

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. С. ФАДЕЕВА и М. Е. ЯКОВЛЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУХИХ ЦИРКОНОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ  
С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 X 1951)

При исследовании глухих цирконовых глазурей было обнаружено, что поверхность этих глазурей даже хорошего разлива иногда имеет дефект, выражающийся в появлении белых пятен размером до 1 мм в диаметре, чередующихся с более темными местами, что значительно снижает белизну такой поверхности. Это явление побудило нас исследовать характер поверхности глухих цирконовых глазурей, обожженных при одном режиме до конечной температуры 1250—1300° и содержащих 13% окиси цинка и 12,8% циркона.

С помощью поляризационного микроскопа удалось установить, что пятна возникают в связи с неравномерностью распределения в глазури кристаллической фазы, тонкая зернистость которой привела к необходимости применения при дальнейшем исследовании электронного микроскопа\*.

Реплики с большей части образцов глазурей были получены принятым в электронной микроскопии методом лаковых отпечатков<sup>(1)</sup>. Оптимальная толщина лаковой реплики, по данным лаборатории МЭИ, составляет 500—700 Å. Толщина пленки может оцениваться визуально по интерференционным цветам.

Лаковая реплика, нанесенная на глазурованную поверхность, может быть снята с нее несколькими способами. С матовой глазури хорошего разлива или с глазури, имеющей мелкую шагрень, пленка удовлетворительно снимается следующим путем: на окрепшую пленку наносится произвольной толщины слой 5% водного раствора желатины; после полного застывания желатинного слоя последний отделяется скальпелем от поверхности образца вместе с лаковой репликой, так как реплика имеет больше сцепления с желатиной, чем с поверхностью образца.

Полученное двухслойное покрытие опускают желатиной вниз в нагретую до 90—100° (но не кипящую) воду. После растворения большей части желатины пленка всплывает на поверхность воды, ее вылавливают на предварительно протравленную в концентрированной HCl сетку 10 000 отв/см<sup>2</sup> и переносят в другую ванночку с горячей водой; эту операцию повторяют до тех пор, пока пленка не будет полностью отмыта от желатины, после чего ее вылавливают на сетку и сушат на фильтровальной бумаге вместе с сеткой.

\* Электронно-микроскопические снимки были получены в лаборатории электронной микроскопии Московского энергетического института им. В. М. Молотова при участии В. А. Алексахина и Г. П. Горяиновой.

Однако при нанесении на поверхность глазури, по структуре близкой к стеклу, пленка лака имеет сцепление с такой поверхностью более прочное, чем сцепление ее с желатиным слоем, и при отделении двухслойного покрытия остается на поверхности образца. В этом случае пленки снимались нами двумя способами: с неокрепшей еще студнеобразной желатиной (в этом случае пленка еще имеет больше связи с желатиной, чем с поверхностью глазури), а также путем отмывания пленки горячей водой непосредственно с поверхности образца, опуская его в ванночку, как это рекомендуется при получении реплик с поверхности стекла.

Обоими указанными выше способами мы получали удовлетворительные пленки с хорошо остеклованных, ровных глазурных покрытий. Во всех случаях отмытая от желатины лаковая реплика вылавливается на сетку и сушится на фильтровальной бумаге.



Рис. 1. Поверхность глухой цирконовой глазури. Лаковая реплика с напылением хромом  $\times 8000$ . Репрод. 3:4

Для усиления рельефности изображения при подготовке реплик с глазурного слоя применялось напыление хромом.

Напыление осуществляется следующим образом: под вакуумным колпаком помещается распылитель, представляющий собою спиральную ванночку из вольфрамовой проволоки диаметром 2 см, в которую закладывается диафрагма с отверстием 1,5—2,0 мм, над которой

на расстоянии около 7 см закрепляется держатель с образцом; держатель имеет форму пластинки с пружинками для зажима сетки с пленкой.

