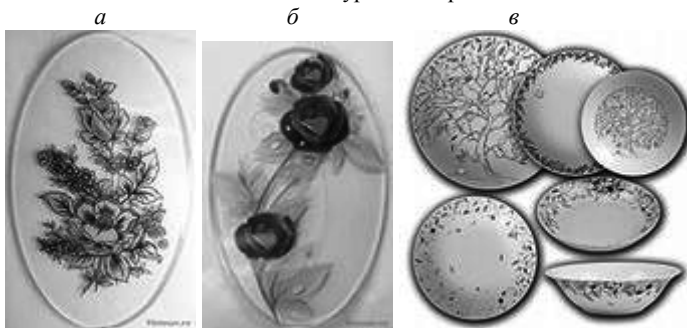


Рис. 3.11. Декоративные элементы для кухонных фасадов “золотая роза” (а) и “красная роза” (б) и кухонная посуда с керамической деколью (в)

**Качественный состав пигментов  
и предельная температура обжига красок**

| Краска     | Элементы, оксиды которых составляют основу краски | Предельная температура обжига, °С |
|------------|---|-----------------------------------|
| Синяя      | Кобальт, магний, алюминий, цинк                   | 1350–1380                         |
| Зеленая    | Хром, кобальт, алюминий, цинк                     | 1350–1380                         |
| Желтая     | Олово, свинец, титан, сурьма, цирконий, ванадий   | 1350–1380                         |
| Розовая    | Хром, алюминий, олово, цинк                       | 1300–1350                         |
| Коричневая | Хром, железо, марганец, цинк                      | 1250–1300                         |
| Черная     | Кобальт, хром, железо                             | 1300–1350                         |

Для повышения белизны и заглушенности глазурного покрытия в ряде случаев целесообразно использовать двухслойное покрытие плиток, предусматривающее нанесение первого маскирующего слоя белого ангоба, а затем второго слоя глухой или прозрачной глазури [101]. Наличие тонкого слоя ангоба между изделием и глазурью позволяет повысить цекоустойчивость плиток.

### 3.2. Глазури для керамического кирпича

Керамический кирпич на протяжении столетий остается незаменимым строительным материалом. Постройки из него стоят веками. На долю кирпича приходится более 50 % общего производства стеновых материалов. В современном строительстве большое внимание уделяется лицевому кирпичу.



Рис. 3.12. Фасады из лицевого кирпича

Применение лицевого кирпича позволяет значительно улучшить внешний облик зданий. При этом он выполняет одновременно две задачи: является несущим стеновым материалом и одновременно – материалом для высококачественной долговечной отделки. Фасады из лицевого кирпича не требуют

последующего оштукатуривания, окрашивания или облицовки другими материалами, в результате чего можно добиться экономии трудозатрат по сравнению с устройством, например, оштукатуренных фасадов, которые при эксплуатации также требуют периодического ремонта (рис. 3.12).

Как правило, цвет лицевого кирпича обусловлен составом используемой глины. Совершенно другие эстетические возможности представляет глазурованный кирпич, цветовая гамма которого гораздо шире. В частности, на одном из кирпичных заводов США производится глазурованный кирпич более 40 цветов и оттенков [102].

Глазурованный кирпич можно использовать для оформления фасадов зданий и при создании мозаичного панно в интерьерах помещений. Широкая цветовая гамма позволяет реализовать практически любую идею оформления (рис. 3.13).



Рис. 3.13. Образцы глазурованного кирпича (*а*), мозаичное панно из глазурованного кирпича на фрагменте фасада (*б*)

Глазурованный кирпич для украшения храмов, зданий применялся еще в V в. до н.э., некоторые из которых сохранились до настоящего времени. Это храмы в Древнем Египте, знаменитые ворота Иштар в Вавилоне, дворцы и гробницы в г. Сузы (Иран), мечети в Самарканде (Узбекистан), дворцы в Китае. В более позднее время глазурованный кирпич стал широко применяться в Европе. Использовался глазурованный кирпич и в дореволюционной России. Исторических примеров применения глазурованного кирпича в прошлом очень много.

Глазурованный кирпич обычно имеет высокую цену, но она напрямую зависит от технологии производства. В России распространена технология производства глазурованного кирпича на кирпичных заводах, когда он обжигается в верхних слоях туннельных печей совместно с сырцом в течение нескольких десятков часов. Авторами [102] предложена более рациональная технология, суть которой заключается в следующем. Для изготовления глазурованного кирпича используют обожженный кирпич, который предварительно сортируют, чтобы на поверхности ложков и тычков не было трещин и сколов. На шлифовальных станках обрабатываются две плоскости (ложок и

тычок) и фаски, прилегающие к этим плоскостям (рис. 3.14). При удовлетворительном качестве поверхности кирпича сошлифовываются только фаски.

С участка шлифовки кирпич подается на участок загрузки вагонеток туннельной печи. Кирпич укладывается на вагонетки таким образом, чтобы покрываемые глазурью поверхности кирпича были открыты. Кирпич устанавливается с зазором, который необходим для частичного попадания глазури на поверхность постели кирпича.

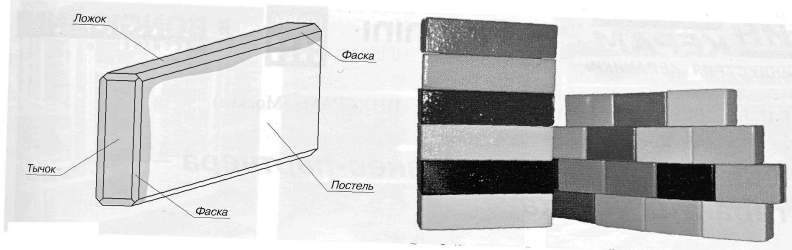


Рис. 3.14. Один из современных способов глазурования керамического кирпича

Поверхности ложка, тычка и частично постели покрывают глазурью методом пульверизации. В технологии используются специально разработанные легкоплавкие глазури с температурой обжига 700–750°C. Обжиг кирпича производят в туннельной печи с терморadiационными нагревателями, позволяющими сократить время обжига до 10–15 мин. Готовый глазурованный кирпич снимают с вагонеток, сортируют и упаковывают.

Основные достоинства глазурованного кирпича по новой технологии:

- широкая цветовая гамма, основные цвета – бежевый, голубой, зеленый, синий, вишневый, серый, белый (рис. 3.14);
- высокая прочность сцепления глазури с поверхностью;
- повышенная морозостойкость, не менее 100 циклов;
- эксплуатация в любых климатических условиях;
- долговечность;
- легкий уход за поверхностью.

В современном строительстве глазурованный кирпич используют для отделки фасадов зданий и сооружений, лестничных клеток, вестибюлей и т.п. Глазурование кирпича позволяет придать ему комплекс уникальных свойств. Получают глазурованный кирпич как методом двукратного обжига (глазурную суспензию наносят на обожженный кирпич), так и однократным обжигом (глазурью покрывают кирпич-сырец).

Глазурованный кирпич, обладая не только декоративностью, но и долговечностью, не требует ремонтно-восстановительных работ на протяжении всего срока службы зданий. Глазурованная керамика в сочетании с керамической неглазурованной применяется в строительстве для достижения многоцветных решений. Например, в США, где имеются богатые сырьевые запасы

качественного глинистого сырья, большим спросом пользуется лицевой глазурованный кирпич. Там его вырабатывают до 80 цветовых оттенков. Добавляемые к глазури окрашивающие добавки составляют от 2 до 10 % от массы [18].

Известно, что срок жизни кирпичных заводов составляет свыше 40 лет, и за это время структура рынка продукции существенно изменяется. Так, в России, где с конца 80-х гг. XX в. количество кирпичных заводов сократилось почти в три раза [103], в последние годы, несмотря на экономические трудности, появился спрос на глазурованный кирпич, в связи с чем был возобновлен его выпуск. В частности, Ревдинским керамическим заводом (Свердловская обл.) выпускается кирпич с глазурным покрытием желтого, голубого, зеленого, белого и темно-синего цветов [104]. Из этого следует, что глазурованный керамический кирпич в большей или меньшей степени будет востребован и в будущем, а поиск и усовершенствование глазурей (как и керамических масс), пригодных в производстве кирпича, создание новых рецептур является актуальной задачей. Рассмотрим некоторые, наиболее удачные из глазурей, применяющиеся для нанесения на керамический кирпич.

В Германии для глазурования керамического кирпича издавна используются глазури, включающие свинцовый глет. В качестве примера можно привести коричневую кирпичную глазурь, содержащую (мас. ч.): глина 100, мел 10, свинцовый глет 57, пиролюзит 8 [94]. Такой состав глазури позволяет получать качественное покрытие на поверхности кирпича и не утратил своей практической ценности в настоящее время.

Приведем еще два состава глазурей, позволяющих получить прочные стекловидные покрытия на поверхности керамического кирпича из легкоплавких глин (табл. 3.7) [18].

*Таблица 3.7*

**Составы глазурей для кирпича из легкоплавких глин**

| Компоненты                            | Состав № 113 | Состав № 120 |
|---------------------------------------|--------------|--------------|
| Полевой шпат                          | 30,0         | 27,0         |
| Кварц                                 | 34,0         | 27,0         |
| Целестин                              | 12,0         | 12,0         |
| Сода                                  | 2,0          | -            |
| Бура                                  | 19,0         | 30,0         |
| Магнезит                              | 3,0          | 4,0          |
| Интервал обжига, °С                   | 960–1040     | 920–1000     |
| ТКЛР×10 <sup>7</sup> °С <sup>-1</sup> | 80           | 80           |

Оригинален предложенный во Франции способ [105] глазурования кирпича при температуре, не превышающей 1000°С. Способ предусматривает нанесение на поверхность керамического изделия смеси, содержащей, мас. %: измельченный природный барит – 30–80; стекло или фритта 20–70, плавящиеся в интервале температур 600–950°С. Обжиг изделий рекомендуется осуществлять при температурах 800–1000°С.

Были проведены исследования по глазурованию керамического кирпича с его однократным обжигом. Для изготовления образцов, подлежащих глазурованию, была выбрана глина Мало-Ступкинского месторождения (Ивановская обл.). Химический состав глины (мас. %):  $SiO_2$  52,0–75,1;  $Al_2O_3$  12,67–21,94;  $Fe_2O_3$  2,7–6,44;  $CaO$  1,76–7,07;  $MgO$  1,08–5,42;  $SO_3$  0,87; п.п.п. 3,01–12,09 [106]. Глина полуокислая, умеренно пластичная, слабозасоренная, легкоплавкая. Относительная влажность глины 17,8–27,1 %, коэффициент чувствительности к сушке 1,32–2,72; воздушная усадка 6,4–10,8 %. Огнеупорность глины 1050°C.

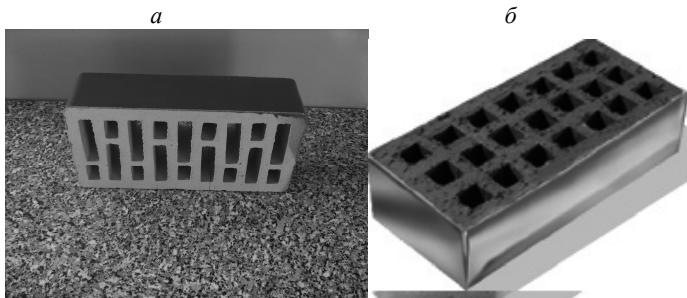


Рис. 3.15. Глазурованная поверхность кирпича (а);  
кирпич, декорированный позолотой (б)

Образцы размером 30×65×10 мм формовали пластическим способом из глины вышеуказанного состава и подвергали сушке в естественных условиях до влажности 2–6 %. Для приготовления глазурной суспензии использовали состав фритты глушенной глазури [107], предназначенной для нанесения на облицовочную плитку. Температурный интервал наплавления глазури на кирпич (как и на плитку) 950–1000°C. Нанесенное на поверхность образцов из красножгущейся глины глазурное покрытие имело зеленоватый цвет (для приготовления глазури использовалось низкачественное сырье, загрязненное соединениями железа). На покрытии отмечен цек, других существенных дефектов не наблюдалось. Морозостойкость глазури составила 10 циклов. Вследствие невысокой морозостойкости глазури такой глазурованный кирпич может быть рекомендован к использованию для строительства только в южных районах.

Сотрудниками НИИ “Стройкерамика” (Московская обл.) еще в 70-е гг. XX в. были разработаны очень удачные составы фритт и глазурей (составы 4 и Е-20) для изделий на основе легкоплавких и тугоплавких глин (табл. 3.8, 3.9), используемых в производстве керамического кирпича. Расход глазурей 450–500 г/м<sup>2</sup> [18].

Таблица 3.8

**Составы фритт, разработанных для изделий на основе легкоплавких и тугоплавких глин**

| Компоненты                      | Состав 4 | Состав Е-20 |
|---------------------------------|----------|-------------|
| Песок люберецкий                | 41,5     | 30,5        |
| Глинозем                        | 7,9      | -           |
| Мел                             | 11,3     | 4,0         |
| Доломит                         | -        | 9,0         |
| Борная кислота                  | 29,9     | -           |
| Бура                            | -        | 20,0        |
| Поташ                           | 5,4      | -           |
| Оксид цинка                     | -        | 10,0        |
| Диоксид циркония                | 6,6      | -           |
| Циркон                          | -        | 8,0         |
| Сода кальцинированная           | 1,4      | -           |
| Барий углекислый                | -        | 9,0         |
| Температура политого обжига, °С | 980      | 1050        |

Таблица 3.9

**Составы глазурей, разработанных для изделий на основе легкоплавких и тугоплавких глин**

| Компоненты  | Состав 4 | Состав Е-20 |
|---|----------|-------------|
| Фритта  | 95,0     | 90,0        |
| Глина веселовская   | 5,0      | 10,0        |
| Карбоксиметилцеллюлоза  | 0,3      | -           |
| Примечание: карбоксиметилцеллюлоза добавляется сверх 100 мас. % |          |             |

В очень редких случаях глазурованный кирпич декорируется. Известен выпуск кирпича, покрытого красной глазурью и кирпича, декорированного позолотой (рис. 3.15) [104].

### 3.3. Глазури для санитарно-технических изделий

Для придания санитарно-техническим изделиям водонепроницаемости и эстетического вида их покрывают глазурью. Глазурование производят преимущественно пульверизацией на вращающихся столах в кабинах с аспирационной установкой. Влажность шликера – 45 %.

Глазури для санитарно-технических изделий должны обладать химической стойкостью и твердостью не ниже 6 единиц по минеральной шкале, иметь ровную и гладкую поверхность (рис. 3.16). Применяют почти исключительно белые глазури, которые могут быть прозрачными и глухими. Некоторые составы глазурей для санитарно-технических изделий приведены в табл. 3.10 [93].



Рис. 3.16. Санитарно-технические изделия

Таблица 3.10

**Составы глазурей для санитарно-технических изделий**

| Компоненты                   | Для изделий (мас. %) |      |                |      |            |
|------------------------------|----------------------|------|----------------|------|------------|
|                              | Фаянсовых            |      | Полуфарфоровых |      | Фарфоровых |
|                              | № 1                  | № 2  | № 1            | № 2  |            |
| Полевой шпат                 | 40,4                 | 20,9 | -              | 26,7 | 25,5       |
| Кварцевый песок              | 31,3                 | 19,6 | 10             | 26,6 | 25,4       |
| Мел                          | 17,3                 | 5,8  | -              | 11,3 | 10,8       |
| Опока                        | -                    | -    | 14,5           | -    | -          |
| Диоксид циркония (обоженный) | 3,5                  | 3,9  | 3,8            | 3,4  | 3,3        |
| Карбонат бария               | -                    | 4,3  | -              | 7,2  | 6,9        |
| Глина                        | 0,5                  | 4,3  | -              | -    | 4,0        |
| Каолин                       | 7,0                  | 0,9  | 6,7            | 8,8  | 3,1        |
| Фритта циркониевая           | -                    | 39,4 | -              | -    | -          |
| Бентонит                     | -                    | 0,9  | -              | -    | 1,4        |
| Гидроборацит                 | 10                   | -    | -              | -    | -          |
| Оксид цинка                  | -                    | -    | -              | -    | 3,3        |
| Пегматит                     | -                    | -    | 51,5           | -    | -          |
| Циркон                       | -                    | -    | -              | 10,6 | 14,4       |
| Тальк                        | -                    | -    | -              | -    | 5,2        |

Глазуровочный состав наносят на отформованное изделие после сушки или первого обжига. При обжиге глазурь оплавляється и покрывает изделие тонкой блестящей пленкой.

По температуре розлива различают глазури: тугоплавкие, предназначенные для глазурования фарфора (температура розлива 1250–1400°C), и легкоплавкие, предназначенные для глазурования фаянса (температура розлива 900–1250°C). Сырьем для приготовления тугоплавких глазурей служат полевой шпат, кварц, каолин, а также добавки мела и магнезита. Исходные материалы подвергают совместному мокрому помолу в шаровой мельнице и полученную водную суспензию наносят на изделия. Для снижения температуры розлива легкоплавких глазурей в них дополнительно вводят соли щелочных или щелочноземельных металлов, а также соединения свинца. Поскольку легкоплавкие глазури содержат водорастворимые компоненты, а также окси-

ды свинца, исходную шихту подвергают фриттованию. Это необходимо, так как водорастворимые компоненты, переходя в глазурный шликер, вызывают нарушение однородности покрытия за счет их концентрации в поверхностных слоях, а свинец обуславливает его токсичность.

При фриттовании в результате взаимодействия с кремнеземом водорастворимые компоненты шихты становятся нерастворимыми, а свинецсодержащие компоненты – нетоксичными. Полученный стеклообразный состав (фритту) гранулируют, выливая в воду, гранулы измельчают мокрым помолом с добавлением недостающих компонентов, и полученный глазурный шликер наносят на изделие. Соответственно, такие глазури называют фриттованными, а тугоплавкие, не подвергаемые предварительной обработке, – сырыми.

