

тем меньше чувствительность определения. Рассчитаем минимальное количество частиц целевого компонента в частях проб, задавшись среднеквадратичной погрешностью определения из-за случайности изменения количества частиц в частях проб 1%, доверительным интервалом $\Delta C = 0,5\%$ и надежностью $\alpha = 0,99$. По таблице зависимости числа испытаний от соотношения доверительного интервала к среднеквадратичной погрешности и доверительной вероятности [14] получаем, что минимальное количество частиц или пор n' в части пробы (образца) должно быть не менее 31. В пробе соответственно должно быть не менее 93 частиц. Если достаточно менее высокая надежность (например, 0,95), то n' должно быть не менее 18.

Таким образом, при контроле равномерности распределения компонентов в смесях и пористости (или разнородных компонентов) по объему материала изделия следует учитывать представительность фракций (количество частиц или пор в них). Целесообразно также указывать объемы смеси и пробы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров Ю. А. Аппараты для смешивания сыпучих материалов. — М.: Машиностроение, 1973. — 215 с.
2. Дроздов А. И. Оценка однородности смешивания порошков никеля с титаном // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 25 – 28.
3. Дружинин С. А. О равномерности проницаемости пористых материалов // Порошковая металлургия. — 1966. — № 7. — С. 97 – 101.

4. Роман О. В., Скороход В. В., Фридман Г. Р. Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии. — Минск: Высш. шк., 1989. — 182 с.
5. Бакунов В. С., Беязков А. В. Перспективы повышения воспроизводимости структуры и свойств керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 2. — С. 16 – 21.
6. Беязков А. В., Брыгина Е. А. Локальные уплотнения при спекании керамики и воспроизводимость структуры // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 10 – 13.
7. Определение плотности пористых материалов гамма-просвечиванием / А. В. Степаненко, Л. С. Богинский, И. И. Гурецкий и др. // Порошковая металлургия. — 1984. — № 7. — С. 42 – 46.
8. Скороход В. В., Петровский В. Я., Гетьман О. И. Особенности микроструктуры проводящих композитов на основе нитридов алюминия и кремния // Польский керамический бюллетень. — 1996. — № 12. — С. 17 – 26.
9. Шулицова О. И., Щербак И. А. Об исследовании распределения плотности в пористых изделиях // Порошковая металлургия. — 1973. — № 1. — С. 93 – 96.
10. О зависимости качества смесей порошков железа и серы от продолжительности перемешивания / Н. А. Нестеренко, В. А. Чиж, Г. Ф. Дегтев и др. // Порошковая металлургия. — 1973. — № 1. — С. 93 – 96.
11. Влияние совместного размол и смешивания порообразователя с металлическим порошком на структуру пористого материала / Л. Е. Лукин, В. Е. Шеремет, А. Г. Косторнов, Н. П. Слепцова // Порошковая металлургия. — 1983. — № 4. — С. 15 – 18.
12. Крючков Ю. Н. Оценка и определение проницаемости пористой керамики // Стекло и керамика. — 1994. — № 11 – 12. — С. 28 – 30.
13. Витязь П. А. Применение метода вихревых токов для исследования пористости // Порошковая металлургия. — 1984. — № 5. — С. 58 – 60.
14. Зайдель А. Н. Погрешности измерений физических величин. — Л.: Наука, 1985. — 112 с.

УДК 666.295.1:666.3:66.4.002

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ В СИСТЕМЕ ГЛАЗУРЬ – КЕРАМИКА

И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Т. В. Колонтаева, В. М. Шелихина

Белорусский государственный технологический университет

Формирование покрытий — сложный многостадийный процесс, включающий спекание частиц стекла и их растекание по поверхности керамической основы. Авторы работы [1] выделяют пять стадий формирования покрытий. На первой стадии происходит уплотнение слоя за счет перегруппировки частиц без существенного изменения их формы. Степень уплотнения зависит как от формы частиц, так и от регулярности и плотности их упаковки. Вторая стадия характеризуется сфероидацией частиц, их слиянием и растеканием первого монослоя по подложке. На этой стадии продолжают перегруппировку и разделение слоя глазури на зоны. Толщина слоя, высота неровностей, пористость внутри зон уменьшаются, однако слой остается негерметичным, пронизанным каналами. Третья стадия — герметизация слоя: поровые каналы разобщаются и образуют замкнутые полости, слой утрачивает газопроницаемость. Четвертая стадия — развитие по-

ристой структуры, что выражается прежде всего в сфероидации полостей. Пятая стадия — сглаживание поверхности в пределах зоны и слияние зон. Последнее зависит от смачивающей способности расплава стекла по отношению к керамической основе.

