Министерство образования и науки Российской Федерации

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

А.М.Салахов

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Казань

2016

УДК 691.41
ББК 35.41

Салахов А.М.
Современные материалы; Министерство образования и науки РФ, Казанский федеральный университет. – Казань: КФУ, 2016. -349 с.

Показана неразрывная связь материалов и технологий. Рассмотрены основные этапы в развитии материаловедения, показана роль синергетики в развитии современных технологий. Перечислены стратегические направления развития материалов и технологий.

Подробно рассмотрены структурные разнообразия материалов, обозначена роль диффузионных переходов. Из конструкционных материалов проанализированы металлы, стекла, бетон и полимеры.

Подробно рассмотрены керамические материалы, приведены многочисленные примеры исследования как сырья для их производства, так и самих материалов. Рассмотрены и современные технологии, позволяющие производить инновационные материалы

Предназначено для студентов Института физики, обучающихся по направлению «Инноватика», может быть полезным и для студентов, обучающихся по другим направлениям.

Подготовлено на кафедрах физика твердого тела, минералогии и литологии при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Субсидии по постановлению Правительства РФ № 218 (договор № 02.G25.31.0121, 2014 г.).

Автор выражает глубокую признательность за неоценимую помощь и непосредственное участие в проведении исследований заведующему кафедрой минералогии и литологии КФУ Морозову В.П. и научному сотруднику Казанского физико-технического института Лядову Н.М.

Рецензенты:
доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ *А.И.Хацринов*
доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой минералогии и литологии КФУ *В.П.Морозов*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1.
Материалы в истории человеческой цивилизации 3
1.1. Основные материалы 3
1.2. Этапы развития материалов 7
1.3. Керамические материалы на территории республики Татарстан 16
1.4. Этапы развития материаловедения и технологии материалов 20
1.5. Синергетические подходы к технологии 29
1.6. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года 34

Глава 2.
Структурные разнообразия материалов 38
2.1. Кристаллические и аморфные твердые тела 38
2.2. Типы связей в твердых телах 42
2.3. Кристаллические решетки 50
2.4. Основные типы кристаллов 57
2.5. Фрактальная структура материалов 62
2.6. Дефекты в кристаллах 66
2.7. Диффузионные переходы 70

Глава 3.
Конструкционные материалы. Металлы и сплавы 76
3.1. Упаковка атомов в металлах 77
3.2. Структура твердых растворов и соединений металлов 81
3.3. Границы зерен и фаз в металлах 83
3.4. Кинетика твердофазных реакций 86
3.5. Фазовые диаграммы металлов 88
3.6. Стали и механизмы их упрочнения 90
3.7. Цветные металлы и их сплавы 96
3.8. Тугоплавкие металлы 99
3.9. Порошковая металлургия 100
3.10. Примеры производства и применения современных металлических материалов 102

Глава 4.
Конструкционные материалы. Стекла, цемент, бетон, полимеры 106
4.1. Стеклообразное состояние 107
4.2. Структура стекол 110
4.3. Классификация стекол 113
4.4. Эмали и глазури 115
4.5. Характеристики стекол 121
4.6. Новые виды стекол 125

4.7. Цемент и бетон 130
4.7.1. Известковые вяжущие 130
4.7.2. Портландцемент 132
4.7.3. Бетон 139
4.8. Полимеры 143

Глава 5.
Керамика. Наноструктурированные сырьевые материалы 151
5.1. Силикаты 152
5.2. Глины – многофазное сырье для производства керамики 157
5.2.1. Происхождение глин 158
5.2.2. Классификация глинистых минералов и их структура 160
5.3. Другие составляющие глинистых пород 166
5.4. Исследования глин 171
5.4.1. Гранулометрический состав глин 171
5.4.2. Структура, химический и минеральный состав глин 175
5.5. Кремнистые породы 180
5.6. Цеолитсодержащие породы 185

Глава 6.
Керамика. Процессы спекания 188
6.1. Модельные эксперименты с оксидами металлов 190
6.2. Фазовые переходы 195
6.3. Изменения фазового состав в процессе обжига керамики 199
6.3.1. Изменения фазового состава полиминеральных глин 200
6.3.2. Изменения фазового состава глин с повышенным содержанием оксида алюминия 207
6.3.3. Изменения фазового состава глин с повышенным содержанием карбонатов 214
6.4. Изменения фазового состава цеолитсодержащей породы 220