Глазури наносят на санитарно-технические изделия ровным тонким слоем, иногда используя красители (соли или оксиды металлов с переменной валентностью (меди, никеля, кобальта, хрома, марганца). Растворяясь в глазурном слое, красители придают ему соответствующий оттенок вследствие образования окрашенных силикатов. Глазурование толстостенных изделий производят после их сушки.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Какие разновидности имеют глазури по внешнему виду, художественным особенностям, способу приготовления, плавкости и назначению?
2. Какими факторами определяются свойства глазурей и каким образом можно регулировать эти свойства?
3. В результате чего могут возникнуть дефекты глазурного покрытия?
4. Что собой представляют ангобы и в чем их отличие от глазурей?
5. На какие керамические изделия наносят легкоплавкие, а на какие – тугоплавкие глазури?
6. Для каких целей в глазурях используют глушители и каковы требования к ним?
7. Какими способами осуществляется нанесение глазурей на керамические изделия?
8. Какие существуют способы декорирования керамической плитки?
9. Каковы основные достоинства глазурованного керамического кирпича?
10. Каковы основные требования к глазурям для покрытия санитарно-технических изделий?

## **4. ДЕКОРИРОВАНИЕ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ**

Декоративные покрытия наносятся на стеклоизделия с целью повышения их эстетических показателей. Нормативно-техническим документом (ГОСТ 24315) декорированные стеклоизделия подразделяются на две группы [108]:

- декорированные в горячем состоянии;
- декорированные в холодном состоянии.

Основным критерием для такой классификации являются термические свойства стекол, такие как температура, ниже которой стекло приобретает хрупкость ( $T_g$ ), и температура, выше которой в стекле начинают проявляться свойства, типичные для жидкого состояния ( $T_f$ ). Величина температурного интервала  $T_g - T_f$  определяется химической природой стекла и для различных стекол колеблется от нескольких десятков до сотен градусов [109].

Выделение способов декорирования стеклоизделий в горячем состоянии основано на том, что обработка происходит в температурном интервале выше  $T_g$  или не превышающем  $T_f$ , когда стекломасса находится в пиропластическом или вязкотекучем состоянии.

Выделение способов декорирования стеклоизделий в холодном состоянии в самостоятельную группу связано с тем, что нанесение декоративных покрытий происходит при температуре ниже  $T_g$ , когда стекло находится в хрупком состоянии.

Однако такая классификация способов декорирования не учитывает некоторых особенностей получения декоративных покрытий. Выделяется семь основных групп способов декорирования стеклоизделий в холодном состоянии [108]:

- изделия из стекла с плоской гранью;
- изделия из стекла с алмазной гранью;
- изделия из стекла с матовой шлифовкой;
- гравированные изделия из стекла;
- изделия из стекла с пескоструйной обработкой;
- изделия из стекла, декорированные травлением.

Седьмая группа включает все остальные способы декорирования, такие как декорирование росписью, шелкотрафаретной печатью, распылением, переводными картинками [108].

Однако в стандартной классификации декоративных покрытий не отражены новые способы украшения стеклоизделий, в частности, *плазменное напыление*. Авторами [110] предлагается дополнить стандартную классификацию деления декоративных покрытий с учетом вида и толщины декоративного покрытия (табл. 4.1). Из таблицы видно, что в группу покрытий включены способы декорирования, при которых используются материалы, толщина которых на поверхности стеклоизделий составляет десятки, сотни и, в отдельных случаях, тысячи мкм (объемные и вспененные силикатные краски) [111]. В эту группу и отнесены плазменные покрытия.

Декоративные покрытия, полученные на основе драгоценных металлов и оксидов других металлов, имеющие толщину в несколько мкм, включены в группу «пленок».

К беспленочным способам декорирования авторами [110] отнесено декорирование медной и серебряной протравой, так как при декорировании этими

способами происходит диффузия и отложение ионов металлов в поверхностном слое стеклоизделия, и поэтому толщина покрытия равна размерам ионов меди или серебра.

Таблица 4.1

**Классификация декоративных покрытий по толщине**

| № п/п | Тип декора                | Материал декора     | Характеристика способов декорирования | Толщина, мкм |
|-------|---------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------|
| 1     | Покрытия                  | Силикатные краски   | Декалькомания                         | 50–100       |
|       |                           |                     | Трафаретная шелкография               | 100–250      |
|       |                           |                     | Роспись                               | 150–300      |
|       |                           |                     | Аэрография                            | 150–250      |
|       |                           |                     | Плазменное напыление                  | 75–275       |
| 2     | Пленки                    | Металлы и их оксиды | Аэрозольные                           | 5–10         |
|       |                           |                     | Ирризация                             | 1–5          |
|       |                           |                     | Люстровые краски                      | 10–15        |
|       |                           |                     | Термовакuumные покрытия               | 1–5          |
|       |                           |                     | Покрытия из драгоценных металлов      | 1–20         |
| 3     | Бес пленочное окрашивание | Металлы             | Медная протрава                       | 0            |
|       |                           |                     | Серебряная протрава                   | 0            |

По результатам экспериментальных исследований авторами [110] сделаны следующие выводы:

- изучены основные факторы, характеризующие надежность, безопасность и эстетические свойства декоративных покрытий, полученных традиционными способами и методом плазменного напыления;
- показаны преимущества плазменных декоративных покрытий по сравнению с декоративными покрытиями, полученными традиционными способами и возможность их использования при производстве стеклянных бытовых изделий как самостоятельного способа декорирования, так и в сочетании с традиционными способами.

**4.1. Матирование стекла и изделий из него  
методом плазменной обработки**

Матирование стекла – технология создания матовой поверхности, придание шероховатости и непрозрачности (операция, противоположная полировке). При помощи матирования можно создавать матовый рисунок на поверхности стекла. Все современные способы матирования стекла обладают определенными преимуществами и недостатками. При матировании поверхность стекла может быть обработана различными способами и таким образом, чтобы она могла рассеивать свет. Матированную поверхность можно получить следующими способами:

- механической обработкой;
- химической обработкой;

- нанесением матовых обжиговых покрытий;
- нанесением матовых безобжиговых (органических) покрытий;
- обработкой альтернативными источниками энергии.

Механическая обработка может осуществляться шлифованием, гранением, гравированием и пескоструйной обработкой. Шлифование – это процесс снятия слоя стекла абразивным инструментом. Обычно шлифование включает две стадии. На первой стадии производят обдирку или грубое шлифование с применением крупнозернистых абразивов. На второй стадии, которая называется *дистировка*, или тонкое шлифование, поверхность обрабатывают последовательно все более мелкими абразивными порошками.

Сущность процесса *шлифования* заключается в следующем. Шлифовальный круг, вращающийся в горизонтальной или вертикальной плоскости, опирается своей тяжестью на зерна абразива, находящиеся на поверхности обрабатываемого изделия. Само изделие при шлифовании перемещается в горизонтальной или вертикальной плоскости вращательным или прерывисто-поступательным движением. Зерна абразива перекатываются и проникают в пространство между поверхностью стекла и шлифующей деталью.

В точках соприкосновения зерен абразива с поверхностью стекла возникают трещины. При многократном действии зерен абразива в поверхностном слое стекла образуется сеть микротрещин. В процессе последующего проката зерен с поверхности стекла удаляются осколки с образованием микровыколов. Непрерывное поле микровыколов образует матовую поверхность. Глубина микровыколов в зависимости от размера используемых зерен абразива может составлять от 3 до 30 нм. В процессе шлифования используется большое количество воды. Вода, проникая в образующиеся микротрещины стекла, оказывает расклинивающее действие и снижает поверхностную площадь стекла. Это в свою очередь повышает производительность шлифования.

К недостаткам процесса шлифования с использованием абразивных зерен можно отнести значительную энергоемкость, дополнительную операцию регенерации отработанных материалов и использование больших объемов воды.

*Гранением* называется способ обработки, при котором на поверхности стеклоизделий режущей кромкой абразивных инструментов создаются узоры в виде разнообразных надрезов (рис. 4.1, а). Разновидностью гранения является алмазная резьба, отдельные элементы которой напоминают граненые драгоценные камни и вызывают игру света (рис. 4.1, б).

Под *гравированием* понимают вид обработки, при которой на поверхности изделия вырезаются различные изображения, орнаменты и надписи (рис. 4.2). Гравированные рисунки бывают как выпуклые, так и углубленные. По своей сути процесс гранения не отличается от процесса шлифования стекла и ему присущи все те же недостатки.

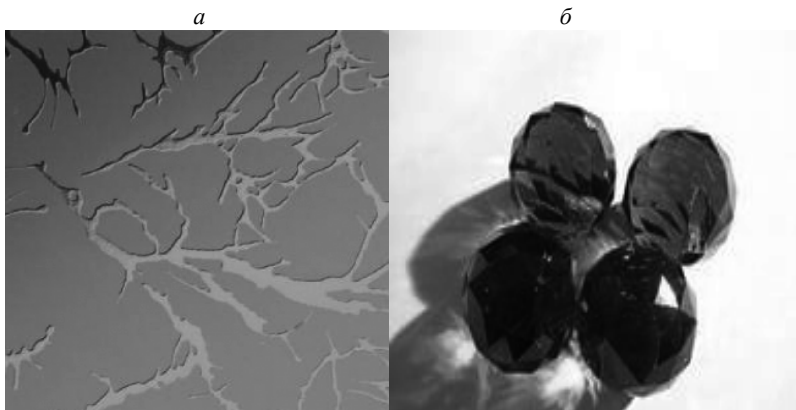


Рис. 4.1. Граненое стекло в виде узоров (а) и алмазной резьбы (б)



Рис. 4.2. Гравировка по стеклу

*Пескоструйная обработка* (рис. 4.3, а) заключается в том, что слой стекла снимается струей свободно падающего абразивного материала (песка). Последний может подаваться потоком жидкости под давлением или газовым потоком. В производственных условиях в основном используют пневматические установки инжекционного, градиентного или вакуумного типа [109, 112]. Способы пескоструйной обработки совершенствуются и в настоящее время за счет использования песка с заданной гранулометрией [113].

К преимуществам пескоструйной обработки можно отнести высокую производительность процесса матирования стеклоизделий и возможность использования трафаретов практически из любых недорогих материалов (картон, фольга и др.). Недостатками данного способа являются энергоем-

кость пневматических установок, обязательное использование принудительной отсасывающей вентиляции, высокая запыленность в рабочей зоне, а также использование персоналом индивидуальных средств защиты.

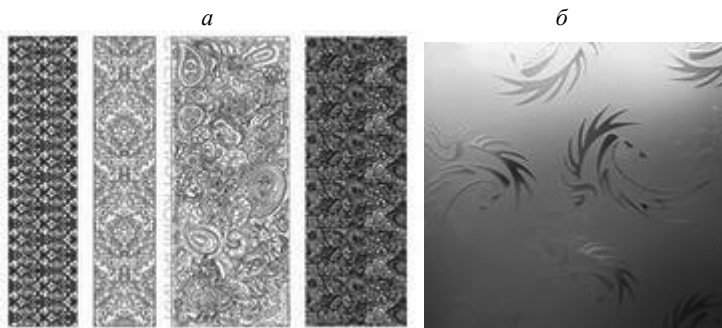


Рис. 4.3. Стекло, матированное пескоструйной обработкой (а) и химическим травлением (б)

Химический способ матирования (рис. 4.3, б) по сравнению с механической обработкой поверхности стекла имеет ряд преимуществ. Во-первых, этот способ заключается в использовании реакции фтористоводородной кислоты и ее солей с поверхностью стекла. Во-вторых, значительно снижаются энергозатраты за счет устранения шлифовального оборудования. В-третьих, для матирования поверхности стекла не используется абразивный материал.

Матирование поверхности стекла фтористым водородом в виде продукта взаимодействия плавикового шпата с серной кислотой и известью, известно с 1670 года [114]. Этот способ применялся в Германии, но позже эта техника была забыта. В 1725 г. снова появились рекомендации по травлению стекла.

Для матирования поверхности стеклянных изделий можно использовать любой растворимый кислый фторид. Однако в промышленных условиях лучше всего оправдали себя фториды аммония и калия [114].

В зависимости от способа нанесения соединений фтора на поверхность стекла различают:

- матирование пастой;
- матирование в растворе;
- матирование парами фтористоводородной кислоты;
- матирование печатью и письмом;
- матирование сухими составами.

Матирование пастой применяется преимущественно для декорирования стеклянных бытовых товаров как вспомогательный этап, например, в дополнение к гравировке. В состав паст обычно входит как главный компонент кислый фторид аммония или калия, а также сернокислый барий и декстрин. К недостаткам данного способа можно отнести то, что пасту необходимо наносить очень быстро, чтобы на поверхности не образовались пятна при нанесе-

нии пасты в разное время. Эта техника нанесения пасты кистью требует также высокой квалификации специалистов, так как от их умения зависит качество матирования.

Матирование в растворе применяется на заводах по производству стеклянных бытовых товаров, а также в производстве осветительного и листового стекла. Этот способ по сравнению с матированием пастами обладает рядом преимуществ. Так, в пастах матирующий компонент находится в пересыщенном растворе, а в ваннах – в значительно меньшей концентрации. Это в свою очередь позволяет регулировать процесс матирования в широких пределах.

Качество матирования изделий в растворе, как правило, лучше, чем при применении пасты. Технология матирования при этом очень проста. Матирующие составы готовят следующим образом. Растворяют в определенных соотношениях фториды аммония или калия и другие компоненты в растворе фтористоводородной кислоты.

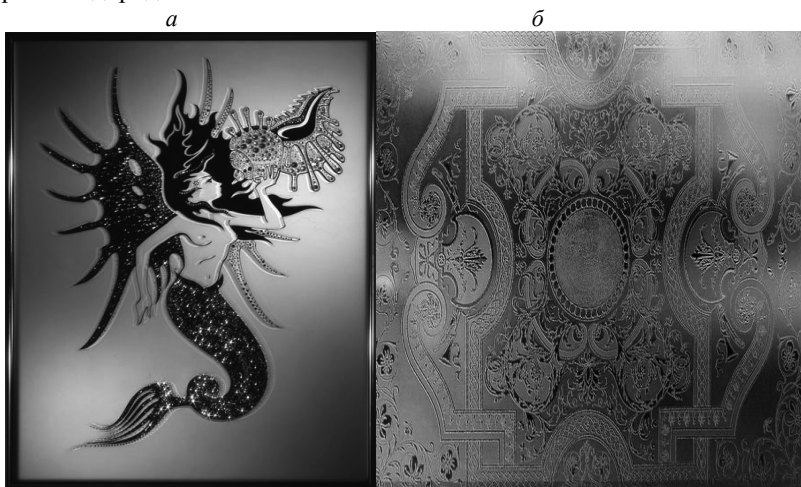


Рис. 4.4. Теневое матирование (а) и матирование в сочетании с травлением (б)

Для декоративной обработки стеклянных бытовых товаров химическое матирование применяют как самостоятельно, так и в комбинациях с другими способами декорирования (гравировкой, живописью, цветной протравой золочением и др.). Оригинальные декоративные эффекты получают путем комбинирования техники матирования с химической полировкой стекла. Данный вид декорирования получил название *теневое матирование* (рис. 4.4, а). В самостоятельный вид декорирования можно выделить матирование в сочетании с травлением, когда вытравленный орнамент затирают специальным лаком, а поверхность покрывают с помощью кисти матировочной пастой (рис. 4.4, б) [114].

Матирование парами фтористоводородной кислоты в присутствии водян-

ного пара используют для матирования листового стекла и других стеклянных изделий. В настоящее время этот способ мало распространен. Недостатком данного способа является использование закрытой камеры, последующее отсасывание паров фтористоводородной кислоты и сложность регулирования степени матирования и качества поверхности стекла.

При матировании печатью и письмом раствор, состоящий из фторида аммония, фтористоводородной кислоты и глазурина, наносят на поверхность стеклоизделия пером, кистью или штемпелем. В результате на поверхности стекла за 10–15 минут образуются метки, надписи, узоры и т.п. Недостатком данного способа является возможность образования прерывистых линий и нечетких рисунков при неполном обезжиривании поверхности изделий.

С целью массового переноса и размножения увеличенных или уменьшенных рисунков одновременно на большое количество изделий применяют пантографы и шлифовальные машины. Перед декорированием поверхность изделий покрывают восковым слоем, в котором острая игла прорезает рисунок. Затем изделие погружают в травильную ванну, в которой вдоль прорезанных линий стекло протравливают. В результате на поверхности стеклоизделия образуется долговечный рисунок. Оставшийся после декорирования слой смывают горячей водой. К преимуществам данной репродуктивной техники можно отнести высокую производительность и управляемость. Недостатком является то, что данной техникой можно наносить относительно несложные рисунки простых форм и конфигураций.

Все методы химической обработки являются экологически вредными, требующими специальных очистных сооружений.

Матовую поверхность получают путем нанесения на стеклоизделия обжиговых покрытий, имитирующих эффект травления [115]. К преимуществам данного способа относят устранение энергоемкого оборудования при шлифовании абразивными кругами, а также вредных химических соединений, используемых при химическом матировании. Недостатком является то, что при этом методе матирования стеклоизделия имеют поверхность не такую гладкую, как в случае «настоящего травления» [115].

Безобжиговые покрытия, имитирующие эффект матирования, можно получить путем нанесения на поверхность стеклоизделий органических белых и полупрозрачных лаков и красок, а также таких полимеров, как полиуретановые и эпоксидные композиции. По сравнению с механическими и химическими способами матирования данный способ менее энергоемок и безвреден. Однако такие органические покрытия недолговечны из-за низкой твердости и механической прочности [115].

Таким образом, существующие методы матирования обладают как преимуществами, так и недостатками. Из альтернативных источников энергии в настоящее время используется по существу один тип – лазерный луч. Работы в области использования детонационного матирования находятся в стадии разработки, а следовательно, о целесообразности данного способа еще гово-

рять рано.

Основной тенденцией разработки новых способов матирования стекла является высокая производительность процесса и низкие энергетические затраты на единицу продукции. Это позволит отечественным производителям выпускать конкурентоспособную продукцию.

Одним из направлений в разработке высокоэффективных способов матирования является использование в этих целях низкотемпературной плазмы [116].

#### **4.2. Модифицирование поверхности стекла при плазменном матировании**

В процессе плазменного напыления меди на стекло происходит быстрый локальный разогрев поверхностного слоя подложки и его последующее быстрое остывание. Вследствие этого поверхностный слой подложки модифицируется, что подтверждено рядом исследований.

При исследовании показателя преломления по глубине размягченной зоны в стеклянных подложках после напыления слоя меди толщиной 100–150 нм установлено, что этот показатель для хрусталя изменяется от 1,544 до 1,538; для сортового стекла селеновый рубин – от 1,531 до 1,528; для сортового стекла, окрашенного хромом, – от 1,524 до 1,522.