Глазурь и керамика — сложные гетерофазные системы, различающиеся физико-химическими свойствами, степенью упорядоченности структуры, между которыми при контакте в условиях повышенных температур происходит определенное взаимодействие. Это может быть самодиффузия катионов, массоперенос путем вязкого течения расплава глазури и размягчающейся стеклофазы керамики, химическое взаимодействие между расплавом и кристаллическими фазами, образование новых соединений [2].

Ранее свойства и дефекты глазурных покрытий об-суждались без учета влияния на них керамической основы. В настоящее время структура, свойства и ка-

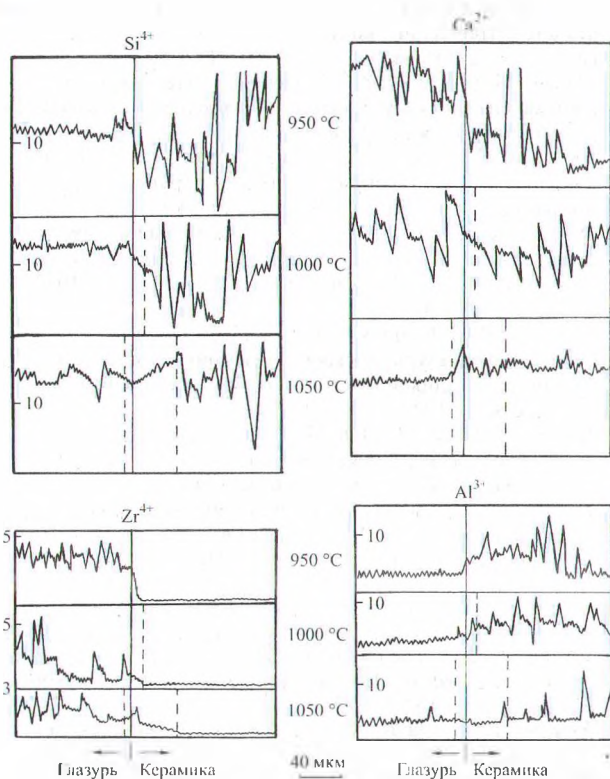


Рис. 1. Распределение катионов в системе глазурь – керамика в зависимости от температуры обжига

чество покрытий все чаще рассматриваются во взаимосвязи их с керамикой. В интервале температур не-расплавленной глазури в глазурном слое происходит ряд существенных превращений. Слой глазури отдает механически и химически связанную влагу, выгорают органические примеси, увеличивается усадка, меняются силы сцепления. Стремление уменьшить свободную энергию выражается в уплотнении глазурного слоя. Если в период нагрева сцепление глазури с массой имеет поверхностный характер, то начиная с момента ее застывания протекают процессы растворения составных частей черепка и газовыделение. Качество глазурованного изделия в известной мере зависит от хорошего сцепления глазури с керамической основой.

В работе [3] отмечается наличие двух частей контактной зоны: диффузионная зона, или стекловидная часть, где растворенная керамическая масса вследствие диффузии проникла в глазурь, а также метаморфическая зона, или полностью либо частично остеклованная керамическая масса. Геометрические характеристики

указанных зон колеблются в широких пределах и зависят от многих факторов.

Диффузионные процессы, в результате которых формируется промежуточный слой, происходят в системе кристаллическое вещество – стеклофаза – расплав. Каждая составляющая различается коэффициентом диффузии и энергией активации этого процесса. Наименьшим коэффициентом диффузии и наибольшей энергией активации обладает кристаллическая составляющая, для которой характерна упорядоченная структура и высокая прочность связи в узлах кристаллической решетки. Диффузия является термически активированным процессом, и для развития его в кристаллических веществах нужны высокая температура и длительная выдержка [4].