Пластина держателя устанавливается под определенным углом к вертикальной оси молекулярного пучка, проходящего через диафрагму. Для глазурных покрытий, имеющих мелкий рельеф, этот угол составляет  $12\text{--}15^\circ$ . Толщина хромового слоя при напылении составляет  $70\text{--}100 \text{ \AA}$ . При достижении под вакуумным колпаком разрежения порядка  $10^{-4}$  мм рт. ст. распылитель нагревается (для хрома до температуры  $1190^\circ$ ) и производится напыление.

Для глазурных покрытий время напыления составляет около 40 сек. при навеске хрома 4—6 г, силе тока 20 а и расстоянии между зажимами 2 см.

Из напыленной пленки вместе с сеткой дыроколом вырубается объект диаметром 3—4 мм, который и устанавливается в камеру электронного микроскопа, причем сетка служит поддержкой пленке. Ввиду малой величины объекта структура поверхности глазурованных образцов исследовалась нами по 10 и большему числу объектов, полученных с различных участков образца.

Структура поверхности глазурных покрытий хорошо просматривается на электронном микроскопе при увеличении  $5000\text{--}11\,000$  с последующим оптическим увеличением до  $20\,000\text{--}30\,000$ .

При просмотре на электронном микроскопе реплик, полученных с различных участков глазурованной поверхности, обнаружилось, что большая часть их содержит отпечатки кристаллов цинковой шпинели — ганита  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  размером от 0,01 до  $6 \mu$  (единичные кристаллы), имеющих в основном очертания правильных треугольников (см. рис. 1 и 2), причем наблюдения показали, что кристаллы эти располагаются группами и занимают около 10% общей площади исследуемой поверхности (в среднем по 10 объектам).

Кроме того, различимы вытянутые шестигранники (рис. 2, правая половина), представляющие собою, как показали петрографические исследования, циркон, кристаллизующийся из расплава в виде идиоморфных кристаллов.

Дебаеграмма, снятая с данной глазури, содержит, кроме линий циркона, также линии ганита: 1,42 Å — средней интенсивности, 2,80 Å — слабой интенсивности.

Нами также была снята на электронном микроскопе поверхность глазури без циркона, но с тем же содержанием окиси цинка; при этом оказалось (см. рис. 3), что и в данном случае поверхность покрыта кристалликами ганита, который, повидимому, кроме октаэдров (треугольники), образует еще и искаженные кубы, на что указывают трехгранные пирамиды, наблюдаемые на репликах с поверхности.

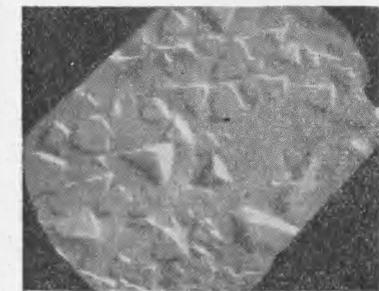


Рис. 3. Поверхность цирконовой глазури. Лаковая реплика с напылением хромом.  $\times 7000$ . Репрод. 3:4



Рис. 2. Поверхность глухой цирконовой глазури. Лаковая реплика с напылением хромом,  $\times 11000$ . Репрод. 3:4

Таким образом, на основании изложенного видно, что на поверхности цинковых и глухих цирконовых глазурей, при данных соотношениях компонентов, кристаллизуются мельчайшие зерна ганита  $ZnO \cdot Al_2O_3$ , ориентирующиеся гранью (111) параллельно поверхности.

В заключение следует отметить, что применение электронного микроскопа совместно с поляризационным микроскопом и рентгеном может оказаться весьма эффективным при изучении структуры поверхностей глазурованных керамических изделий как в поисках причин брака

этих изделий, так и при разработке режимов их обжига и создании новых типов глазурных покрытий.

Всесоюзный научно-исследовательский институт строительной керамики

Поступило  
8 IX 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Г. Сушкин, Электронный микроскоп, 1949.