Такое изменение показателя преломления в поверхностном слое стекол вызвано возникновением термических напряжений. Величина остаточных напряжений в поверхностных слоях стекол, по данным [110], составляла 2,5–2,8 МПа, то есть не превышала допустимые напряжения, равные 3,0 МПа [117]. Вследствие быстрого остывания поверхностные слои имели более высокую микротвердость (табл. 4.2).

*Таблица 4.2*

#### **Микротвердость исследуемых стекол**

| № п/п | Наименование стекла                | Микротвердость, МПа     |                            |
|-------|------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
|       |                                    | до плазменной обработки | после плазменной обработки |
| 1     | Свинцовый хрусталь                 | 4950                    | 5050                       |
| 2     | Сортовое стекло, окрашенное хромом | 5070                    | 5160                       |
| 3     | Сортовое стекло – селеновый рубин  | 5120                    | 5220                       |
| 4     | Черный марблит                     | 4850                    | 5010                       |
| 5     | Сортовое бесцветное стекло         | 5200                    | 5330                       |
| 6     | Листовое стекло                    | 5480                    | 5580                       |

Это позволило сделать вывод, что при остывании после плазменного напыления меди происходит частичное термическое упрочнение поверхностного слоя стекла.

В случае использования в качестве подложки стекла необходимо учитывать термостойкость стекол и температуру их перехода из хрупкого состояния в пиропластическое ( $T_g$ ).

В процессе плазменного напыления меди на стекло, частицы металла обладают металлическим импульсом ( $P$ ) и теплосодержанием ( $Q$ ). Чем ниже  $T_g$  стекла, тем меньшие значения  $P$  и  $Q$  могут иметь напыляемые для матирования частицы. Благодаря механическому импульсу и приносимой теплотой, расплавленная частица меди в точке контакта со стеклом значительно деформируется, размягчает и деформирует поверхность подложки. При этом в поверхностном слое подложки протекают процессы, которые совмещаются по времени друг с другом. В процессе остывания поверхностного слоя стекла в размягченной зоне возникают напряжения. При переходе стекла из пиропластического состояния в хрупкое под действием напряжения возникают микротрещины, в дальнейшем развивающиеся в микросколы. Чем глубже размягчаются слои, тем значительнее термоудар и тем выше напряжение в поверхностном слое стекла.

В размягченном слое стекла вследствие нарушения равновесия образуются газовые включения или “мошка” размером 20–50 мкм. Быстрое произвольное остывание приводит к закаливанию поверхности подложки, микротвердость ее повышается, изменяется показатель преломления. Остаточные напряжения в поверхностных слоях остывшей подложки обусловлены самой природой стекла (за время нагрева и остывания релаксационные процессы не происходят).

С увеличением толщины покрытия на подложке в ней возрастает глубина размягченной зоны, увеличивается количество микросколов, накапливаются остаточные напряжения. В результате этого прочность сцепления снижается, возрастает время остывания. Это способствует более полному протеканию релаксационных процессов в подложке и соответственно повышению прочности сцепления покрытия с основой.

При остывании между покрытием и подложкой возникают напряжения, обусловленные разностью ТКЛР. Расчет напряжений показал, что с увеличением толщины покрытия до 400 мкм, напряжения между покрытием и подложкой могут достигать 90–120 МПа. В дальнейшем все микротрещины развиваются до микросколов, глубина которых при микроскопическом исследовании полированных микрошлифов составила в среднем 80–100 нм [110].

### 4.3. Матирование поверхности стекла при плазменном напылении стали

При плазменном напылении на стекло слоя меди толщиной 400 нм, подложка представляет непрерывную сеть микросколов, которые в своей совокупности образуют высококачественную матированную поверхность, имитирующую “морозное” травление. Такой характер поверхности предопределил целесообразность использования процесса плазменного напыления металлов для матирования стекол сталью. Как показали эксперименты, для этих целей целесообразно использовать стальную проволоку. Во-первых, расплавленные частицы стали не образуют слоя на подложке (происходит их деформация и отслоение вместе с поверхностными участками стекла). Во-вторых, обеспечивается значительный выигрыш во времени для матирования при замене меди на сталь за счет большого количества теплоты, приносимой частицами в точку контакта их с подложкой. Это приводит к образованию в точке контакта стальной частицы со стеклом микросколов (в виду значительного термодара).

Процесс матирования сортовой посуды малопроизводителен, а в ряде случаев вреден для рабочего персонала. Наиболее широко используемым способом матирования стекол является химическое травление. Для этих целей часто используют смеси кислот  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также пасты на основе фторидов и бифторидов аммония. С целью обезвреживания отходов химического травления на заводах создают энергетические очистные сооружения, сливные ямы, отстойники и т.п.

Использование для матирования стекла данного способа позволит не только значительно ускорить процесс, но и устранить недостатки химического матирования.

Для напыления стали используют проволоку диаметром 0,5–2,5 мм, которую вводят в плазменную горелку со скоростью 0,02–0,1 м/с в зависимости от диаметра. Этим обеспечивается непрерывность потока расплавленных частиц. В качестве подложки применяется листовое стекло, которое устанавливается на расстоянии 200–350 мм от среза горелки в зависимости от толщины пластины и параметров работы плазмотрона.

Поскольку частицы стали обладают большим теплосодержанием, чем медные, то они приносят в точку контакта со стеклянной подложкой значительно больше теплоты при плазменном напылении. В связи с этим поверхностный слой стекла размягчается на большую глубину и разогревается до более высоких температур. В результате на поверхности стекла образуются более глубокие микротрещины, которые в дальнейшем образуют более глубокие микровыколки.

Следует отметить, что при плазменном матировании глубину микровыколов (микрошероховатость) в определенных пределах можно регулировать выбором напыляемого материала (меди или стали).

#### 4.4. Исследование технологических факторов декорирования плазменным напылением стеклопорошков на стеклянные бытовые товары

Предложенная авторами [110] технология плазменного напыления стеклопорошков на стеклянные бытовые товары включает несколько основных стадий: подготовку стеклопорошка, обезжиривание поверхности стеклоизделия, подготовку трафарета, наложение на изделие трафарета и при необходимости его предварительный прогрев, установку стеклоизделия на вращающуюся турнетку, плазменное напыление стеклопорошков, снятие трафарета (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Общая технологическая схема декорирования стеклоизделий методом плазменного напыления

При подборе зернового состава стеклопорошков для плазменного напыления необходимо учитывать, что расплавленная в плазменном факеле частица стеклопорошка должна приносить в точку контакта с поверхностью стеклоизделия количество теплоты, достаточное для размягчения поверхностного слоя изделия. Однако при контакте с подложкой в ней не должны возникать микротрещины. Поэтому для плазменного напыления зерновой состав стеклопорошков должен быть строго определенным.

Эксперименты показали, что для напыления на поверхность стеклоизделий пригодны стеклопорошки с размером зерен от 0,08 до 0,32 мм. Более мелкие частицы стеклопорошка непригодны для плазменного напыления по следующим причинам.

Во-первых, при соударении мелкие частицы незначительно размягчают поверхность подложки и вследствие этого имеют невысокую прочность сцепления с подложкой (1,5–2,0 МПа).

Во-вторых, часть мелкой фракции стеклопорошка уносится потоком плазмообразующих газов и не контактирует с поверхностью стеклоизделия.

Фракции стеклопорошков размером более 0,32 мм непригодны для плазменного напыления вследствие того, что при соударении о стеклянную подложку существенно размягчают последнюю. Это приводит к тому, что при быстром самопроизвольном остывании изделия в нем могут возникнуть микротрещины, снижающие прочность сцепления декоративного слоя с подложкой.

С целью получения стеклопорошков заданного состава обработка стеклобоя для плазменного напыления производится в такой последовательности: дробление отходов сортового стекла, помол в фарфоровых мельницах, просев стеклопорошка на ситах с размером ячеек 0,08 и 0,32 мм.

Как показали экспериментальные производственные испытания, на прочность сцепления декоративного покрытия, полученного плазменным напылением, оказывает влияние степень обезжиривания подложки. Прочность сцепления покрытия с подложкой повышается после ее обезжиривания. Обезжиривание поверхности стеклоизделий производится путем протирания ватным тампоном, смоченным в ацетоне или метаноле.

При плазменном напылении стеклопорошков можно получить декоративное покрытие площадью до 90–100 см<sup>2</sup>. В качестве трафарета используется гибкая медная или алюминиевая фольга с перфорацией определенной конфигурации.

При декорировании стеклоизделий плазменным напылением стеклопорошков существуют предельно допустимое расстояние от среза плазменной горелки до его наружной поверхности и предельно допустимая температура, при которой стекло не разрушается.

Предельно допустимая температура газовой струи при оптимальных параметрах работы плазмотрона зависит от состава стекломассы и толщины стенок стеклоизделий (табл. 4.3).

**Критические температуры разрушения стекол  
при плазменном напылении стеклопорошков**

| №<br>п/п | Толщина<br>стенок, мм | Критическая температура для стекла, К |                    |                       |
|----------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------|
|          |                       | Сортовое<br>бесцветное                | Селеновый<br>рубин | Свинцовый<br>хрусталь |
| 1        | 0,5                   | 623                                   | -                  | -                     |
| 2        | 1,0                   | 493                                   | 450                | -                     |
| 3        | 2,0                   | 424                                   | 405                | 387                   |
| 4        | 3,0                   | 392                                   | 384                | 368                   |

Установлено, что чем выше толщина стенок, тем ниже критическая температура термического расширения изделия при плазменном напылении. Экспериментально установлено, что для получения качественных стеклоизделий, декорированных плазменным напылением, расстояние от среза горелки до поверхности стеклоизделий должно составлять 200–500 мкм, а температура должна быть не выше 623 К [110].

При плазменном напылении стеклопорошков на стеклянные подложки могут возникнуть такие пороки: просвет покрытия, нечеткие контуры края декоративного покрытия, скол.

Просвет может образоваться в тех случаях, когда неверно подобрано время плазменного напыления стеклопорошков (то есть времени для плазменного напыления недостаточно). Нечеткие контуры края декоративного покрытия образуются в тех случаях, когда при плазменном напылении стеклопорошков вследствие слабого закрепления на стеклоизделии смещается трафарет. Скол может наблюдаться при перегреве изделий.

Результаты исследования влияния технологических факторов декорирования плазменным напылением стеклопорошков позволяют сделать следующие выводы:

- для плазменного декорирования необходимо использовать стеклопорошки зернового состава 0,08–0,32 мм;
- расстояние от среза плазменной горелки для стеклоизделия в зависимости от его толщины при плазменном напылении стеклопорошка составляет 200–500 мм;
- основными видами брака при плазменном напылении стеклопорошков на стеклоизделия могут быть: просвет, нечеткий контур декоративного покрытия и скол.

**Вопросы для самопроверки**

1. На чем основано выделение способов декорирования стеклоизделий в горячем и холодном состоянии?
2. Какие существуют способы декорирования стеклоизделий?
3. Что собой представляет матирование стекла и какими способами можно

получить матированную поверхность стекла?

4. Какими способами осуществляется механическая обработка поверхности стекла?

5. В чем преимущества химического способа матирования стекла по сравнению с механической обработкой?

6. В чем сущность модифицирования поверхности стекла при плазменном матировании?

7. В чем преимущества матирования поверхности стекла при плазменном напылении стали по сравнению с напылением медью?

8. Какие дефекты могут возникнуть при плазменном напылении стеклопорошков на стеклоизделия?

## **5. ОТДЕЛКА СТЕКЛОВИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ИСКУССТВЕННЫХ КАМЕННЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **5.1. Классификация способов высокотемпературной отделки бетона**

Большинство отечественных и зарубежных специалистов пришли к выводам, что глазурные покрытия обеспечивают долговечность искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих. Это доказывает перспективность такой отделки. Однако проблема высокотемпературной отделки бетонных (железобетонных) изделий, преобладающих в современном строительстве, требует эффективных решений, не только касающихся разработки специальных составов отделочных (в том числе и стекловидных) покрытий, но и создания новых и усовершенствования существующих способов нанесения и закрепления отделочного слоя, а также проектирования специальных технических средств. Все это указывает на необходимость выделения проблемы высокотемпературной отделки бетона в одно из важнейших направлений развития современной технологии. Вместе с тем, к настоящему времени накоплен значительный опыт применения различных способов высокотемпературной отделки этого материала [15]. Необходима, по мнению В. И. Соломатова, новая классификация строительных материалов, основанная не на товарных, а на научных принципах, не на том, что разделяет, а на том, что объединяет различные материалы в группы, виды и классы [118].

Известные способы высокотемпературной отделки бетонных изделий можно разделить на две группы: без предварительного нанесения покрытия; с нанесением отделочного слоя на поверхность изделия. К первой группе следует отнести способы, связанные с оплавлением непосредственно поверхности изделий [67], в том числе с предварительной пропиткой неорганическими вяжущими [119] и растворами солей металлов (для расширения цветовой гаммы образующегося СП) [53, 67].

Во вторую группу входят такие способы высокотемпературной отделки,

как глазурование (эмалирование) [120], оплавление стеклобоя (стеклогранул) [62], напыление частиц стекломатериалов [53], оплавление предварительно нанесенных слоев пасты [53], металлизация [121, 122].

Классификация способов высокотемпературной отделки бетона (рис. 5.1):



Рис. 5.1. Классификация способов высокотемпературной отделки бетонных (железобетонных) изделий

Представленная на рис. 5.1 классификация [70] систематизирует известные способы высокотемпературной отделки бетона и, по существу, является инструментом дальнейшего повышения ее качества.

Согласно технологии, оплавлению подвергаются поверхности изделий с отделочным слоем на гранитном, керамзитовом, аглопоритовом, перлитовом, шамотном, стекольном песках и их сочетаниях. Формирование изделий производится "лицом вверх" или "лицом вниз". "Лицом вверх" – обозначает, что отделочный слой укладывается в конце стадии формирования панели – на самый верх. "Лицом вниз" – отделочный слой укладывается на дно формы. После затвердевания изделия покрытие оплавляется. Во втором случае материал, предназначенный для отделки, наносится на поверхность.

Рассмотрим, в соответствии с вышеприведенной классификацией, две основные группы способов отделки бетонных изделий.

### 5.1.1. Отделка поверхности бетона оплавлением

Существует несколько технологий такой отделки. В Минском НИИСМе разработана технология оплавления плит, балконных экранов, стеновых панелей и других изделий (рис. 5.2) с применением плазмы [53].



Рис. 5.2. Художественное изделие из бетона с оплавленной низкотемпературной плазмой поверхностью

Отделочные слои изготавливаются из цемента и песка в соотношении 1:3, при В/Ц 0,5–0,7. Для получения цветного покрытия используется присыпка цветной стеклокрошкой (крупностью 2,5–5 мм) по свежесуложенному раствору на гранитном, шамотном или перлитовом песке. Крошка после присыпки прикатывается. Расход крошки – 6–8 кг/м<sup>2</sup> отделываемой поверхности. Подготовленная таким образом поверхность изделий предварительно подсушивается. После подсушивания осуществляется оплавление поверхности плазмой, при этом положение обрабатываемых изделий горизонтальное. Для высокотемпературной отделки бетона используются разные типы установок с различным способом генерации теплового потока. Они делятся на две большие группы. В первой группе тепловой поток генерируется с помощью плазмы. Во второй группе тепловой поток идет от инфракрасных излучателей. Плазменные установки могут оплавливать поверхность при помощи непосредственного контакта бетона с плазменным факелом. Инфракрасные излучения генерируются при помощи экранных бесконтактных печей с различными нагревающими элементами – металлическими спиралями или силитовыми стержнями.

Технология Минского НИИСМа была применена при отделке зданий. Для расширения цветовой гаммы отделочных слоев возможно использование цветных заполнителей (туф, стеклобой), которые, оплавляясь, придают изделиям нужную окраску (рис. 5.3).

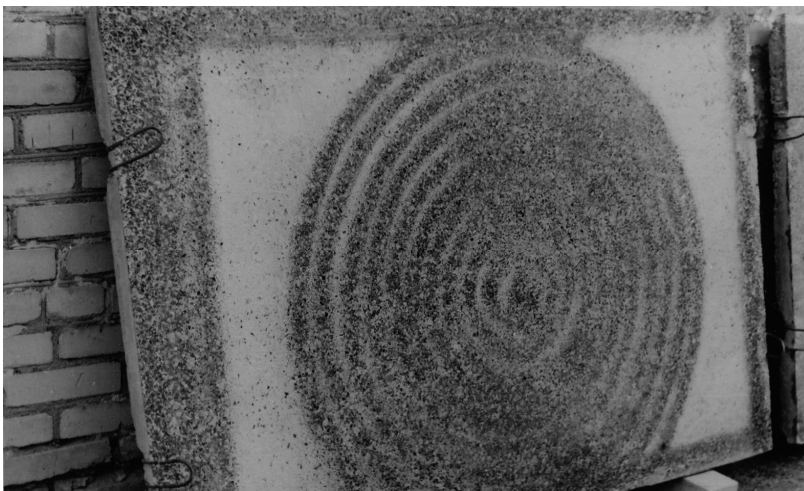


Рис. 5.3. Плита с лицевой поверхностью, оплавленной по технологии Минского НИИСМа

По предложенной в ИвГПУ технологии [123, 124], отделочный слой, представляющий собой стекловидную пленку толщиной 1–2 мм серо-голубого цвета, получают путем оплавливания лицевой поверхности бетонных изделий в струе плазмы. Потеря прочности изделий из тяжелого бетона (М300) в результате плазменной обработки составляет 16 % [124].

Предложенный в ЛИЭИ “огнеструйный” метод отделки бетонных изделий предполагает оплавливание поверхности материалов с применением при обработке плазмой красящих добавок. В частности, эта технология была применена при оформлении сооружений мемориала в Брестской крепости. Возможно получение и так называемого “автолита” [18]. Метод основан на том, что строительные материалы минерального происхождения окрашены в те или иные цвета и, если подействовать на эти материалы пламенем, способным изменить состояние и состав вещества поверхностного слоя, то последний обязательно приобретет окраску, отличную от естественной, то есть возможно “перекрасить” материал за счет имеющихся в нем потенциальных красителей. При обработке поверхности изделий плазмой образуется слой расплавленного материала, после затвердевания которого на изделия остается цветная стекловидная пленка [18].

В этой же работе Н. Г. Корсаком отмечается возможность получения стекловидных покрытий на строительных материалах за счет оплавливания их

поверхности пламенем газовой горелки. Этот метод был опробован в производственных условиях в г. Вильнюсе, где выполнялась отделка фасада производственного здания. Отделке подвергались железобетонные панели, причем операция проводилась вручную горелками, работающими на газовой смеси.