Стекловидные тела имеют структуру менее компактную, более свободную, чем кристаллические. Диффузия атомов (ионов) в них подчиняется закономерностям, установленным для кристаллических тел, однако протекает легче [5]. При изменении состава стекла меняется как число ионов, принимающих участие в процессе диффузии, так и их подвижность. Энергия активации диффузии зависит от структурного состояния стекла. Энтропия диффузии в решетке стекла отрицательна. Установлено, что диффузия возрастает, если на стекло действуют растягивающие усилия, которые могут возникать при определенной разнице ТКЛР составляющих системы. Таким образом, в гетерофазной системе стекло – керамика диффузионные процессы идут преимущественно за счет стекла.

При плавлении вещества энергия решетки уменьшается, как и энергия активации, необходимая для миграции атомов (ионов). Структура расплава является случайной, с индивидуальной координацией у каждого атома или небольших ионных группировок, изменяющейся во времени. Это обуславливает высокий коэффициент диффузии и низкую энергию активации данного процесса. Прямые измерения показывают, что коэффициент диффузии расплава больше, чем у твердого тела, причем соотношение между ними достигает значений 10^5 . Коэффициенты диффузии в ионных расплавах, к которым относится расплав глазури, на несколько порядков больше, чем в кристаллических оксидах или других тугоплавких соединениях. Подвижность ионов в расплаве зависит от их концентрации, ионного радиуса, атомной массы, заряда. Подвижность щелочных катионов в силикатных расплавах на порядок выше, чем подвижность других ионов. Коэффици-

Композиция	Содержание, %							
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		ZrO ₂	
	молярное	массовое	молярное	массовое	молярное	массовое	молярное	массовое
Глазурь:								
13	55,00	49,00	7,50	11,40	10,50	8,80	4,00	7,30
14	55,00	50,30	5,00	7,80	10,50	8,90	4,00	7,47
Керамическая масса	66,82	60,46	11,65	17,89	7,73	6,53	—	—



Рис. 2. Формирование контактной зоны в системе глазурь – керамика при термообработке (продолжительность обжига 15 мин)
а, б и в — температура обжига 950, 1000 и 1050°C соответственно

ент диффузии катионов Ca^{2+} на порядок выше, чем ионов Si^{4+} [4, 5].

Изучение процессов, происходящих в контактном слое между глазурным покрытием и керамикой, осуществляли на электронном зонде MS-46 “Самеса” (Франция). Был использован метод линейного сканирования в перпендикулярном глазурному слою направлении с записью концентрационных кривых распределения компонентов. Сканирование выполняли зондом микроанализатора (диаметр зонда 1,5 мкм, $U = 20$ кВ) с записью на ленте потенциометра импульсов. Опытными образцами служили керамические плитки, применяемые на ОАО “Керамин” (г. Минск) с нанесенными глазурными покрытиями составов 13 и 14. Содержание оксидов исследуемых элементов глазури и керамической массы приведено в таблице.

Температура наплавления составляла 950, 1000 и 1050°C при постоянной выдержке 15 мин. Для установления влияния продолжительности выдержки образцы выдерживали при постоянной температуре 950°C в течение 15, 30 и 60 мин. Изменение температурно-временных параметров обусловлено приближением к скоростным и длительным режимам обжига керамических изделий. Было исследовано распределение ионов Al^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} и Zr^{4+} в зоне контакта глазурь – керамика. Дополнительно был проведен микроскопический анализ исследуемого участка шлифа на металлографическом микроскопе MeF-3 (Швейцария).

Распределение катионов в зоне глазурь – керамика в зависимости от температуры наплавления для глазури 14 представлено на рис. 1. Штриховыми линиями условно обозначена контактная зона в системе глазурь – керамика. Снимки контактных зон приведены на рис. 2.

При температуре обработки 950°C глазурь отделена от керамики четко выраженной границей раздела, имеющей вид ровной линии. На микрофотографии и спектрограмме видно, что керамическая подложка отличается чрезвычайно неоднородной структурой. Так, на кривой распределения катиона кремния имеются интенсивные пики, характеризующие значительный количественный скачок этого катиона, и впадины, свидетельствующие о его очень малом содержании или практическом отсутствии.