Глава 7.
Керамические материалы
7.1. Керамические материалы с плотной структурой 224
7.1.1. Алмазы и алмазная электроника 224
7.1.2. Техническая керамика 226
7.1.3. Плотные керамические материалы на основе глин 233
7.2. Керамические материалы с пористой структурой 247
7.2.1. Методы исследования порового пространства 248
7.2.2. Исследование поровой структуры материалов 250
7.2.3. Инновационные материалы передовых предприятий по производству стеновой керамики 253
7.2.4. Фарфор 258
7.2.5. Фаянс и облицовочные плитки 266
7.2.5. Огнеупоры 268

7.2.6. Другие направления использования пористой керамики 271

Глава 8.
Основные характеристики материалов
8.1. Механические характеристики 272
8.1.1. Плотность и модуль упругости материалов 272
8.1.2. Прочность и вязкость разрушения материалов 274
8.1.3. Хрупкое разрушение 277
8.1.4. Критический коэффициент интенсивности напряжения 278
8.1.5. Прочность хрупких материалов 280
8.1.6. Твердость материалов 283
8.1.7. Ползучесть материалов 285
8.1.8. Трение и износ материалов 289
8.2. Устойчивость конструкционных материалов к воздействиям окружающей среды 291
8.3. Материалы с электрическими функциями 293
8.4. Материалы с магнитными функциями 296
8.5. Материалы с оптическими функциями 298
8.6. Материалы с биологическими функциями 302
8.7. Оценка материалов для их эффективного использования 304

Глава 9.
Физика и химия наноструктур: почему они иные? 309
9.1. Нульмерные наноматериалы 312
9.2. Конструирование наноструктур 316
9.3. Поверхностные эффекты и эффекты квантовых ограничений 319
9.4. Фотонные кристаллы 322

Глава 10.
Технология современной керамики 322

Заключение 340

Приложение 341

Список рекомендуемой литературы 346

Глава 1.
Материалы в истории человеческой цивилизации

Ступай, чудак, про гений свой трубя!
Что б стало с важностью твоей бахвальской,
Когда б ты знал: нет мысли мало-мальской,
Которой бы не знали до тебя!

Иоганн Вольфганг Гете.
«Фауст»

1.1. Основные материалы

Материалы настолько связаны с историей человеческой цивилизации, что часто воспринимаются как ее неотъемлемая часть. Каменный век, как считают, длился более 20 тыс. лет, бронзовый век продолжался более 20 веков. Пластиковый век начался в XX веке, многие полагают, что в этом же веке начался его закат. Появление и исчезновение новых материалов происходит с феноменальной скоростью.

Историки полагают, что человек эпохи неолита уже знал, что некоторые материалы – известняк, дерево и глину – можно путем придания формы превратить в утварь оружие и инструменты.

Применение **металлов**, в основном меди, для тех же целей, а также украшений началось 3500 лет до н.э. Тогда впервые начали использовать такие фундаментальные свойства металлов, как ковкость и теплопроводность. Интересно, что люди той эпохи впервые применили подход «сверху вниз», поскольку они разработали технологию выделения меди из оксидных руд, например малахита для дальнейшего использования.

Сплавы металлов впервые получили в бронзовую эпоху, когда выяснилось, что легирование меди другими соединениями приводит к разительным изменениям в ее свойствах. Находки со Среднего Востока, датируемые 3000 г. до н.э. состоят из меди, легированной мышьяком. В дальнейшем материалы, содержащие мышьяк, были вытеснены сплавами меди с оловом (бронзами) благодаря их более низкой температуре плавления. Поскольку земная кора содержит гораздо больше железа, чем меди, неудивительно, что бронза была постепенно вытеснена железом.

Наука о материалах значительно моложе металлургии. Физические основы и теоретические основы металлов, керамик, полупроводников и пластмасс имеют немало общих черт, связанных с физическими основами металлургии. В этом отношении металлургию можно считать проматерью материаловедения. Несмотря на давние традиции, металлургию трудно отнести к классической научной дисциплине. Вплоть до средних веков сведения о выделении и производстве металлов считались национальным секретом и передавались от поколения к поколению только в устной форме.

Лишь в более поздние времена немецкий металлург Бауэр (известный под именем Агриколлы).

Книга Агриколлы содержала мистические рецепты с упоминанием бычьей крови, ясных ночей в полнолуние, злых духов - кобальдов и никелей. Отметим, что элементы кобальт и никель были открыты соответственно в 1735 и 1751 гг. и названы в честь горных духов Kobold и Nickel. Тем не менее, в книге имеются практические советы, имеющие практическое значение, например, способы упрочнения стали. Фактически, в средние века металлургия была разделом алхимии и представляла собой колоритную смесь эмпирических рецептов и предрассудков.