Декоративная фактура, полученная методом оплавления поверхности бетонных панелей газопламенными горелками, характеризуется высокими физико-механическими свойствами и долговечностью. Этот метод применяют для получения декоративных темноокрашенных цоколей, цветных вставок на фасадах зданий, отделки входов, лестничных клеток, устройства декоративных панно на торцах зданий.

### **5.1.2. Отделка поверхности бетона глазурью**

Высокотемпературная отделка стекловидными покрытиями поверхностей бетонных и железобетонных изделий, применяемых в современном строительстве при возведении зданий жилого, производственного, общественного назначения, является нетрадиционным видом отделки, обеспечивающим надежную защиту от коррозии, долговечность и декоративность.

Глазурование бетона (железобетона) является в настоящее время малоизученным, но перспективным направлением отделки. Этот вид отделки имеет свои особенности. Во-первых, глазурование является высокотемпературным способом отделки, что осложняет ее выполнение на бетоне. Во-вторых, поверхность бетона, в отличие от поверхности керамики, является неоднородной, что затрудняет получение качественного покрытия. Кроме того, большинство глазурей, пригодных для керамики, не подходит для отделки бетона, плохо закрепляется на его поверхности.

Вместе с тем, к настоящему времени накоплен некоторый опыт глазурования безобжиговых материалов, позволяющий составить общую классификацию способов высокотемпературной отделки и нанесения глазурей на бетонные поверхности.

Существует несколько различных технологий покрытия поверхности бетонных изделий стеклянным слоем (глазурью). Известен способ отделки строительных материалов, в том числе и бетона, путем нанесения на их поверхность слоя стеклянных гранул с последующим оплавлением, причем гранулы перед нанесением обрабатывают жидким стеклом с красителем. В качестве стекловидных гранул используют измельченный бой оконного и тарного стекла [62].

Отличаются оригинальностью несколько способов отделки бетонных и железобетонных изделий. Согласно технологии, предложенной В.Ф. Черных [67], на поверхность бетонного изделия по подстилающему слою наносят состав легкоплавкой глазури и нагревают до температуры 750–900°C. При этом глазурь равномерно покрывает всю или избранную часть поверхности.

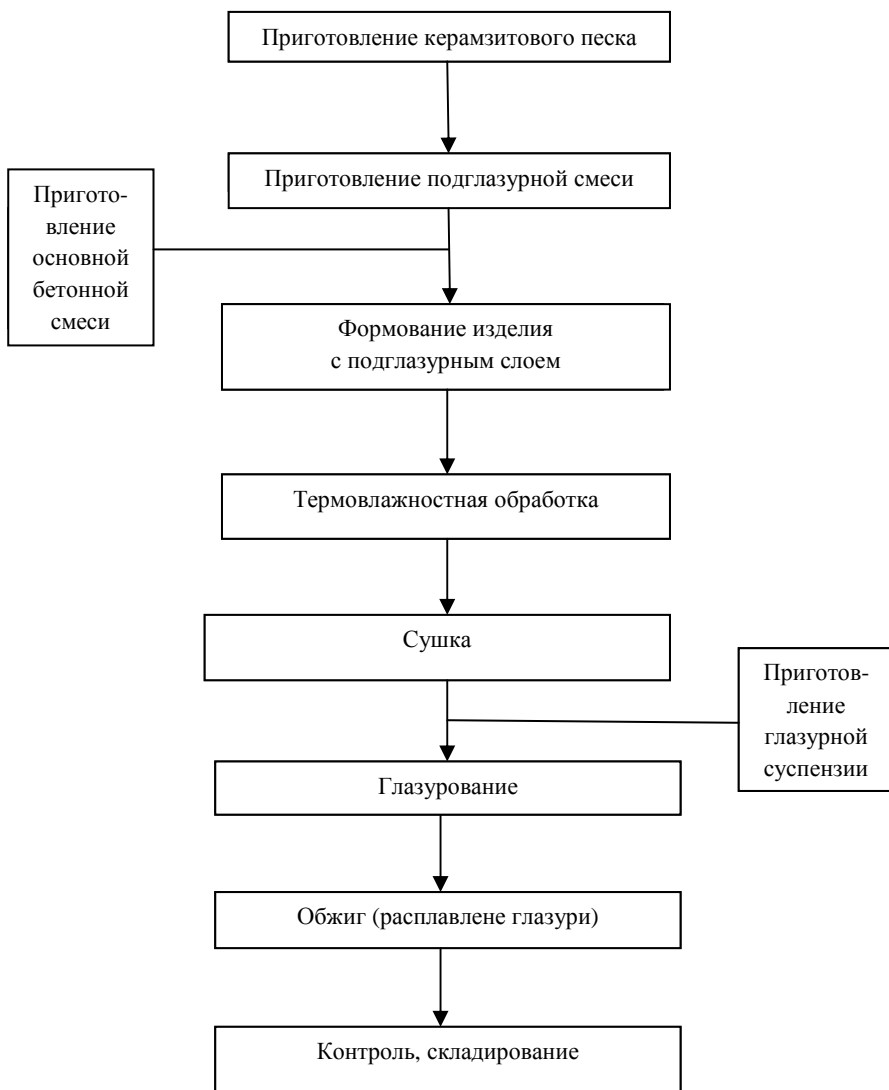


Рис. 5.4. Технологическая схема производства глазурованных бетонных изделий (НИИ “Стройкерамика”)

68

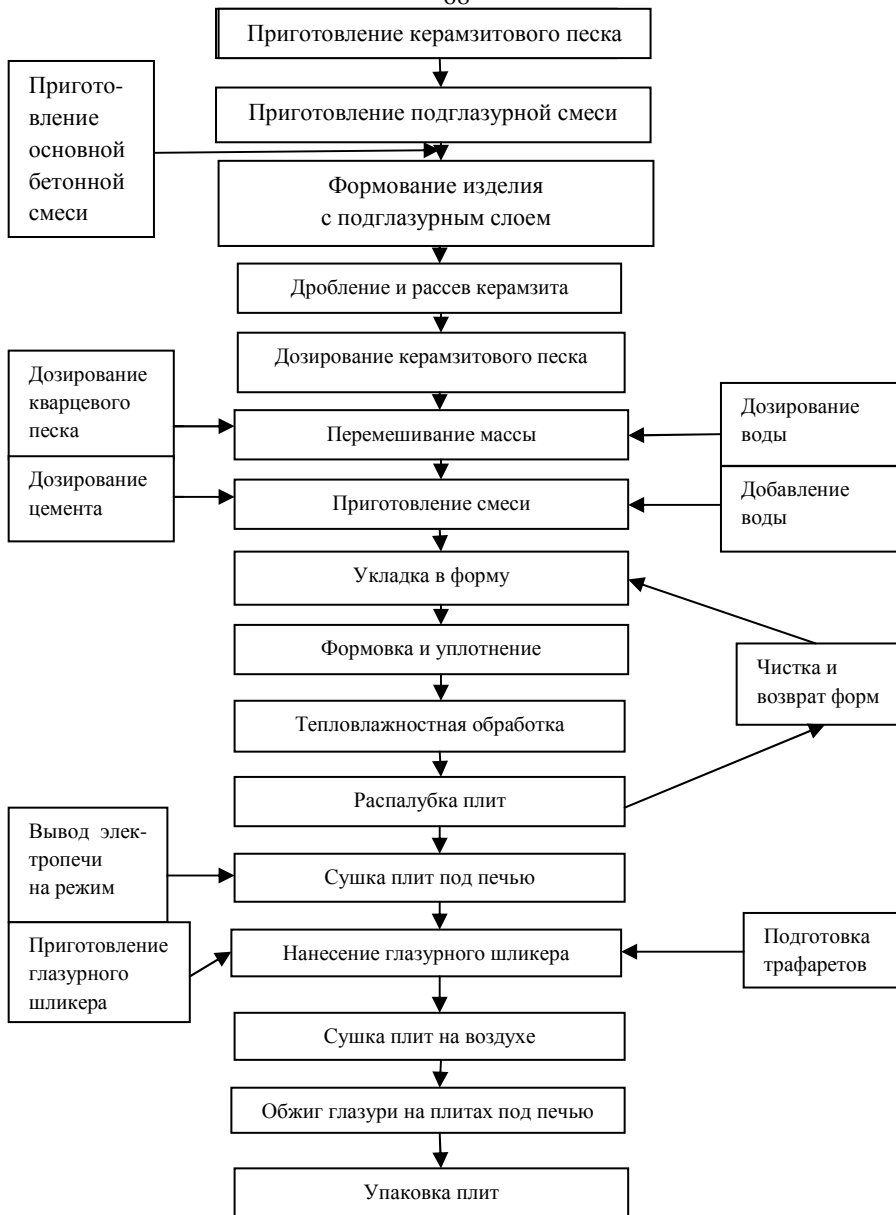


Рис. 5.5. Технологическая схема опытного производства крупноразмерных глазурованных керамико-цементных плит (НИИ “Стройкерамика”)

Долговечное и устойчивое покрытие поверхностей железобетонных изделий получают способом [125], предусматривающим нанесение на бетонную поверхность подглазурного слоя из смеси цемента и кварцевого порошка, который после твердения покрывают глазурным шликером и обжигают при температуре 850–950°C. По технологии, приведенной в работе [126], глазурование бетонных изделий выполняется по специальному жароупорному подглазурному слою. После тепловлажностной обработки на жароупорный слой напыляют глазурную суспензию, подсушивают ее и оплавливают при температуре 900–950°C. Аналогичная известному способу [85], технология покрытия бетонных (железобетонных) изделий, разработанная в НИИ "Стройкерамика", заключается в следующем [14, 15, 19]: изделия формуются со специальным зернистым фактурным слоем, на поверхность которого наносится и затем оплавляется глазурь. В этой же организации разработана технология отделки железобетонных панелей – глазурование лицевой поверхности керамическими глазурями и затем расплавление и "прилипание" их к поверхности панели при кратковременном воздействии высокой температуры.

Способ изготовления глазурованных керамико-цементных изделий, разработанный в этом НИИ, включает [127]: приготовление бетонной смеси, формование изделий (роль подстилающего слоя выполняет керамзит), их термообработку и глазурование с последующим оплавлением. Институтом разработана также технология глазурования крупноразмерных (400×400×20 мм) керамико-цементных плит [19]. Изделия подвергаются глазурованию по скоростному режиму: предварительный прогрев при 850°C в течение 3,5–5 мин.; нанесение глазурного шликера и досушка на воздухе в течение 15–20 мин.; обжиг при температуре 850°C в течение 8–12 мин. НИИ "Стройкерамика" предложены технологические схемы глазурования бетонных (рис. 5.4) и керамико-цементных (рис. 5.5) изделий [14].

Для получения на бетоне глазурных покрытий, окрашенных в светлые тона, предлагается использовать "двухслойное" глазурование [128], причем в качестве первого слоя наносить белую глазурь, а в качестве второго – белую или цветную.

На основе описанных технологий приведем наиболее оригинальные разработки по составам глазурных покрытий и способам их нанесения на бетонные и железобетонные изделия.

### 5.1.3. Составы глазурных покрытий бетона

Качество глазурования определяется составом глазурей, применяемыми технологиями и оборудованием. К настоящему времени известно небольшое количество составов глазурей, в основном силикатных и боросиликатных, которые могут быть использованы для отделки безобжиговых материалов.

НИИ "Стройкерамика" предложил использовать в составах для глазурования бетонных и железобетонных изделий стеклоотходы, включающие  $SiO_2$ ,

$Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Температура оплавления составов колеблется от 700 до 900°C. Составы глазурей являются многокомпонентными, содержащими большое количество токсичных ( $CdO$ ,  $BaO$ ) и дорогостоящих ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $BaO$ ,  $CdO$ ) компонентов.

Авторами [84] получены составы легкоплавкой глазури, пригодной для нанесения на тяжелый бетон с использованием недефицитных и экологически безопасных компонентов. Анализ процессов, происходящих при глазуровании керамики, показал, что качественное покрытие получается при условии согласования глазури с керамикой. Авторы также исходили из принципа согласования глазури, но в данном случае с цементно-песчаной составляющей бетона. Состав глазури выбирался с учетом ТКЛР материалов, модуля упругости, плотности покрытия. Учитывалось и наличие одинаковых оксидов, входящих в покрытие и цементно-песчаную составляющую бетонного камня, то есть  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ . Варьируя вышеуказанные оксиды, подбирались составы глазурей.

В шихтовый состав глазурей включались недефицитные сырьевые компоненты и промышленные отходы. Достаточно качественное покрытие обеспечивал следующий состав (мас. %): стеклобой – 80,0; мел – 7,31; кварцевый песок – 11,0; борная кислота – 6,8; оксид цинка – 1,66; железная стружка (отход обработки углеродистой стали) – 0,26. Все компоненты подвергались помолу с добавкой 5 % Веселовской глины. Далее готовилась влажная суспензия (влажностью 47 %). Суспензия наносилась кистью или пульверизацией на поверхность бетона. Химический состав полученной глазурной суспензии соответствовал (мас. %):  $SiO_2$  – 69,04;  $Al_2O_3$  – 1,34;  $CaO$  – 10,61;  $Fe_2O_3$  – 0,49;  $Na_2O$  – 10,96;  $MgO$  – 2,80;  $ZnO$  – 1,64;  $B_2O_3$  – 2,80;  $SO_3$  – 0,32.

Расход глазурной суспензии составлял 0,5 кг/м<sup>2</sup> поверхности. После подсушивания в естественных условиях в течение 10–15 минут глазурь закреплялась оплавлением газовой факельной горелкой. При этом глазурь оплавлялась и сцеплялась с бетонной поверхностью. Температура оплавления глазури составляла 850°C. Прочность сцепления покрытия с бетоном – не менее 0,11 МПа. При этом получается покрытие зеленоватого цвета (рис. 5.6). Испытания на термостойкость, химическую стойкость и морозостойкость дали положительные результаты. Предложенный метод отличается высокой универсальностью. Он может быть применен для глазурования тяжелых бетонов любых марок без специальной обработки лицевой поверхности и рекомендован при отделке бетонной облицовочной плитки, цементно-песчаной черепицы, садово-парковой скульптуры.

В качестве основных требований к глазурям выдвигается их легкоплавкость и хорошее сцепление с поверхностью изделий. Это может быть достигнуто, например, за счет использования в составах глазурей легкоплавких компонентов, подбора состава покрытий с учетом химического состава глазуруемого материала.

Существует несколько различных технологий покрытия поверхности бе-

тонных (железобетонных) изделий слоем глазури. По одной из них глазурование осуществляют с применением керамических или силикатных глазурей. Согласно этой технологии, на поверхность изделия по подстилающему слою наносят состав легкоплавкой глазури и нагревают до температуры 750–900°C. При этом глазурь равномерно покрывает тонким слоем поверхность. Подстилающим (подглазурным) слоем служит раствор жидкого стекла.

Долговечное и устойчивое покрытие поверхностей железобетонных изделий получают способом, предусматривающим нанесение на бетонную поверхность подглазурного слоя из смеси цемента и кварцевого порошка, который после твердения покрывают глазурным шликером и обжигают при температуре 850–950°C.

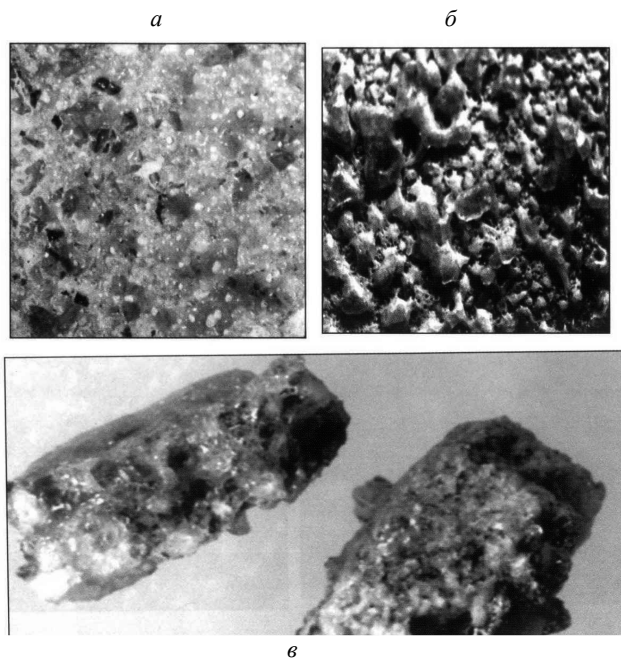


Рис. 5.6. Покрытие на поверхности бетонного изделия с использованием фритты цветной легкоплавкой глазури (а) и дробленого цветного стекла (б); фрагменты глазурного покрытия, отделенного от поверхности бетонного изделия (в)

Аналогичная технология покрытия бетонных (железобетонных) изделий глазурью, разработанная в НИИ “Стройкерамика”, заключается в следующем: изделия формуются со специальным зернистым фактурным слоем, на поверхность которого наносится и затем оплавляется глазурь. Способ изготовления глазурованных керамико-цементных изделий, разработанный в том

же НИИ, включает приготовление бетонной смеси, формование изделий (роль подстилающего слоя выполняет керамзит), их термообработку и глазурование с последующим оплавлением. Этим же институтом разработана технология глазурования крупноразмерных керамико-цементных плит. Изделия подвергаются глазурованию по скоростному режиму: предварительный прогрев (сушка) при температуре 850°C в течение 3,5–5 мин., нанесение глазурного шликера и досушка на воздухе в течение 15–20 мин., обжиг при температуре 850°C в течение 8–12 мин. [129].

Расход глазури должен составлять около 1 кг/м<sup>2</sup> поверхности, расплавление глазури производится путем ее кратковременного нагревания. Температура обжига зависит от типа глазури, поэтому температуру рекомендуется подбирать опытным путем для каждого варианта, пигмента, цвета и тона.

Без использования подстилающего слоя по способу, разработанному в Новокузнецком отделении Уральского НИИ Строительных материалов, глазуруют бетонные изделия, изготовленные из специальной смеси шлакопортландцемента и дробленого гранулированного стекловидного шлака в соотношении 1:2–1:4. Состав бетонной смеси обуславливает преимущественное содержание в структуре бетона до 85–90 % по объему стекловидных зерен шлака.

Способ изготовления глазурованных бетонных изделий включает приготовление бетонной смеси, формование изделий, термообработку в пропарочной камере при 90°C в течение 12 ч с последующей сушкой при 400°C в течение 15 мин., глазурование с последующим обжигом при 850°C в течение 15 мин. Изделие перед глазурованием (нанесением глазурного шликера) шлифуют.