Это объясняется прохождением электронного луча микроанализатора в первом случае через зерно кварца,

а во втором — через карбонатное или другое включение, не содержащее кремнезема. Это очевидно при совмещении концентрационных кривых кремния и кальция: увеличение интенсивности концентрации Ca^{2+} соответствует впадине на спектрограмме Si^{4+} . Если электронный зонд проходит через пору, то на всех концентрационных кривых исследованных катионов наблюдается впадина. Средние значения концентрации кремния характерны для дегидратированного глинистого вещества или имеющих прослоек стекловидной фазы, содержащих примерно одинаковое количество кремнезема.

Разброс концентраций катиона Al^{3+} в керамике значительно меньше, чем Ca^{2+} и Si^{4+} , что свидетельствует о его более равномерном распределении в керамике, а также об отсутствии образования самостоятельной кристаллической фазы с высокой концентрацией Al^{3+} .

Кривая концентрационного распределения катиона Zr^{4+} в керамической подложке проходит по нулевой отметке, поскольку в состав керамики ZrO_2 не входит и миграция Zr^{4+} из глазури в керамику при данном температурно-временном режиме не происходит.

Полученные концентрационные кривые распределения катионов Ca^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} согласуются со структурными особенностями изучаемой керамики. Структуру керамической плитки, прошедшей скоростной обжиг при невысокой температуре (1000 – 1020°C) и поэтому пористой, можно представить в виде сочетания зерен кварца с дегидратированным глинистым веществом и кристаллами примесных фаз. Кристаллические составляющие сцементированы стекловидной фазой сложного состава, количества которой недостаточно для заполнения пор. В результате открытая пористость керамики остается в пределах 25 – 30%. Неоднородность структуры керамики подтверждается микрофотографиями шлифов контактной зоны (см. рис. 2), на которых отчетливо видны отдельные осколочные кристаллы кварца (размеры 20 – 40 мкм), прослойки аморфизированного вещества, мелкие известковые включения, кристаллы примесных фаз. Аналогичную информацию дает рентгенофазовый анализ керамической основы.

Как видно из рис. 1, распределение катионов Si^{4+} и Al^{3+} в глазурном слое более равномерное по сравнению с керамической подложкой, что объясняется более однородной структурой стекловидной глазури.

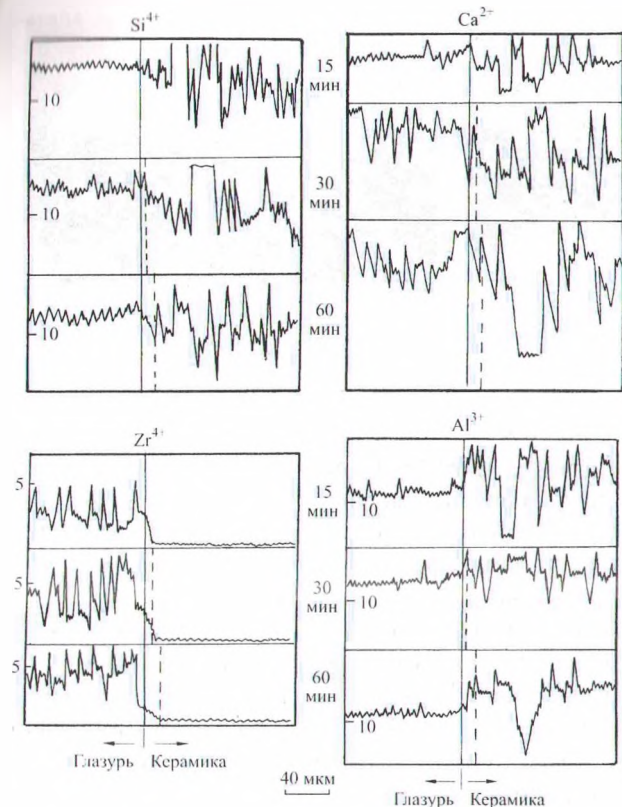


Рис. 3. Распределение катионов в системе глазурь – керамика в зависимости от продолжительности обжига

При температуре 950°C она практически полностью расплавляется, что значительно повышает коэффициент диффузии катионов и снижает энергию активации данного процесса. Интенсивность концентрационных пиков коррелирует с атомным содержанием элементов в глазури и керамике.