С развитием науки металлургия превратилась в раздел химии, каковым и остается и в настоящее время во многих университетских курсах. Быстрое развитие науки о свойствах материалов, особенно благодаря развитию рентгеновских методов и их использованию в кристаллографии, позволило понять, что свойства металлов и сплавов определяются не только химическим составом, но и структурой. Поэтому металлургия стала разделом физической химии. Развитие подходов при объяснении и изучении механических и электрических свойств металлических материалов в рамках теории дислокаций и электронной теории металлов в начале XX в. сместили металлургию в область физики.

Вплоть до недавнего времени металлургия специализировалась на легировании и увеличении прочности объемных металлических материалов. В настоящее время в качестве предшественников металлических материалов используют порошки (*порошковая металлургия*). Например, порошкообразный тантал используется в производстве конденсаторов для электроники и телекоммуникаций, включая сотовые телефоны. В современной порошковой металлургии порошки металлов помещают в закрытый металлический сосуд, прессуют под высоким давлением (200 – 300 МПа и более) и отжигают для получения металлического материала с заданной пористостью и прочностью.

В отличие от людей, которые, начиная со времен промышленной революции, использовали металлы, великая Природа использует **полимеры.** Почти все живые существа построены из полимеров, которые несут механическую нагрузку (например, древесина, кости, хрящи, кожа) и в то же время служат своеобразным химическим реактором (кости, вены, клетки). Люди использовали натуральные полимеры на протяжении тысячелетий. Однако сами они научились их синтезировать только в последнее столетие.

В 1920 г. немецкий химик Герман Штаудингер ввел определение: *полимер* – это любой материал, структура которого содержит протяженные молекулы, построенные повторением небольших фрагментов, называемых *мономерами*. Для простоты название полимера обычно содержит четкое название мономера в виде «поли (*мономерное звено*)». Полимером называют вещество, молекулы которого содержат более 100 мономерных единиц; если их меньше, обычно используют термин «олигомер». Строго говоря, все твердые материалы с бесконечно протяженными структурами попадают под

определение полимеров – даже неорганические структуры, например металлы и керамики.

Первые искусственные полимеры (бакелит, целлулоид, формальдегидные смолы) были не очень прочными. До сих пор жесткость простых полимеров намного ниже, чем жесткость металлов, древесины или кости. Это обусловлено тем, что древесина и кость являются композиционными материалами, состоящими из жестких волокон или частиц, склеенных полимерной матрицей. Производство высокоэффективных композитов, армированных стеклянными, углеродными и органическими волокнами, растет быстрее (более 10% в год), чем производство многих других материалов.

Существенным недостатком многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции – процессу уменьшения длины цепей и размеров макромолекул. Деструкция может быть инициирована механическими нагрузками, действием электромагнитного излучения, ультразвука, тепла, воды, особенно кислорода и озона. Большинство конструкционных материалов на органической основе нельзя применять при температурах выше 150 - 200°С и в контакте с различными агрессивными средами.

Группа **неметаллических неорганических** материалов чрезвычайно обширна. Если богатству органического мира (свыше 15 млн. соединений) мы обязаны углероду, то богатству неорганического мира мы обязаны, прежде всего, соединениям кремния, входящим в широкую гамму керамических материалов. Сюда включаются как традиционные **керамические материалы** на основе глин (строительная керамика), фарфор, стекло, так и керамика на основе чистых тугоплавких оксидов алюминия, магния, иттрия, бериллия.

Овладевая каким-либо материалом, человеку свойственно одновременно добиваться самовыражения и совершенства формы. Умелая рука нашего предка терпеливо формовала кусок сырой глины. Коль скоро лепка формы – это наше врождённое свойство, то она является также техникой и искусством, которые служат практическим жизненным целям. Встреча глины с огнём превратила глину в **терракоту,** изобретение вращающегося круга, а позднее гончарного станка ускорило и облегчило труд гончаров.

Трудно установить дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь называют технической или высокотехнологичной. В начале 1891 года молодой ученый Эдвард Ачесон в попытке воссоздать африканские алмазы изобрел карбид кремния – первый искусственный материал с твердостью, достаточной для резки стекла. Ачесон запатентовал свой материал под маркой "Карборундум", так же была названа и основанная им компания, которая в течение многих лет разрабатывала различные модификации карбида кремния. С 1996 г. фирма Карборундум входит в состав транснациональной корпорации Saint-Gobain, которая производит различные модификации карбида кремния под торговой маркой Hexoloy.