Принципиальное отличие способа заключается в том, что подготовленная к глазурованию отшлифованная поверхность изделия, как и само изделие, максимально насыщена стекловидным материалом, который активизируется при механической обработке и последующей термообработке и контактирует с глазурным слоем, так же имеющим стекловидную фазу. В результате усиливается сцепление глазурного слоя с бетоном, что облегчает процесс глазурования и повышает долговечность изделий.

В ИГПУ разработана технология глазурования бетонных (железобетонных) изделий (рис. 5.7) без применения подстилающих слоев [129]. Согласно этой технологии, на поверхность изделий наносится глазурная суспензия влажностью 45–47 %, слой подсушивается на воздухе в течение 10–20 мин. и закрепляется оплавлением. Технология отличается исключением стадии предварительного прогрева (высокотемпературной сушки). При этом никакой дополнительной обработки поверхности, кроме очистки ее от загрязнений, не требуется.

Исследователями БГТУ им. В. Г. Шухова [130] для глазурования поверхности бетона использовался молотый бой различных стекол (синих, зеленых, бесцветных). В качестве смеси для формирования промежуточного слоя при-

менялись глиноземистый цемент и молотый шамот. Высокотемпературным источником служил электродуговой плазмотрон УПУ-8М.

Нанесение покрытия на лицевую сторону бетонных изделий осуществлялось плазменной модифицированной горелкой электродугового плазмотрона УПУ-8М. Бой стекла измельчался в шаровой мельнице и подвергался рассеву на ситах на фракции, соответствующие условиям плазменного напыления. При плазменной обработке происходит изменение структуры и свойств поверхностного слоя бетона. Это существенно снижает эксплуатационные характеристики изделий из бетона, в частности, прочность сцепления покрытия с основой. Предусматривается, что перед плазменной обработкой на лицевой поверхности формируется промежуточный слой, состоящий из смеси жаростойкого бетона и молотого шамота.

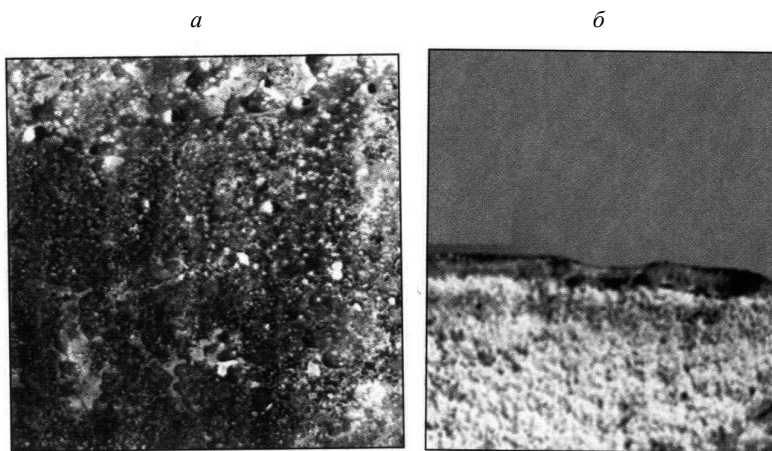


Рис. 5.7. Глазурное покрытие на поверхности бетона (*а*); срез бетонного изделия (на белом портландцементе) с глазурным покрытием (*б*)

Промежуточный слой предотвращает дегидратацию поверхностного слоя бетона и снижает жесткость термоудара при плазменном напылении стеклопорошков. С этой целью авторами разработана технология получения промежуточного слоя, включающая помол и рассев по фракциям шамота и дальнейшее смешивание фракционированного шамотного порошка с глиноземистым цементом. Полученная смесь затворялась водой и наносилась на бетонную поверхность.

**Основные показатели свойств бетона  
с защитно-декоративным покрытием**

| Наименование свойств          | Размерность           | Числовое значение             |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| ТКЛР покрытия                 | град. <sup>-1</sup>   | $(98,7-109,1) \times 10^{-7}$ |
| Плотность покрытия            | Кг/м <sup>3</sup>     | 1499–1519                     |
| Морозостойкость               | циклы                 | более 100                     |
| Пористость                    | %                     | отсутствует                   |
| Водостойкость покрытия        | гидролитический класс | III                           |
| Толщина покрытия              | мкм                   | 250–350                       |
| Прочность сцепления с основой | МПа                   | 3,7–3,8                       |

Как утверждают авторы, защитно-декоративное покрытие на основе боя стекол обладает достаточно высокой химической устойчивостью и микро-твердостью. При толщине покрытия 250–350 мкм прочность его сцепления с основой составляет 3,7–3,8 МПа. В связи с этим, покрытие должно обладать достаточной долговечностью. В табл. 5.1 приведены основные свойства бетона и защитно-декоративного покрытия.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности широкого промышленного внедрения разработанной технологии на предприятиях по выпуску изделий из бетона.

Разработанные составы глазурей расширяют ассортимент отделочных стекловидных покрытий для бетона и могут быть использованы для отделки малых архитектурных форм, садово-парковой скульптуры.

**5.2. Отделка стекловидными покрытиями  
силикатного кирпича**

Глазурованный силикатный кирпич промышленностью в настоящее время практически не выпускается. Глазури для силикатного кирпича крайне мало-численны и используются очень ограниченно, в основном при выполнении художественных работ.

Известны составы фритт для отделки росписью стен из силикатного кирпича, силикатных блоков и панелей [131], мас. %:

а) песок кварцевый 13,78; полевого шпат 30,31; каолин 4,72; сода кальцинированная 11,81; селитра натриевая 2,75; бура кристаллическая 29,92; кремнефтористый натрий 6,7; часовьярская глина (дополнительно) 4–5; пигменты;

б) сода кальцинированная 20,8; селитра натриевая 4,8; плавиковый шпат 4,0; криолит 4,0; стеклоотходы 64,0; мел 2,4; часовьярская глина (дополнительно) 4–5; пигменты;

в) песок кварцевый 35,6; сода кальцинированная 21,21; селитра натриевая 3,8; бура кристаллическая 21,21; плавиковый шпат 2,23; поташ 3,41; оксид

алюминия 5,3; диоксид титана 3,03; оксид кобальта 4,2; часовьярская глина (дополнительно) 4–5;

г) песок кварцевый 17,96; сода кальцинированная 17,57; селитра натриевая 6,3; бура кристаллическая 21,4; плавиковый шпат 2,23; оксид алюминия 21,4; диоксид титана 3,06; оксид кобальта 1,14; пиролюзит 2,86; оксид хрома 0,84; поташ 3–4; часовьярская глина (дополнительно) 4–5.

Для глазурования силикатного кирпича предложены составы глазурей [132], приведенные в табл. 5.2.

Таблица 5.2

**Составы глазурных покрытий для силикатного кирпича**

| Компоненты | Содержание, мас. % |      |      |      |      |
|------------|--------------------|------|------|------|------|
|            | 1                  | 2    | 3    | 4    | 5    |
| $SiO_2$    | 56,0               | 56,0 | 60,0 | 56,5 | 60,0 |
| $CaO$      | 6,0                | 6,0  | 7,0  | 7,0  | 8,0  |
| $Na_2O$    | -                  | 31,0 | 27,0 | 14,0 | -    |
| $K_2O$     | 31,0               | -    | -    | 13,0 | 27,0 |
| $B_2O_3$   | 5,5                | 4,5  | 5,0  | 4,5  | 4,5  |
| $CuO$      | 1,5                | 0,5  | 1,0  | 1,0  | 0,5  |
| $F^{-I}$   | -                  | 2,0  | -    | 4,0  | -    |

В ИВГПУ предложено наносить на поверхность силикатного кирпича слой дробленого цветного и/или бесцветного стекла или фритты легкоплавкой глазури и закреплять ее оплавлением струей газовой горелки. Получаемое покрытие отличается декоративностью и надежностью, прочность его сцепления с поверхностью кирпича составляет около 0,1 МПа. Потери прочности глазурованных образцов силикатного кирпича не превышают 10 % [61].

Технология получения стекловидного покрытия на основе стеклобоя состоит в следующем. Стеклобой предварительно промытый от загрязнений и измельченный до размера частиц не более 10 мм насыпают ровным слоем на поверхность кирпича. Оплавление стеклобоя осуществляют факельной горелкой с использованием ацетилена. Для уменьшения термических напряжений обработанный кирпич термоизолируют, снижая тем самым возможность образования цека на покрытии.

Стекловидное покрытие хорошо закрепляется на поверхности силикатного кирпича. Покрытие отличается водостойкостью, долговечностью, экологической безопасностью. При этом в зависимости от толщины нанесенного слоя стеклобоя и его фракционного состава возможно получение стекловидного покрытия в виде как тонких пленок, так и толщиной до 10 мм и более. Расход стеклобоя составляет от 0,5 до 5 кг/м<sup>2</sup> поверхности силикатного кирпича. Варьируя толщину слоя стеклобоя, можно получать объемное покрытие, что немаловажно при создании разнообразного панно.

Оригинальный художественный эффект достигается при использовании

стеклобоя, разделенного не только на фракции, но и по окраске, например, применение стеклобоя одной окраски и крупных фракций и стеклобоя другой окраски или бесцветного и мелких фракций дает эффект цветowych точек, пятен.

Необходимо отметить, что отделка силикатного кирпича стекловидным покрытием возможна не только в заводских условиях, но и непосредственно в зоне строительной площадки. Отделка кирпича может осуществляться как при положительных, так и при отрицательных (до  $-10^{\circ}\text{C}$ ) температурах окружающей среды.

Покрытия, особенно полученные с применением цветного стекла, отличаются декоративностью, что позволяет использовать силикатный кирпич с такой отделкой для художественного оформления интерьеров общественных и производственных помещений.

Другой способ получения стекловидного покрытия на поверхности силикатного кирпича предусматривает использование красящих солей металлов. Сущность метода сводится к следующему.

Поверхность кирпича пропитывают водными растворами азотнокислых солей кобальта, никеля, меди, марганца небольшой концентрации (до 3–4 %), после чего производят оплавление поверхности. В результате получается отделочный стекловидный слой с равномерной окраской по всей поверхности. Возможно также получение стекловидного покрытия на кирпиче только лишь за счет оплавления поверхностного слоя (рис. 5.8).

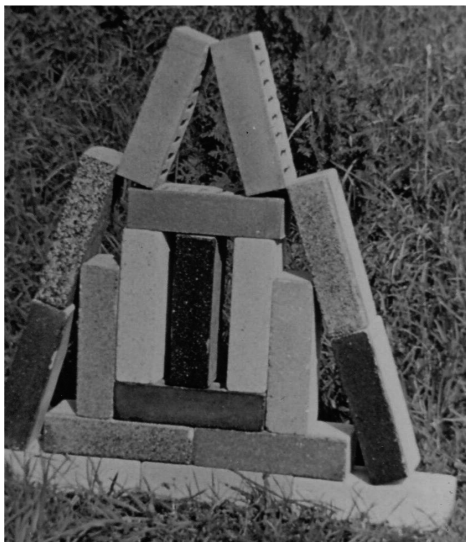


Рис. 5.8. Силикатный кирпич с поверхностью, обработанной низкотемпературной плазмой

Интересен способ декоративной отделки строительных изделий (силикатных блоков, кирпича), разработанный в ТГАСУ [133]. Способ предусматривает оплавление поверхности изделий и последующую обработку паром, которую осуществляют под давлением 0,8–1,2 МПа в течение 5–9 ч. При этом протекают реакции образования цементирующих гидросиликатов кальция за счет СаО, образующегося при частичном разрушении силикатов после оплавления в поверхностном слое. Внутренний слой стекловидного покрытия, находящегося в среде насыщенного водяного пара, легко вступает в реакцию гидротермального твердения в промежуточном слое.

Исследователями БТТУ им. В .Г. Шухова разработан способ нанесения защитно-декоративного покрытия, заключающийся в непосредственном оплавлении лицевой поверхности силикатного кирпича, а также оплавлении предварительно нанесенного слоя шликера или пасты на основе глазури [134].

Предварительная пропитка лицевой поверхности водными растворами солей металлов с концентрацией раствора не более 3 % позволила получить цветное покрытие. Так, оксид кобальта дает синий цвет, оксид хрома – зеленый, закись меди – вишнево-красный, оксид никеля – светло-коричневый, диоксид марганца – черный.

Использование мелкозернистых материалов, различных по цвету, в качестве присыпки по расплаву в момент его образования на лицевой поверхности изделия при плазменном оплавлении, позволяет придать поверхности бугристую фактуру.

Предварительная обработка лицевой поверхности силикатного кирпича соответствующим инструментом позволяет создавать на поверхности разнообразную фактуру. Это позволяет при последующем плазменном оплавлении получать весьма разнообразную эффективную фактуру – от гладкой до волнообразной и бугристой.

Плазменное оплавление лицевой поверхности силикатного кирпича – процесс, сопровождающийся быстрым нагревом поверхности при соприкосновении с мощным источником тепла. Происходит практически мгновенное нагревание поверхности до температуры плавления лицевой поверхности изделия (до 1700°C и выше). Резкое изменение температуры вызывает значительный термоудар, создающий большие температурные напряжения. В результате плазменной обработки соприкосновение источника тепла с лицевой поверхностью силикатного кирпича вызывает интенсивный процесс нагрева до образования расплава. Плазменное оплавление силикатного кирпича требует более значительных энергозатрат по сравнению с керамическими стеновыми материалами, так как в составе силикатного кирпича присутствует более высокое содержание оксидов кремния и алюминия.

Авторами [135] определен фазовый состав образовавшегося покрытия, установлена зависимость влияния толщины оплавленного слоя на прочность сцепления с основой. Установлено, что при увеличении толщины покрытия с

200 до 1000 мкм прочность сцепления покрытия с основой снижается с 1,4 МПа до 0,8 МПа.

Заслуживает внимания и способ так называемого термодекорирования, заключающийся в нанесении на поверхность (кирпичную стену) по заданному рисунку шликера (расход 0,1 кг/м<sup>2</sup>) из специально приготовленных керамических глазурей или эмалей и оплавлении их газовой (ацетиленовой) горелкой [131].

Перспективен способ отделки силикатного кирпича, который заключается в нанесении на поверхность изделий с последующим оплавлением специальных цветных паст, содержащих стеклообразующие и флюсующие компоненты. Способ позволяет получить на поверхности кирпича стекловидные покрытия различных насыщенных цветов (золотистый, желтый, коричневый, оливковый, темно-синий, зеленый и др.) [136].

### **Вопросы для самопроверки**

1. Какие существуют способы высокотемпературной отделки бетонных изделий и в чем сущность каждого из них?
2. Каким образом производится отделка поверхности бетона оплавлением?
3. На чем основан метод “автолита”?
4. В чем отличительные особенности глазурования поверхности бетона от глазурования керамических изделий?
5. Какие существуют способы покрытия бетонной поверхности глазурью?
6. Какие составы разработаны для стекловидных покрытий бетона?
7. Какие существуют способы глазурования силикатного кирпича?

## **6. ДЕФЕКТЫ ГЛАЗУРОВАНИЯ**

### **6.1. Дефекты глазурования керамических изделий**

При глазуровании керамики возможно возникновение ряда дефектов: цек, мушка, посечка, пятно, вскипание глазури, “яичная скорлупа” (специфический дефект циркониевых глазурей), плешины, прыщ, накол, сборка и др. Можно отметить, что большинство существенных дефектов связано с условиями приготовления глазурной суспензии, составом и свойствами керамического черепка, условиями обжига, несоответствием ТКЛР глазури и глазуруемого изделия, неправильным выбором температурного режима глазурования [45, 137-139].

При плавлении глазури должна взаимодействовать с керамическим черепком с образованием промежуточного слоя и ровной блестящей поверхности. ТКЛР глазури и керамического черепка должны соответствовать друг другу, температура плавления глазури должна соответствовать температуре обжига

керамического изделия. Если величина ТКЛР глазури значительно превосходит величину ТКЛР черепка, то при охлаждении черепок сжимается меньше, чем глазурь. Это приводит к отскакиванию глазури от керамического изделия. Если температура плавления глазури ниже температуры обжига изделий, то глазурь всасывается черепком вследствие его большой пористости. Если температура плавления глазури выше температуры обжига изделий, то получается неравномерно глазурованная поверхность, имеющая выступы и впадины; при этом блестящая стекловидная пленка, характеризующая нормальное глазурование, не образуется [140]. Резкое снижение блеска и появление матовости на отдельных участках глазурованной поверхности может происходить вследствие большого количества кратеров на поверхности глазурного покрытия, а также кристаллизации на поверхности глазури различных новообразований: кристобаллита, полевого шпата, волластонита, гипса, бората кальция и др. Образование кратеров можно объяснить движением из глубины слоя глазури к ее поверхности мелких газовых пузырьков, многие из которых выходят на поверхность и лопаются. При этом глазурь не успевает “заплавить” образовавшиеся воронки и при ее охлаждении они остаются в виде более или менее заметных кратеров или наколов. Склонность к наколам в основном зависит от сырьевой основы и условий обжига глазурного покрытия. Число наколов можно значительно снизить, если использовать для приготовления глазури такие сырьевые материалы, которые при высоких температурах не выделяют газообразных продуктов разложения. Снижению количества наколов способствуют также качественная сушка изделий перед обжигом (до влажности 0–0,1 %), хорошая очистка глазури, введение в ее состав  $BaO$ ,  $NaNO_3$  [15].

Дефекты, возникающие при глазуровании керамических изделий, достаточно хорошо изучены и описаны в работе [141]. Например, дефект сборки заключается в самопроизвольном нарушении сплошности глазури. Глазурь собирается в капли, оставляя непокрытыми участки поверхности изделия. Нарушение сплошности слоя может быть вызвано различными причинами: неудачным химическим составом глазури, слишком высокой ее дисперсностью (перемол), слишком толстым слоем глазури, наличием не смачивающих шликером участков на поверхности заготовки [141, 142]. Некоторые дефекты глазурей изображены на рис. 6.1. Приведем характерные признаки дефектов глазурования керамических изделий.

*Пятно* – зона другой окраски керамической плитки размером более 2 мм, отличающаяся от основного цвета (рис. 6.1, *a*).

*Мушка* – точка темного цвета размером до 2 мм.

*Посечка* – несквозная открытая или закрытая трещина шириной не более 1 мм.

*Вскипание глазури* – мелкие сконцентрированные пузырьки на поверхности глазури, не поддающиеся раздавливанию.