Распределение катионов Zr^{4+} и Ca^{2+} в глазурном слое менее равномерно, что связано, вероятно, с ограниченной растворимостью циркония в расплаве, с наличием ликвационных явлений, а также с образованием кристаллических фаз, содержащих эти элементы. При выделении цирконий- и кальцийсодержащих фаз количество Zr^{4+} и Ca^{2+} в стеклофазе уменьшается и на концентрационных кривых наблюдаются впадины.

Практически нет различий в распределении элементов по объему глазурного покрытия. На поверхности контакта глазури с керамикой для всех элементов наблюдается резкий концентрационный переход, что обусловлено разным химическим составом контактирующих материалов и свидетельствует об отсутствии реакционной зоны между глазурью и керамической подложкой. При этом промежуточный слой практически не образуется. Невысокая температура (950°C) и малая выдержка (15 мин), вероятно, недостаточны для развития диффузионных процессов, как самодиффузии катионов, так и массопереноса при вязком течении расплава, что согласуется с данными работы [6].

На снимках также зафиксированы цепи пузырьков, исходящих из керамической основы. Наличие таких пузырьков может быть обусловлено [7] вихревыми по-

токами, выносящими их из открытых пор в глазурный слой. На границе с керамикой появляются более крупные отдельные пузыри. Вихревые потоки, перенося газы к поверхности огневого зеркала, создают дефект поверхности глазурного покрытия — наколы. Состав газов в пузырьках, находящихся в глазурном покрытии, изменяется в зависимости от газовой среды при обжиге.

При увеличении температуры обжига до 1000°C происходит некоторая активизация процесса взаимодействия в зоне контакта глазури и керамики, причем видно, что зона объемного взаимодействия возникает в результате односторонней диффузии глазури в керамику, чему, безусловно, способствует открытая пористость. Также наблюдается некоторое выравнивание концентраций катионов Si^{4+} , Al^{3+} и Ca^{2+} в небольшом промежутке (10 мкм) в контактной зоне.

Характер концентрационных кривых в промежуточном слое показывает, что не образуется новых продуктов взаимодействия, качественно отличающихся от исходных материалов. Концентрация Ca^{2+} ближе к поверхности керамики повышается, что можно объяснить более высокой степенью кристаллизации анортита на границе раздела фаз. С увеличением температуры обжига наблюдаются значительные изменения в распределении Zr^{4+} , который частично вместе с расплавом глазури мигрирует в керамику, а в объеме глазурного покрытия перераспределяется, и вследствие активной поверхностной кристаллизации концентрация Zr^{4+} ближе к поверхности становится выше.

Как видно на микрофотографии шлифа, граница раздела между керамикой и глазурью с повышением температуры становится менее четкой, образующийся промежуточный слой неравномерен по толщине, что связано с неоднородностью поверхностного слоя керамики по химическому составу, размеру зерен и пористости. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1050°C приводит к интенсификации процесса взаимодействия глазури и керамики. На снимках отчетливо просматривается промежуточная зона в виде осветленной неровной полосы (около 40 мкм). Уменьшение интенсивности характерной окраски бурых тонов может быть результатом формирования повышенного количества жидкой фазы в керамической основе, вследствие чего красно-бурые оксиды железа растворяются в стекле и теряют способность выполнять роль хромофора.

Выравнивание концентраций катионов Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и миграция Zr^{4+} распространяется на толщину примерно 40 мкм. Исчезают интенсивные пики и впадины на концентрационных кривых Ca^{2+} , что свидетельствует о растворении образовавшегося анортита в расплаве и усреднении состава. Несколько снижается и неоднородность распределения Zr^{4+} , что также можно объяснять его частичным переходом в расплав. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

С целью изучения изменения структуры промежуточного слоя в зависимости от продолжительности вы-



Рис. 4. Формирование контактной зоны в системе глазурь — керамика при термообработке (температура обжига 950°C)
а, б и в — продолжительность обжига 15, 30 и 60 мин соответственно

держки при термообработке было исследовано распределение указанных ионов в керамической основе и глазурном покрытии для образца 13 при температуре обжига 950°C и выдержке 15, 30 и 60 мин (рис. 3). Концентрация ионов, как и в предыдущем случае, в керамике и глазури различна. Количество ионов Si^{4+} в глазури при всех исследуемых режимах остается практически неизменным, чего нельзя сказать о керамической подложке: интенсивность концентрации ионов кремния имеет неустойчивый характер в связи с активными процессами кристаллизации в керамике при температуре 950°C. Лишь при увеличении продолжительности выдержки до 60 мин распределение этих катионов несколько усредняется.