*Цек* – тонкие волосообразные трещины глазури, образующиеся вследст-

вие различия ТКЛР черепка и глазури (рис. 6.1, а, б, д).

*Отбитость* – механическое повреждение изделия (углов, граней, ребер), не покрытое глазурью (рис. 6.1, а).

*Щербины и зазубрины* – мелкие отколы на краях плитки.

*Плешина* – место, не покрытое глазурью.

*Выплавка (выгорка)* – углубление на поверхности изделия, образующееся вследствие сгорания или расплавления инородного тела.

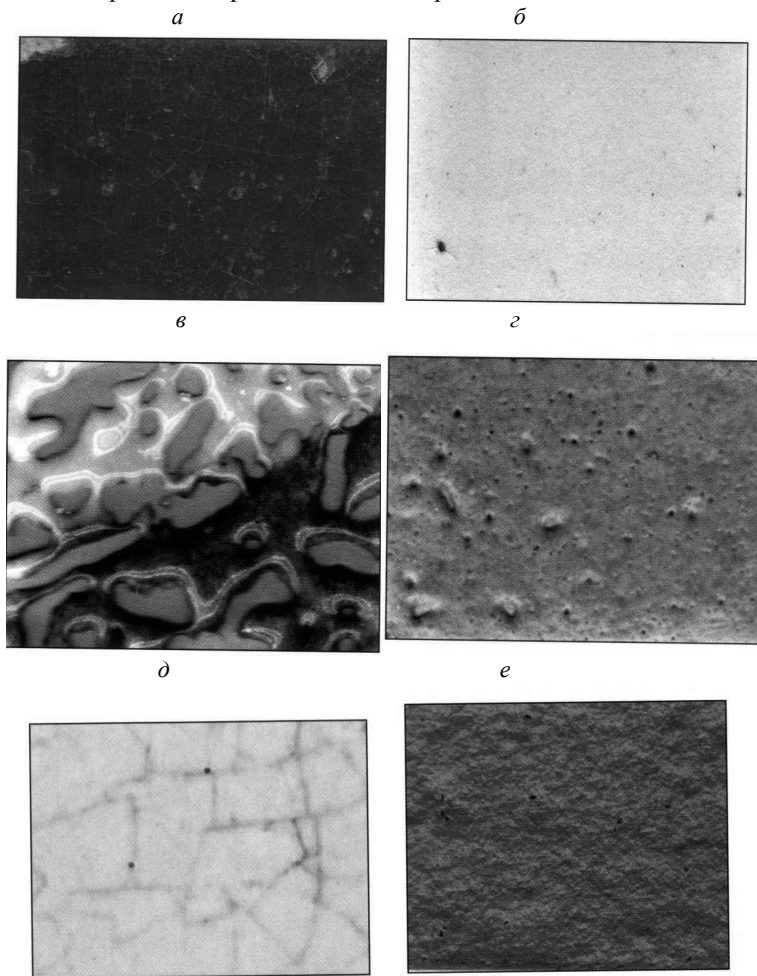


Рис. 6.1. Дефекты глазурования керамических изделий:  
а – цек, отбитости, пятна, засорка глазури; б – засорка глазури, цек, наколы;  
в – сборка глазури; г – матовость глазури, наколы; д – цек глазури;  
е – волнистость глазури, прыщ

*Засорка* – инородные тела, покрытые или непокрытые глазурью, выступающие над поверхностью изделия (рис. 6.1, а, б).

*Слипыши* – нарушение слоя глазури вследствие слипания изделий в процессе обжига.

*Пузырь* – небольшое полое вздутие глазури или керамической массы.

*Прыщ* – небольшое плотное вздутие глазури или керамической массы (рис. 6.1, е).

*Накол* – углубление в виде точки на поверхности глазури (рис. 6.1, б, з).

*Сухость (просвет) глазури* – утонченный слой глазури, не обнажающей черепок.

*Сборка глазури* – местное скопление глазури, обнажающей соседние участки черепка (рис. 6.1, в).

*Волнистость* – волнообразное изменение толщины глазури (рис. 6.1, е).

*Неровность окраски глазури* – нюансы окраски поверхности изделия с большей или меньшей насыщенностью цвета.

*Разрыв декора* – отсутствие узора на отдельных участках плитки.

*Смещение декора* – расхождение узоров на стыке уложенных плиток, образующих общий рисунок.

*Недожог красок* – матовость, тусклость краски, вызванная недостаточной температурой обжига.

*Трещина открытая* – трещина, не покрытая глазурью.

*Трещина закрытая* – трещина, покрытая глазурью.

## 6.2. Дефекты глазурования безобжиговых изделий

Возникновение дефектов при глазуровании искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих имеет в основном иные причины, чем появление аналогичных дефектов при глазуровании керамики. Тем не менее, при глазуровании данных изделий, возникновение таких дефектов, как сборка, плешины, вскипание и др. практически неизбежно (рис. 6.2).

В отличие от глазурования керамики отделка глазурью изделий из бетона имеет ряд особенностей.

Во-первых, поверхность бетонных изделий является неоднородной, имеет зернистую фактуру, неровности. Такое состояние поверхности является одной из предпосылок к образованию дефектов покрытия в виде небольших углублений.

Во-вторых, при нагреве изделий вследствие процессов дегидратации выделяются пары воды, а также газы, сорбированные поверхностью бетонных пор [143]. Выделяющиеся газообразные вещества образуют вздутие глазури (диаметром до 5 мм), а также мелкие пузырьки на поверхности покрытия.

В-третьих, вследствие нарушения структуры материала при нагреве, ее разрыхления поверхностный (до 10 мм) слой изделий расширяется в среднем на 1 %, приводя к образованию микротрещин. Это особенно остро ставит

проблему согласованности ТКЛР глазури с поверхностью изделия. Как известно, ТКЛР глазурью в идеальном случае должен соответствовать ТКЛР глазуруемого материала. Однако в случае глазурования бетонных изделий ТКЛР глазури возможно принимать несколько меньшим, в связи с расширением поверхностного слоя изделий. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в работе [81]. Этот факт объясняется тем, что при глазуровании покрытие не ложится на подглазурную поверхность ровным, равнотолщинным слоем, как у глазурованной керамики, а имеет зернистую фактуру с многочисленными неровностями рельефа и местами, не покрытыми глазурью.

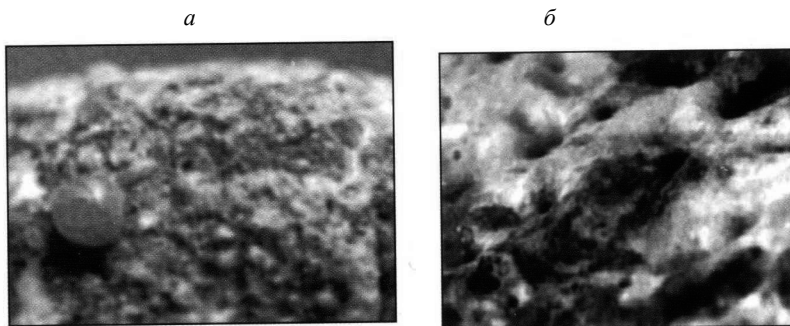


Рис. 6.2. Дефекты глазурования безобжиговых изделий:  
*а* – сборка глазури и плешины на поверхности бетонного изделия;  
*б* – вскипание глазури на поверхности силикатного кирпича

Действительно, качество и фактура глазуруемой поверхности имеют немаловажное значение, однако, основная причина связана с расширением поверхностного слоя глазуруемого материала, и без учета этого фактора возможно образование серьезных дефектов при глазуровании изделий из бетона.

Наиболее распространенным дефектом глазурования бетонных изделий является сборка глазури, в значительной мере отражающаяся на прочности сцепления покрытия с глазуруемым материалом и непосредственно связанная с состоянием поверхности изделия (рис. 6.2, *а*). Как отмечено в работе [141], дефект сборки заключается в нарушении сплошности глазури, при этом она собирается в капли, оставляя непокрытые участки поверхности изделия, а одна из основных причин нарушения сплошности слоя – наличие несмачиваемых глазурной суспензией участков на поверхности. В качестве способа предотвращения вышеуказанного дефекта целесообразно разделение поверхности на “микроучастки” (со стороной не более 2 мм). Такое разделение поверхности может быть осуществлено, например, наложением сетки (металлической, капроновой) на поверхность незатвердевшего бетонного изделия, подлежащего глазурованию. Попадая на такие “микроучастки” глазурная суспензия будет заполнять их, не оставляя несмоченных участков.

Разделение поверхности на “микроучастки” приемлемо для предотвращения ряда иных дефектов, в частности плешин.

Таблица 6.1

**Дефекты глазурования бетонных изделий**

| Вид дефекта  | Причина возникновения   | Способ предотвращения  |
|--|---|--|
| Сборка глазури, сухость (просвет) глазури, плешины | Неровности поверхности, ее неоднородность, загрязненность   | Разделение поверхности на “микроучастки”, тщательная очистка форм для изготовления изделий, очистка глазурованной поверхности изделий от загрязнений |
| Вскипание глазури, пузырь, прыщ                    | Повышенная влажность поверхности, выделение паров воды при нагреве  | Глазурование изделий в возрасте не менее 28 суток, при их повышенной влажности – подсушивание поверхности при температуре не выше 35°C               |
| Накол  | Наличие точечных углублений на поверхности изделия  | Тщательная очистка форм для изготовления изделий, повышение подвижности бетонной смеси   |
| Засорка  | Выступление на поверхности изделия зерна заполнителя, либо иные инородные тела, закрепившиеся в поверхности | Тщательная очистка форм для изготовления изделий, качественное уплотнение бетонной смеси   |
| Выплавка (выгорка)                                 | Наличие закрепившегося на поверхности инородного тела   | Устранение инородного тела с последующим выравниванием поверхности с применением цементно-песчаной смеси   |
| Неровность окраски глазури                         | Загрязнение глазури при ее нанесении цементной пылью  | Очистка поверхности изделия, увеличение температуры и продолжительности оплавления глазурного покрытия   |
| Слипыш   | Попадание глазурной суспензии на неподлежащие глазурованию (боковые) поверхности изделий                    | Очистка боковых поверхностей от глазурной суспензии  |
| Отбитость, щербины и зазубрины                     | Механические повреждения изделий при транспортировке и хранении   | Исключение наложения глазурованных изделий одно на другое  |
| Мушка, пятно                                       | Загрязнение поверхности изделия   | Очистка поверхности изделия, введение в глазурную суспензию обесцвечивателя  |
| Цек  | Неравномерность охлаждения глазурованных изделий, несогласованность ТКЛР глазури и изделия                  | Теплоизоляция глазурованных изделий, согласование ТКЛР материалов  |
| Посечка  | Расширение поверхностного слоя изделия при нагреве  | Равномерность прогрева при глазуровании  |

**Дефекты глазурования силикатного кирпича**

| Вид дефекта                       | Причина возникновения   | Способ предотвращения   |
|-----------------------------------|---|---|
| Волнистость                       | Неравномерность нанесения глазурной суспензии   | Равномерное нанесение глазурной суспензии, подсушивание поверхности изделия при температуре, не выше 35°C   |
| Сборка глазури, сухость (просвет) | Неоднородность и неровность поверхности, неравномерность толщины слоя глазурной суспензии       | Соблюдение параметров формования изделия, равномерное нанесение глазурной суспензии                         |
| Плешины                           | Загрязненность, неровность поверхности изделия  | Очистка поверхности от загрязнений, шлифование  |
| Вскипание глазури, пузырь, прыщ   | Повышенная влажность поверхности, выделение паров и газов при нагреве                           | Соблюдение параметров автоклавной обработки изделия, подсушивание поверхности при температуре не более 35°C |
| Накол                             | Наличие точечных углублений на поверхности изделия  | Более тщательный контроль качества сырьевых материалов, соблюдение параметров формования изделия            |
| Засорка, выплавка (выгорка)       | Выступающие на поверхности изделия инородные тела   | Более тщательный контроль качества сырьевых материалов  |
| Посечка                           | Расширение поверхностного слоя изделия при нагреве, появление микротрещин                       | Равномерность прогрева при оплавлении глазури   |
| Пятно                             | Загрязнение глазури частицами красящих примесей   | Очистка поверхности изделия от загрязнения, введение в глазурь обесцвечивателей                             |
| Неровность окраски глазури        | Загрязнение глазури известковой и кварцевой пылью, недостаточные температура и время оплавления | Очистка поверхности изделия от загрязнений, увеличение температуры и продолжительности оплавления глазури   |
| Слипыш                            | Попадание глазурной суспензии на неподлежащие глазурованию поверхности изделия                  | Очистка поверхностей изделия, не подлежащих глазурованию, от глазурной суспензии                            |
| Отбитость, щербинки и зазубрины   | Механические повреждения изделия при транспортировке и хранении                                 | Исключение наложения изделий глазурованной поверхностью одно на другое                                      |

Глазурование силикатного кирпича – малоизученный вид его отделки. Технология нанесения глазурных покрытий на такие изделия во многом несовершенна. Зернистая фактура поверхности кирпича допускает некоторый (до 20 %) интервал между ТКЛР глазури и изделия, однако при этом ТКЛР глазури должен быть ниже. Химическое взаимодействие глазури (по существу тонкого слоя стекла) с поверхностью изделия приводит к насыщению по-

крытия соединениями кальция и кремния, которые при нагреве будут мигрировать в покрытие, создавая переходный по составу слой. Расплав глазури заполняет все неровности и промежутки между зернами фактуры поверхности изделия, однако лишь в том случае, если глазурь хорошо растекается. Как показывает практика, при глазуровании силикатного кирпича неизбежны дефекты, такие как вскипание глазури (рис. 6.2, б) [144].

Причины возникновения и способы устранения некоторых наиболее распространенных дефектов глазурования бетона и силикатного кирпича представлены в табл. 6.1 и 6.2.

Использование приведенных способов устранения дефектов позволяет повысить качество глазурованных искусственных каменных материалов и изделий на основе минеральных вяжущих, корректировать технологический режим их отделки.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Какие дефекты возможны при глазуровании керамических изделий и с чем они связаны?
2. К чему приведет различие в КТЛР глазури и керамического черепка?
3. Что собой представляют такие дефекты глазурования, как пятно, мушка, посечка, вскипание глазури, цек, отбитость, плешина, выплавка, засорка, слипыш, пузырь, прыщ, накол, волнистость и сборка глазури?
4. Какие особенности имеет глазурование бетона в отличие от глазурования керамики?
5. Какой дефект глазурования бетонных изделий является наиболее распространенным и в чем причина его возникновения?
6. Как можно предотвратить дефект – сборку глазури на поверхности бетона?
7. Какой дефект неизбежен при глазуровании силикатного кирпича?

## **7. ДРУГИЕ ВИДЫ И СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ**

### **7.1. Металлизация поверхности изделий**

Одним из видов долговечной отделки является металлизация бетонных поверхностей. Сущность этого способа заключается в нанесении на поверхность бетона тонкой пленки цветного металла. Покрытие бетонной поверхности такой пленкой дает возможность получать своеобразную фактуру и цвет лицевого слоя наружных стеновых панелей и позволяет создавать красивую архитектуру зданий.

Металлизацию применяют для отделки фрагментов зданий и отдельных зон на рисунках или панно. Наряду с декоративными функциями металличе-

ский слой на бетонных поверхностях может выполнять роль экрана, препятствующего проникновению электромагнитных волн. Это покрытие используют так же, как электро- и теплопроводный слой. Большим преимуществом этого вида отделки является готовность покрытий к эксплуатации сразу после нанесения покрытия на бетонную поверхность.

Процесс получения покрытий поверхности изделий слоем металла или сплава для сообщения ей физических, химических и механических свойств, отличных от свойств металлизированного материала, называется *газоплазменной металлизацией*. Он основывается на нагреве металла до жидкого состояния и его распыления с помощью газовой струи. Одним из основных назначений напыления является защита от коррозии различных материалов и изделий [67, 145]. Кроме того, в некоторых случаях увеличивается термостойкость изделий, улучшается их внешний вид. Например, при нанесении титана в струе плазмы, стабилизированной азотом, образуются нитриды титана, обладающие золотистой окраской (рис. 7.1, а).

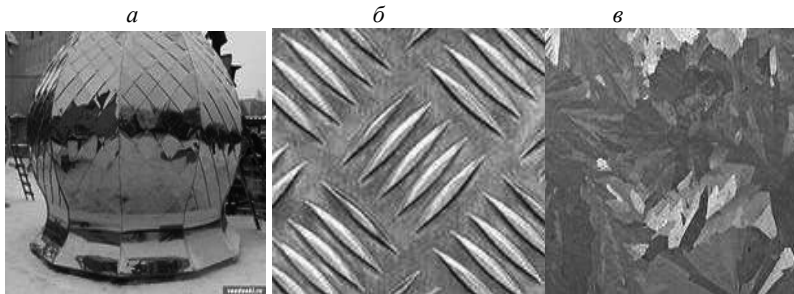


Рис. 7.1. Купол, покрытый нитрид-титановым напылением (а);  
поверхностные покрытия алюминием (б) и цинком (в)

Плазменное напыление получило распространение в самых различных отраслях промышленности. Нанесение порошковых металлических покрытий впервые было разработано для металлов, как защита от коррозии. Поэтому наносились в основном коррозионно-стойкие металлы – цинк, алюминий и их соединения. Однако разница в нанесении покрытий на металлы и бетоны состоит в том, что адгезия металлов друг к другу велика и хорошо изучена, металлическая подложка может сама являться электродом, а металлы являются не только электропроводными, но и теплопроводными материалами, поэтому присутствует постоянный отвод тепла от поверхности обрабатываемого изделия. Бетоны являются совершенно другим материалом – они не токопроводны и, в отличие от металлов, представляют собой гетерогенный, неоднородный объект. Как показали результаты исследований [121], при нанесении металлических покрытий (алюминием, цинком) поверхности бетона существенно повышается водостойкость последнего. При этом покрытие отличается высокой декоративностью, имеет металлический блеск, обладает отражательной способностью (рис. 7.1, б, в).

В железобетонных изделиях под неплотно прилегающим бетоном наружных стен крупнопанельных зданий развивается интенсивная язвенная коррозия стальных соединений. Плазменное напыление металлов значительно улучшает антикоррозионные свойства стали. При этом высокий эффект проявляется при покрытии стали цинком. Защитный слой цинка изолирует стальную поверхность от окружающей среды, а при повреждении его (трещина, царапина) и наличия в нем пор защищает металл, как протектор, электрохимически – образуя гальваническую пару, в которой цинк является анодом, а сталь – катодом. При работе такой гальванопары сталь – катод остается невредимой, а разрушению (растворению в прилегающем слое электролита) подвергается цинк – анод.

Металлизация напылением нашла широкое применение для защиты от коррозии металлоконструкций, железнодорожных и шоссежных мостов, различных гидротехнических сооружений, судов [146, 147]. Применение металлизационных покрытий обеспечивает долговременную защиту металлических и бетонных сооружений, работающих как в атмосферных условиях, так и в водных средах. Тем самым исключается необходимость частого возобновления покрытий, и в ряде случаев увеличивается срок эксплуатации объектов. Металлизация является также одним из способов художественной отделки, в частности, литые архитектурные детали из гипса и бетона вполне можно покрывать тонким слоем напыленного металла. При этом уместно заметить, что при толщине покрытия в 20–40 мкм расход металлов невелик, и стоимость плазменной отделки оказывается существенно ниже стоимости традиционной окраски.

## **7.2. Защитно-декоративное полимерное покрытие**

Основные технологические недостатки линий по производству глазурованных и ангобированных изделий заключаются в следующем:

- в основном фактурный слой наносится на поверхность сырца после операций формовки или сушки, при этом на качество изделий, а следовательно, и на процент брака влияют процессы, проходящие при сушке и обжиге;
- допускается садка изделий только на ложок, что снижает газопроницаемость садки пустотелых изделий, а следовательно, и производительность печи.

Практика показывает, что наиболее эффективной является организация автономных участков по офактуриванию лицевой поверхности кирпича, уже прошедшего все стадии основного технологического процесса. На протяжении последних десятилетий неоднократно предпринимались попытки по организации выпуска керамического кирпича, офактуренного слоем полимерного покрытия. На лицевую поверхность предварительно прогретых изделий наносились порошковые полимерные материалы с последующей термообработкой в камерах объемного нагрева при 180–220°C. Толщина полимерной

пленки на поверхности изделия составляла 60–150 мкм. Однако предлагаемые технологические приемы позволяли выпускать лишь лабораторные образцы и небольшие партии изделий с достаточно высокой себестоимостью.

При этом в качестве полимерного покрытия использовались композиции, обладающие высокой адгезией к керамике, с хорошей атмосферостойкостью и желаемым декоративным эффектом. Наиболее подходящими для данной технологии являются полиэфирные порошковые краски, состоящие из органической составляющей, пигмента и минерального наполнителя. В связи с тем, что технология нанесения полимерного покрытия аналогична технологии традиционного глазурирования изделий (нанесение порошка на поверхность изделия, термообработка до завершения процессов формирования слоя покрытия), предложено использовать термин “полимерная глазурь”, применительно к полимерному покрытию, полученному путем полимеризации порошковых красок на поверхности керамических материалов [148].

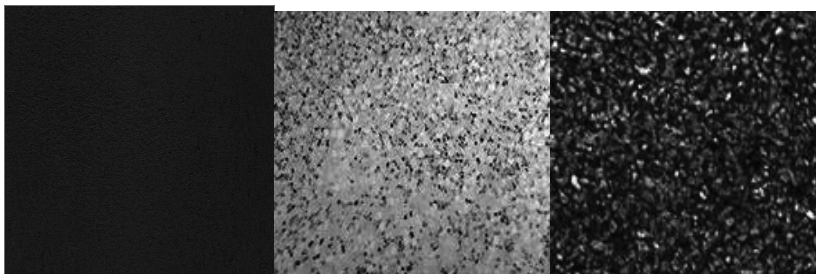


Рис. 7.2. Полимерная глазурь “Поликор” на поверхности кирпича

Производители полиэфирных порошковых красок предлагают выбор цвета до 500 оттенков. Научно-производственной фирмой “Стройпокрытие” разработана технологическая линия по нанесению полимерной глазури “Поликор” [148]. Благодаря сочетанию передовых методов – электростатического напыления порошковых красок на поверхность диэлектрических материалов и полимеризации в камере с инфракрасными излучателями поверхностного нагрева (прогревается не весь кирпич, а лишь поверхностный слой за счет подбора длины волны и расстояния), удалось организовать серийный выпуск линий по нанесению полимерной глазури “Поликор” производительностью до 4 млн. шт. кирпичей в год. Разработанная технология позволяет наносить полимерную глазурь как на керамический, так и силикатный кирпич. При этом достигаются следующие результаты:

- широкая цветовая гамма и разнообразие фактурного слоя (рис. 7.2);
- высокая адгезия полимерной глазури к поверхности кирпича;
- долговечность и атмосферостойкость покрытия;
- решение проблемы с высолами на кирпичной кладке;
- доступность расходных материалов;
- простота эксплуатации;

– низкая себестоимость продукции.

Отделка кирпича полимерными покрытиями позволяет существенно разнообразить внешний вид зданий и сооружений. Важное требование для декоративного полимерного состава – стойкое и надежное сцепление слоя полимерной композиции с подложкой основания. Защитно-декоративные полимерные покрытия не только защищают поверхность от различных воздействий, но и придают изделиям художественную и эстетическую выразительность. Такой способ покрытий имеет широкую перспективу.

### **Вопросы для самопроверки**

1. В чем заключается сущность способа металлизации бетонных поверхностей?
2. Какой процесс называется газоплазменной металлизацией и на чем он основывается?
3. Что обеспечивает металлизация поверхностей металлических и бетонных конструкций?
4. В чем проявляется эффективность защитно-декоративных полимерных покрытий кирпича?

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Назначение стекловидных покрытий – образование плотного и гладкого защитно-декоративного слоя на лицевой поверхности строительного материала, придание изделиям повышенной механической прочности и хорошего внешнего вида, обеспечение надежной защиты материала от механического и химического воздействия. Отделка стекловидными покрытиями строительных материалов и изделий полностью соответствует современным требованиям долговечности и экологической безопасности. Применение глазурованной керамики (кирпича, черепицы, облицовочной плитки, изразцов), безобжиговых материалов (бетонных плит и блоков, силикатного кирпича) позволяет обеспечить высокий художественный уровень отделки зданий с разнообразными цветовыми решениями.

Особое внимание следует обратить на оплавление поверхности безобжиговых материалов, которое обеспечивает изделиям значительную водо- и атмосферостойкость, эстетичность, устойчивость к естественной карбонизации. Перспективны такие направления, как металлизация поверхностей безобжиговых материалов и изделий, их отделка полимерными покрытиями.

Нельзя оставить без внимания такое актуальное направление, как глазурование (эмалирование) стеклокристаллических материалов и стекла, в том числе пеностекла, появившееся во второй половине XX века. Выпуск таких материалов и изделий, в том числе перспективного и практически безотходного материала “пенодекор”, налажен в Беларуси, но не получил еще должного распространения в России и других странах.

Надежное и эстетичное защитно-декоративное покрытие – это не только защита строительного материала от внешних воздействий, но и создание художественного образа, архитектурной выразительности шедевров современного зодчества. От того, как мы сумеем использовать технологии нанесения покрытий и грамотно применять конструкционно-отделочные материалы в строительстве, зависит архитектурный облик наших городов.

Авторы стремились создать легко читаемый, доступный для изучения материал, основанный на научных разработках и достижениях отечественных и зарубежных ученых. Авторы надеются, что созданное ими учебное пособие будет полезным для студентов, обучающимся по профилям керамики, стекла и ситаллов, безобжиговых строительных материалов и изделий, а также аспирантам и соискателям соответствующих научных направлений.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Лесовик, В.С.* Архитектурная геоника / В.С. Лесовик // Жилищное строительство. – 2013. – № 1. – С. 9-12.
2. Геоника. Предмет и задачи: монография / В.С. Лесовик. – 2-е изд., доп. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 219 с.
3. Геоника (геомиметика). Примеры реализации в строительном материаловедении: монография / В.С. Лесовик. Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 196 с.
4. *Лесовик, В.С.* Геоника (геомиметика) как трансдисциплинарное направление исследований / В.С. Лесовик // Высшее образование в России. – 2014. – № 3. – С. 77-83.
5. *Киселевский, Л.И.* Плазмотроны с открытой дугой для термообработки поверхности кирпича и облицовочной плитки / Л.И. Киселевский, А.И. Золотовский, А.С. Лесковец и др. // Весці АН БССР. Сер. Физ-тэхн. наук. – 1986. – № 2. – С. 82–86.
6. *Волокитин, Г.Г.* Автоматизация процессов плазменной обработки строительных материалов и изделий: автореф. Дис. ... д-ра техн. Наук / Г.Г. Волокитин. – М., 1990. – 42 с.
7. *Пашацкий, Н.В.* Теплофизические основы монодугового разряда и его использование в обработке диэлектрических материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Н.В. Пашацкий. – Екатеринбург, 1993. – 46 с.
8. *Скрипникова, Н.К.* Технология производства строительного композита путем форсированного ввода концентрированных потоков плазмы в обрабатываемый объект: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Н.К. Скрипникова. – Томск, 1999. – 40 с.
9. *Корсак, Н.Г.* Огнеструйный метод отделки строительных элементов зданий / Н.Г. Корсак // Строительные материалы. – 1975. – № 1. – С. 17–18.
10. *Дудеров, И.Г.* Общая технология силикатов / И.Г. Дудеров, Г.М. Матвеев, В.Б. Суханова. – М.: Стройиздат, 1987. – 560 с.
11. *Воробьев, В.А.* Строительные материалы / В.А. Воробьев, А.Г. Комар.

– М.: Стройиздат, 1976. – 475 с.

12. *Кукушкин, Ю.Н.* Химия вокруг нас / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1992. – 192 с.

13. *Акунова, Л.Ф.* Технология производства и декорирования художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, В.А. Крапивин. – М.: Высшая школа, 1984. – 207 с.

14. *Канаев, В.К.* Глазурование железобетонных стеновых панелей / В.К. Канаев // Обзор. информ. Сер. 5. Керамическая промышленность / ВНИИЭСМ, 1985. – Вып. 1. – 37 с.

15. *Канаев, В.К.* Новая технология строительной керамики / В.К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.

16. *Элуэлл, Д.* Искусственные драгоценные камни / Д. Элуэлл; пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 160 с.

17. *Баудиш, М.* Стандартизация – средство повышения эффективности народного хозяйства / М. Баудиш, В. Градек, И. Штястный; пер. с чешск. – М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1970. – 180 с.

18. *Кашкаев, И.С.* Производство лицевого керамического изделий / И.С. Кашкаев, И.А. Никитин, Н.Н. Володина. – М.: Стройиздат, 1997. – 176 с.

19. *Гердвис, И.А.* Научные основы технологии керамического глазурирования бетонных изделий // Тр. НИИ "Стройкерамика", 1973. – Вып. 37. – С. 83-101.

20. SU (СССР) № 627107 СССР, МКИ С 04 В 41/32. Способ изготовления глазурированных бетонных изделий / А.В. Табатчиков, Г.П. Кухарь, Н.И. Федьнин (SU), 1978.

21. A new material: GMC – glazed concrete moldings // Interbrick. 1986. Vol. 2. – P. 34-35.

22. *Агапова, Т.В.* Индустриальные методы отделки зданий / Т.В. Агапова, А.М. Ливинский, А.А. Новацкий. – М.: Стройиздат, 1979. – 220 с.

23. *Радюхина, Л.И.* Технология покрытия бетонных изделий цветными керамическими глазурями / Л.И. Радюхина, Б.И. Салынский // Школа-семинар "Новые технологии и оборудование в производстве керамики": тез. докл. – М., 1992. – С. 15-16.

24. *Сахарова, Н.А.* Матовые и блестящие цветные покрытия для шлакосталлов / Н.А. Сахарова, Е.М. Голик // Неорганические стекловидные покрытия и материалы: сб. науч. тр. Рижского политехнического института. – Рига: Зинатне, 1969. – 502 с.

25. *Павлушкин, Н.М.* Легкоплавкие стекла / Н.М. Павлушкин, А.К. Журавлев. – М.: Энергия, 1970. – 144 с.

26. Государственное предприятие "НИИСМ": История института / сост. Е.Я. Подлuzский. – Минск: Стринко, 1999. – 60 с.

27. *Филипович, Н.И.* Экономия топливно-энергетических ресурсов – важнейшее направление повышения эффективности производства / Н.И. Филипович // Строительные материалы. – 1981. – № 1. – С. 2-4.

28. Мировая энергетика: прогноз развития до 2020 года. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
29. *Петроцяни, А.М.* Ядерная энергетика / А.М. Петроцяни. – М.: Наука, 1981. – 272 с.
30. *Крапивина, С.А.* Плазмохимические технологические процессы / С.А. Крапивина. – Л.: Химия, 1981. – 99 с.
31. *Вурзель, Ф.Б.* Техническая и прикладная плазмохимия / Ф.Б. Вурзель. – М.: Наука, 1975. – 302 с.
32. *Nassan K., Shiever J.* Plasma Torch Preparation of High Purity Jowohcontent Tured Silikat // S. Awer. Ceram. Soc. Bull. 1975. V. 54. p. 1004.
33. *Nassan K., Shiver J., Krause T.J.* Preparation and Fused Silica Containig Aluminas // J. Amen. Ceram. Soc. 1975. V. 58. p. 461.
34. *Irven I., Hodinson A.* Optical Fibres Produced by Plasma Augmented Vapour Deposition // Phus and Chem. Glas. 1980. V. 21. p. 47–52.
35. *Ceitner P., Kinchofer D., Platinerk R.* Growth of Quarts Glass Rodsfor Fiber Optical Inaplasma Torch Using Powdered Starting Waterial // Siemens Gorseh. – Ehtwiclunysber. 1975. V. 4. p. 5.
36. *Grafe W.* Plasmaspritsenanf Glass // Silicattechn. 1981. V. 10. p. 310–311.
37. *Бессмертный В.С., Симачев А.В., Дюмина П.С.* Способ глазурования асбестоцементных кровельных листов. Патент РФ 2444500 от 10.03.2012.
38. *Bolelli G., Cannillo V., Lusvarghi T., Manfredini T., Siligardi C., Bartuli C., Loreto A., Valente T.* Plasma – sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistanace and mechanical proprties // Jonrnal of the Eukopean Ceranic Sociaty. 2005. T. 25. № 11. C. 1835–1853.
39. *Bolelli G., Lusvarghi L., Maufredini T., Siligardi C.* Influence of the manufacturing process of the crystallization behavior of a czs glass system. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. T. 351. № 30–32. C. 2537–2546.
40. *Bessmertnyi V.S., Krokhin V.P., Panasenko V.A., Drichd N.F., Dyumina P.S., Kolchina O.M.* Plasma rod decorating of household class // Glass and Geramics. 2001. T. 58. № 5–6. C. 214–215.
41. *Bessmertnyi V.S., Minko N.I., Krokhin V.P., Semenenko S.V., Osykov A.I.* Trend in contemporary methods for decoration of glass and class articles (areview) // Glass and Geramics. 2003. T. 60. № 11–12. C. 364–366.
42. *Bessmertnyi V.S., Minko N.I., Glaz V.N., Dyumina P.S., Krokhin V.P., Trubisin M.A.* The effect argon plasma on peduction of variable-valence oxides in synthesis of minerals // Glass and Geramics. 2004. T. 61. № 1–2. C. 63–64.
43. *Bessmertnyi V.S., Lesovik V.S., Krokhin V.P., Puchka O.V., Nikiforova E.P.* The reducing effect of argon in the plasma treatment of highmelting nonmetallic materials (areview) // Glass and Geramics. 2002. T. 58. № 9–10. C. 362–364.
44. *Бессмертный, В.С.* Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых материалах методом плазменного оплавления: монография / В.С. Бессмертный, Н.И. Бондаренко, И.Н. Борисов, Д.О. Бондаренко. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 104 с.

45. Щепочкина, Ю.А. Художнику о керамике: учебно-методическое пособие / Ю.А. Щепочкина. – Иваново: Изд-во МИК, 2002. – 68 с.

46. Бессмертный В.С., Симачев А.В., Минько Н.И., Дюмина П.С., Соколова О.Н. Способ глазуирования керамических изделий. Патент РФ 2335483 от 10.10.2008.

47. Бессмертный, В.С. Инновационная технология глазуирования изделий из бетона / В.С. Бессмертный, В.С. Лесовик, Н.И. Бондаренко и др. // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 2. – С. 107-108.

48. Бессмертный, В.С. Глазуирование стеновых строительных материалов автоклавного твердения методом плазменной обработки / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, Н.И. Бондаренко и др. // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 2. – С. 109.

49. Бессмертный, В.С. Композиционные стеклошарики для декоративной отделки стеновых строительных материалов / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, О.В. Кротова // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 5. – С. 93-94.

50. Федосов, С.В. Исследование изменения фазового состава пенобетона с добавлением жидкого стекла и стеклобоя термографическим методом / С.В. Федосов, М.В. Акулова, О.В. Потемкина и др. // Строительство и реконструкция. – 2013. – № 3 (47). – С. 69-76.

51. Рыкалин, Н.Н. Применение низкотемпературной плазмы в технологии строительных материалов / Н.Н. Рыкалин, П.А. Ребиндер, Н.Н. Долгополов // Строительные материалы. – 1972. – № 1. – С. 7-8.

52. Лежепеков, В.П., Поволоцкий Ю.А., Северинова Г.В. Способ отделки строительных изделий. А.С. 963978 СССР, МКИ, СО413 41/45, В 44Д 5/00, 1982.

53. Подлозный, Э.Д. Плазменная технология оплавления композита – новый вид наружной отделки зданий / Э.Д. Подлозный // Информационная среда вуза: Тез. докл. – Иваново, 2002. – С. 253-258.

54. Воробьев, В.А. Строительные материалы / В.А. Воробьев, А.Г. Комар. – М.: Стройиздат, 1976. – 475 с.

55. Бессмертный, В.С. Глазуирование стеновой керамики с воздушным охлаждением / В.С. Бессмертный, В.А. Панасенко, В.Н. Глаз, В.П. Крохин, Никифорова Е.П. // Стекло и керамика, – 2000. – № 4. – С. 19-21.

56. Бессмертный, В.С. Плазменное стержневое декорирование сортовой посуды / В.С. Бессмертный, В.П. Крохин, В.А. Панасенко // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 21-22.

57. Бондаренко, Н.И. Глазуирование изделий из бетона с использованием факела низкотемпературной плазмы / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, Э.О. Гашенко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 124-127.