Концентрация ионов Zr^{4+} в керамической подложке при всех выдержках равна нулю. В глазури ионы Zr^{4+} распределены неравномерно, что связано с особенностями формирования кристаллических фаз. Постепенное снижение интенсивности концентрации ионов циркония при приближении к условно обозначенной промежуточной зоне (шириной приблизительно 5–20 мкм) свидетельствует о незначительной миграции этих катионов в промежуточную зону.

Изменение временных параметров термообработки не оказывает заметного влияния на концентрацию Al^{3+} , в то время как для катионов кальция прослеживается определенная зависимость. Если при выдержке 15 мин в глазури распределение Ca^{2+} достаточно равномерно, то увеличение продолжительности выдержки до 30 и 60 мин незамедлительно вызывает перераспределение Ca^{2+} со смещением в сторону поверхности огневого зеркала покрытия, что говорит о повышении количества кристаллической фазы (анортита) на поверхности по сравнению с глубинными слоями. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Электронно-микроскопические снимки промежуточной зоны системы глазурь — керамика (рис. 4) свидетельствуют о том, что продолжительность выдержки при термообработке не оказывает заметного влияния на образование контактной зоны. Однако геометрические параметры указанной зоны находятся в прямой зависимости от продолжительности выдержки при максимальной температуре. Если при выдержке 15 мин граница между керамикой и глазурью имеет вид практически ровной линии, то при увеличении продолжительности выдержки до 30 и 60 мин процес-

сы взаимодействия становятся более заметными, хотя и в меньшей степени, чем при повышении температуры. Однако это не означает, что промежуточная зона в изделиях скоростного обжига отсутствует вообще. По-видимому, ее толщина очень мала.

Авторы работы [6] отмечают: если допустить, что скорость диффузии элементов в месте контакта глазурь — керамика постоянна и не зависит от типа обжига, то толщина промежуточной зоны при скоростном обжиге будет во столько раз меньше, во сколько короче выдержка при максимальной температуре. Обжиг плиток при скоростном режиме обеспечивает практически только припекание глазури к керамической основе.

Таким образом, взаимодействие глазури с керамическими массами — сложный и важный, однако пока недостаточно раскрытый процесс. Степень и характер взаимодействия глазури с керамической основой зависит прежде всего от температуры и длительности выдержки при термообработке, а также от структуры керамики и глазури. Диффузия более заметно проявляется при повышении температуры термообработки, чем при увеличении выдержки. Однако при исследуемых температурных режимах (950–1050°C) диффузионные процессы идут преимущественно за счет глазурного стекла. Для повышения активности диффузионных процессов необходимы более высокая температура и более длительная выдержка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левзнер Б. З., Азбель А. Ю. Модель формирования покрытия из порошка стекла при нагревании // Физика и химия стекла. — 1993. — Т. 19. — № 1. — С. 169–189.
2. Elstner J., Scholze H. Massenspektrometrische Untersuchungen zum Einfluß der Brennatmosphäre auf die Glasbildung in Porzellanglasuren // Ber. D. K. G. — 1972. — Bd. 49. — № 11. — С. 357–362.
3. Эйдук Ю. Я., Раман А. П., Веверис О. Е. Механизм физико-химического взаимодействия глазури с керамическими массами // Глазури, их производство и применение. — Рига, 1964. — С. 55–61.
4. Фрейденфельд Э. Ж. Теоретические основы химической технологии керамики: Уч. пособие. Ч. 2. — Рига, 1976. — 102 с.
5. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. — Л.: Стройиздат, 1970. — 168 с.
6. Грум-Гржимайло О. С., Квятковская К. К. Контакт между глазурью и керамикой при скоростном обжиге // Стекло и керамика. — 1980. — № 9. — С. 14–16.
7. Штейнберг Ю. Г. Новое в науке о фарфоре // Стекло и керамика. — 1976. — № 1. — С. 37–38.