58. Щепочкина, Ю.А. Глазуирование. Некоторые исторические этапы и перспективы развития // Информационная среда вуза: Тез. докл. – Иваново,

2001. – С. 67-71.

59. *Щепочкина, Ю.А.* О терминах "стекловидное покрытие" и "глазурь" // Информационная среда вуза: Тез. докл. – Иваново, 2002. – С. 309-310.

60. *Федосов, С.В.* Стекловидное покрытие для бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина // Строительные материалы. – 2000. – № 8. – С. 28.

61. *Щепочкина, Ю.А.* Использование отходов для стекловидного покрытия кирпича / Ю.А. Щепочкина, М.В. Акулова, С.В. Федосов // Стекло и керамика. – 2000. – № 11. – С. 21.

62. А.с. 963978 СССР, МКИ С 04 В 41/45, В 44 D 5/00. Способ отделки строительных изделий / Лежепеков В.П., Поволоцкий Ю.А., Северинова Г.В. (СССР), 1982.

63. Пат. 4446241 США, МКИ 501-14. Стекланная фритта для глазурования, эмалирования и декорирования, 1984.

64. Пат 2117608 Франция, МКИ С 04 В 41/00, С 03 С 5/00. Способ глазурования керамики при температуре менее 1000°С и применяемая глазурь, 1972.

65. *Волокитин, Г.Г.* Перспективы развития плазмотехнологических процессов в стройиндустрии / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова А.М. Шиляев, В.В. Петраченко, И.М. Коновалов // Нетрадиционные технологии в строительстве: докл. – Томск, 2001. – С. 7-24.

66. *Бессмертный, В.С.* Плазменная декоративная обработка глиняного кирпича / В.С. Бессмертный // Строительные материалы. – 1983. – № 10. – С. 27.

67. *Черных, В.Ф.* Стеновые и отделочные материалы / В.Ф. Черных. – М.: Росагропромиздат, 1991. – 188 с.

68. Пат. 2610318 Франция, МКИ С 04 В 33/68, 41/87, С 03 С 4/20, 6/04, 10/14, С 10 В 29/06. Распыляемый с помощью пламени материал с высоким содержанием диоксида кремния, 1989.

69. *Щепочкина, Ю.А.* Классификация стекловидных покрытий / Ю.А. Щепочкина // XII Польско-российский семинар "Теоретические основы строительства": докл. – Варшава, 2003. – С. 365-368.

70. *Щепочкина, Ю.А.* Классификация способов высокотемпературной отделки бетона и железобетона / Ю.А. Щепочкина, М.В. Акулова, С.В. Федосов // X Российско-польский семинар "Теоретические основы строительства": докл. – Варшава, 2001. – С. 361-364.

71. *Блюмен, Л.М.* Глазури / Л.М. Блюмен. – М.: Промстройиздат, 1954. – 172 с.

72. *Юхневский, П.И.* Строительные материалы и изделия / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий. – Минск: Технопринт, 2004. – 476 с.

73. *Пищ, И.В.* Влияние костяной золы на свойства глазури для фарфора / И.В. Пищ, А.П. Черняк // Стекло и керамика. – 1997. – № 7. – С. 20-21.

74. *Акулова, М.В.* Защита и декорирование строительных конструкций вы-

сокотемпературной плазмой / М.В. Акулова, С.В. Федосов // Проблемы формирования структуры, эксплуатационной надежности и долговечности строительных материалов: тез. докл. – Иваново, 1996. – С. 25-28.

75. Акулова, М.В. Рентгеноструктурный анализ плазменного покрытия бетона / М.В. Акулова, В.А. Микульчик, В.И. Бобылев // Научно-технический прогресс в строительстве и подготовке специалистов: тез. докл. – Иваново, 1989. – С. 50.

76. Федосов, С.В. Влияние плазменной отделки на антикоррозионные и физико-механические свойства бетона и железобетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова // Информационная среда вуза: тез. докл. – Иваново, 2000. – С. 76-80.

77. Скрипникова, Н.К. Взаимодействие плазменных потоков с поверхностью строительных материалов / Н.К. Скрипникова, В.В. Петраченко, И.К. Жарова // Нетрадиционные технологии в строительстве: тез. докл. – Томск, 1999. – С. 88-90.

78. Баженов, Ю.М. Высокотемпературная отделка бетона стекловидными покрытиями / Ю.М. Баженов, С.В. Федосов, Ю.А. Щепочкина, М.В. Акулова. – М.: Изд-во АСВ, 2005. – 128 с.

79. Громов, Ю.Е. Индустриальная отделка фасадов зданий / Ю.Е. Громов, В.П. Лежепеков, Г.В. Северинова. – М.: Стройиздат, 1980. – 70 с.

80. Баталин, Б.С. Химическая стойкость облицовочных плиток на основе щелочесиликатного фторсодержащего шлака / Б.С. Баталин, Н.Б. Москалец // Стекло и керамика. – 1992. – № 5. – С. 3-4.

81. Щепочкина, Ю.А. Дефекты при глазуровании бетонных изделий / Ю.А. Щепочкина // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 33-34.

82. Акулова, М.В. Подбор составов глазури для отделки бетона / М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина // Актуальные проблемы строительного материаловедения: тез. докл. – Томск, 1998. – С. 61.

83. Акулова М.В. Разработка новых составов стекловидных покрытий для глазурования бетона / М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина // Актуальные проблемы современного строительства: тез. докл. – Пенза, 1999. – С. 4-5.

84. Федосов, С.В. Универсальный состав легкоплавкой глазури для отделки тяжелого бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина // Известия вузов. Строительство. – 2000. – №№ 7-8. – С. 58-59.

85. Пат. 2152910 РФ, МКИ С 03 С 8/00. Стекловидное покрытие / Ю.А. Щепочкина, С.В. Федосов, М.В. Акулова (РФ), 2000.

86. Пат. 2015123 РФ, МКИ С 03 С 8/06. Глазурь / Ю.А. Щепочкина (РФ), 1994.

87. Щепочкина, Ю.А. Глазурь / Ю.А. Щепочкина // Инф. листок № 103-93. ЦНТИ, Иваново, 1993 – 2 с.

88. Пат. 2056381 РФ, МКИ С 03 С 8/02. Глазурь / Ю.А. Щепочкина (РФ), 1996.

89. Акулова, М.В. Новые легкоплавкие глазури для бетона / М.В. Акулова,

Ю.А. Щепочкина // Стекло и керамика. – 1999. – № 4. – С. 72.

90. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ “ХПИ”; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.

91. Плазменное оплавление строительных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина, Э.Д. Подлозный, Н.Н. Науменко. – М.: Изд-во АСВ, Иваново: ИГАСУ. – 2009. – 228 с.

92. *Мороз, И.И.* Технология строительной керамики: учеб. пособие для вузов / И.И. Мороз. – Киев: Вища школа, 1980. – 384 с.

93. *Абдрахимов, В.З.* Керамические строительные материалы: учебник / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова, Д.Ю. Денисов. – Самара, 2010. – 364 с.

94. *Гехт, Г.* Керамика / Г. Гехт; пер. с нем. – Л-М.: Главная редакция химической литературы, 1938. – 508 с.

95. *Щепочкина, Ю.А.* Глазури для строительных материалов и изделий / Ю.А. Щепочкина. – Минск: Кнігзбор, 2010. – 136 с.

96. SU (СССР) № 773031, С 04 В 41/00. Безфриттовая глазурь / Д.М. Субботин, И.И. Миклашевский (SU), 1980.

97. *Ещенко, Д.Д.* Производство и применение фасадной керамики / Д.Д. Ещенко. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1967. – 127 с.

98. PL (Польша) № 255748, С 03 С 8/00, С 04 В 41/86. Anti-slip glaze for ceramic / W. Czach, J. Lodzinski, H. Goral, Z. Rydz, W. Boczek, H. Opara, A. Stepień, B. Nowak (PL), 1986.

99. *Солнышкина, Т.Н.* Расширение ассортимента керамических плиток для внутренней облицовки стен / Т.Н. Солнышкина, В.Н. Мусатова // Обзор. информ. Сер. 5. Керамическая промышленность. – ВНИИЭСМ, 1986. – Вып. 9. – С. 13-16.

100. Справочник мастера-фарфориста / И.М. Бердичевский, О.Б. Букия, Т.Н. Замарашкина и др. – М.: Легпромбытиздат, 1992. – 224 с.

101. *Шаламова, И.В.* Двухслойное глазурование керамических плиток для внутренней облицовки стен однократного обжига / И.В. Шаламова, Т.Н. Солнышкина // Школа-семинар “Новые технологии и оборудование в производстве керамики”: тез. докл. – М., 1992. – С. 14.

102. *Абрамов, А.К.* Новая технология производства глазурованного кирпича / А.К. Абрамов, В.К. Печериченко // Строительные материалы. – 2006. – № 2. – С. 28–29.

103. *Полозов, А.Н.* Особенности реализации проектов строительства кирпичных заводов с импортным оборудованием / А.Н. Полозов // Строительные материалы. – 2009. – № 10. – С. 8-10.

104. *Клевакин, В.А.* Ревдинский КЗ: движение вперед, несмотря на кризис / В.А. Клевакин, О.А. Иванова // Строительные материалы. – 2009. – № 4. – С. 14-15.

105. FR (Франция) № 2117608, С 04 В 41/00, С 03 С 5/00. Procédé d'émailage de pièces céramiques à moins de 1000 degrés; email permettant d'appliquer ce

procédé / F. Gamba (FR), 1972.

106. *Федосов, С.В.* Каменные материалы, глины и легкоплавкие суглинки Ивановской области: справ. Пособие / С.В. Федосов, Р.М. Алоян, С.Г. Цупиков. – Иваново: ИГАСУ, 2009. – 248 с.

107. RU (РФ) № 2056382 РФ, С 03 С 8/04. Глазурь / Ю.А. Щепочкина (RU), 1996.

108. Посуда и декоративные изделия из стекла. Термины и определения видов стекол, способов выработки и декорирования: ГОСТ 24315–80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 7 с.

109. *Гуляян, Ю.А.* Декоративная обработка стекла и стеклоизделий, – М.: Высшая школа, 1984. – 216 с.

110. *Бессмертный, В.С.* Декорирование стекла и изделий из него с использованием альтернативных источников энергии / В.С. Бессмертный, П.С. Дюмина, Л.М. Дикунова. – Белгород: Кооперативное образование, 2004. – 180 с.

111. *Выдойник, Г.* Технология варки цветных объемных красок для декорирования сортовой посуды / Г. Выдойник // Стекло мира. – 1997. – № 2. – С. 40.

112. *Альтых, О.Л.* Шлифование и полирование стекла и стеклоизделий / О.Л. Альтых, П.Д. Саркисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 231 с.

113. Шаги прогресса в декорировании стекла // Стекло мира. – 2002. – № 1. – С. 87-88.

114. *Вацек, М.* Химическая обработка стекла / М. Вацек, В. Купф. – М.: Легкая индустрия. – 1974. – 101 с.

115. *Робертсон, И.Д.* Декорирование стекла в канале питателя / И.Д. Робертсон // Стекло мира. – 2002. – № 1. – С. 78-83.

116. *Немец, И.И.* Плазменное матирование изделий сортовой посуды / И.И. Немец, В.П. Крохин, В.С. Бессмертный и др. // Стекло и керамика. – 1983. – № 12. – С. 8-9.

117. *Онищук, В.И.* Контроль производства и качества продукции / В.И. Онищук, Н.И. Минько, Н.Ф. Жерновая. – Белгород, 1998. – 110 с.

118. *Соломатов, В.И.* Строительное материаловедение на рубеже веков: ретроспектива двадцатого века, прогноз приоритетных исследований / В.И. Соломатов // Материалы пятых академических чтений РААСН. – Воронеж: ВГАСА, 1999. – С. 5-12.

119. *Саркисов, Ю.С.* Неорганические вяжущие для пропитки плазменных покрытий / Ю.С. Саркисов, Б.П. Романов, Н.С. Чиковани, А.С. Артиш // Актуальные проблемы строительного материаловедения и технологии строительного производства: Тез. докл. – Томск, 1993. – С. 75-77.

120. *Рыкалин, Н.Н.* Применение низкотемпературной плазмы в технологии строительных материалов / Н.Н. Рыкалин, П.А. Ребиндер, Н.Н. Долгополов // Строительные материалы. – 1972. – № 1. – С. 7–8.

121. *Федосов, С.В.* Плазменная металлизация бетонов / С.В. Федосов,

М.В. Акулова. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 120 с.

122. *Акулова, М.В.* Разработка научных основ высокотемпературных процессов многофункциональной отделки изделий на основе бетона: дис. ... д-ра техн. наук. – Иваново, 2004.

123. *Акулова, М.В.* Новые способы отделки и защиты бетона с помощью плазмы / М.В. Акулова, С.В. Федосов // Актуальные проблемы химии и химической технологии: тез. докл. – Иваново, 1999. – С. 5.

124. *Акулова, М.В.* Сравнительный анализ влияния плазмы дугового разряда и газового факела на свойства бетона, декорированного стеклом // Нетрадиционные технологии в строительстве: тез. докл. – Томск, 2001. – С. 96-97.

125. *Баженов, Ю.М.* Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. – М.: Стройиздат, 1984. – 672 с.

126. *Акулова, М.В.* Основы технологии отделочных и гидроизоляционных материалов. – Иваново: ИИСИ, 1991. – 75 с.

127. Усовершенствовать и внедрить технологию глазурования наружных стеновых бетонных изделий: отчет о НИР / НИИ “Стройкерамика”. – Железнодорожный-1, Моск. обл., 1985. – 87 с.

128. *Федосов, С.В.* О технологии глазурования тяжелого бетона / С.В. Федосов, Ю.А. Щепочкина, М.В. Акулова, С.М. Алоян // Известия вузов. Строительство. – 2001. – № 8. – С. 67-71.

129. *Федосов, С.В.* Глазурование безобжиговых строительных материалов и изделий / С.В. Федосов, Ю.А. Щепочкина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – № 9. – С. 52-53.

130. *Бондаренко, Н.И.* Глазурование изделий из бетона с использованием факела низкотемпературной плазмы / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, Э.О. Гащенко // Вестник БГТУ, НТЖ. – 2012. – № 2. С. 124-127.

131. *Сураженко, А.Е.* Альфрейно-живописные работы / А.Е. Сураженко. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.

132. RU (РФ) № 2263638, С 03 С 8/02. Глазурь / Ю.А. Щепочкина, С.В. Федосов (RU), 2005.

133. *Волокитин, Г.Г.* Перспективы развития плазмотехнологических процессов в стройиндустрии / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.М. Ширяев и др. // Мат-лы Второго междун. Семинара “Нетрадиционные технологии в строительстве”: тез. докл. – Томск, 2001. – С. 96-97.

134. *Бессмертный, В.С.* Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых строительных материалах автоклавного твердения / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, О.Н. Соколова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 155-157.

135. *Бессмертный, В.С.* Инновационная технология получения стеновых строительных материалов: монография / В.С. Бессмертный, О.Н. Соколова, Р.А. Платова, Р.А. Гильмутдинова. – Белгород: Изд-во БУКЭП, 2011. – 128 с.

136. *Хавкин, Л.М.* Технология силикатного кирпича / Л.М. Хавкин. – М.:

Стройиздат, 1982. – 384 с.

137. *Рохваргер, Е.Л.* Строительная керамика: справочник / Е.Л. Рохваргер [и др.]. – М.: Стройиздат, 1976. – 493 с.

138. *Freidank, S.* Beitrag zur Klärung der Ursachen der Blasenbildung in Sanitärglasuren / S. Freidank, K. Schüller // Sprechsaal, 1984. Bd. 117. – № 6. – S. 562-565.

139. *Stefanov, D.* Keramische Glasuren – Stand des Wissen in Osteuropa. Teil V. Glasurtrübung / D. Stefanov // Sprechsaal, 1984. Bd. 117. – № 3. – S. 238-245.

140. *Нагибин, Г.В.* Технология строительной керамики / Г.В. Нагибин. – М.: Высшая школа, 1975. – 280 с.

141. *Пыжова, А.П.* Дефекты тонкокерамических изделий: причины возникновения и способы устранения / А.П. Пыжова, В.В. Коробкина, В.С. Косов. – М.: Легпромбытиздат, 1993. – 176 с.

142. *Беляков, А.В.* Дефект глазури типа “сборка” с позиций синергетики / А.В. Беляков, А.И. Захаров, Т.В. Целыковская // Стекло и керамика. – 1998. – № 11. – С. 23-25.

143. *Милованов, А.Ф.* Влияние температуры на бетон / А.Ф. Милованов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 9-13.

144. *Щепочкина, Ю.А.* Дефекты при глазуровании известково-песчаных изделий / Ю.А. Щепочкина // Вестник научно-промышленного общества. – Вып. 5. – М.: Алев-В, 2002. – С. 31-33.

145. *Akulova, M.V.* Atmospheric and corrosion resistance ingrease of concrete by plasma spaying of zink / M.V. Akulova, S.V. Fedosov // XLIII Konferencja naukowa Problemy naukowo-badawcze budownictwa / – Poznan: Krynica, 1997. – T. VI. – S. 5–7.

146. Современные процессы и оборудование для нанесения защитных и декоративных покрытий: альбом. – М.: ВНИИТЭМР, 1992. – 120 с.

147. Теория и практика газоплазменного напыления / П.А. Витязь, В.С. Ивашко, Е.Д. Манойло и др. – Минск, 1993. – 295 с.

148. *Серебряков, А.И.* Защитно-декоративное полимерное покрытие стеновых материалов / А.И. Серебряков, А.Е. Абакумов, С.А. Лукьянчиков // Строительные материалы. – 2006. – № 4. – С. 20-21.

*Юлия Алексеевна ЩЕПОЧКИНА,  
Валерий Станиславович ЛЕСОВИК,  
Виктор Михайлович ВОРОНЦОВ,  
Василий Степанович БЕССМЕРТНЫЙ,  
Надежда Ивановна БОНДАРЕНКО,  
Эдуард Дмитриевич ПОДЛОЗНЫЙ*

**ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИКИ,  
СТЕКЛА И ИСКУССТВЕННЫХ КАМЕННЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**  
*Учебное пособие*

Издание третье, стереотипное

Зав. редакцией  
инженерно-технической литературы *Е. В. Баженова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»  
**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**  
*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 17.06.20.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 6,50. Тираж 30 экз.

Заказ № 568-20.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.