В последние 50 лет происходил быстрый рост производства **искусственных композитов.** Согласно прогнозам английских специалистов их производство будет возрастать и далее (рис.1).

Напомним, что композиционные - это материалы, имеющие пять отличительных признаков.

1. Материалы состоят из двух и более фаз, различающихся по своему химическому и минеральному составам, фазы разделены явно выраженной границей.
2. Материалы приобретают новые свойства, отличающие от свойств составляющих их компонентов.
3. Материалы неоднородны в нано – и микрометровом размерном диапазоне (до 500 мкм), но достаточно однородны с точки зрения макроскопических характеристик (плотность, твердость, цвет).
4. Состав, форма и распределение компонентов материала спроектированы заранее.
5. Свойства материала определяются каждым из его компонентов.

Непрерывная фаза, которая, как правило, имеет более высокую долю в объеме композиционного материала, называется *матрицей*. Композит может иметь керамическую, металлическую или полимерную матрицу. Второй компонент называют наполнителем или *армирующей фазой*, роль которой часто состоит в увеличении механических свойств матрицы.

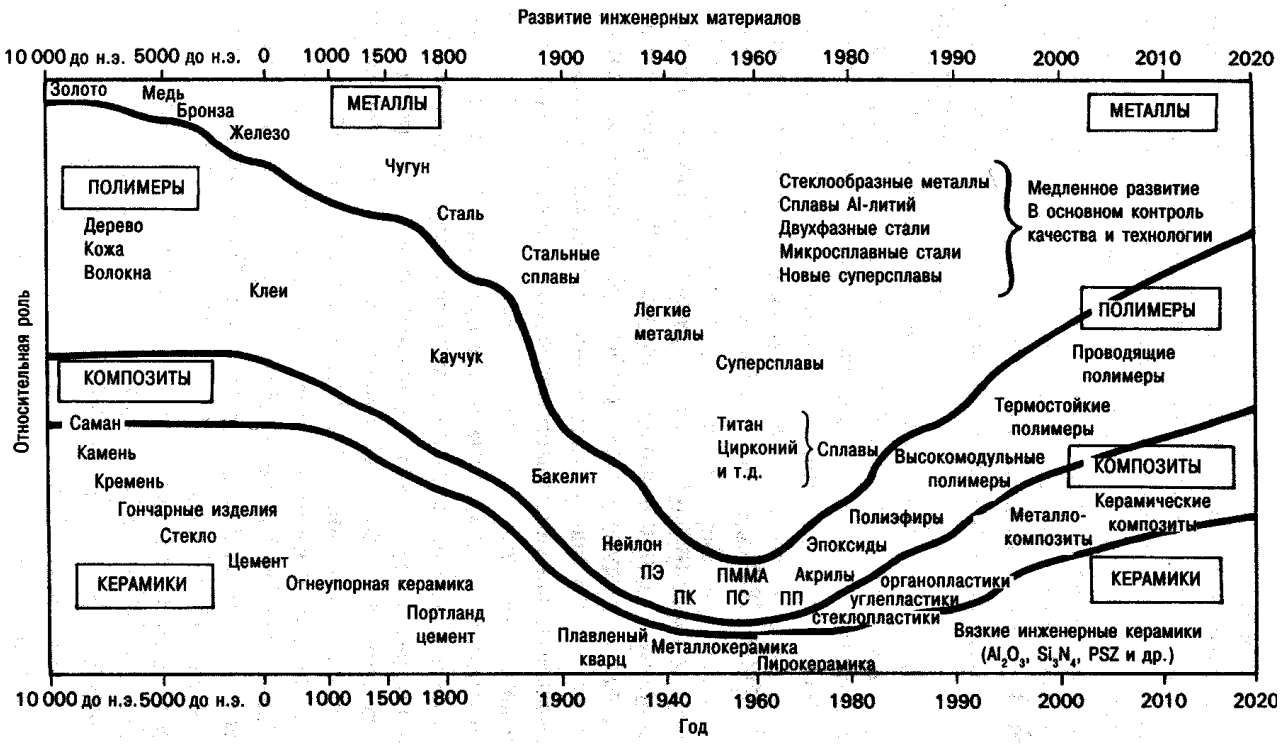


Рис.1.1. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая изменение относительной доли четырех основных видов конструкционных материалов

В последнее время мы стали глубже понимать значение термина «материал». Традиционно его относят к некоторому веществу, которое выполняет структурную роль: стальная балка, цементный мостик, бумажный лист. Но материалы все более действуют как машины они «работают», функционируют. Сегодня никого не удивляют материалы, излучающие свет, разбухающие и сокращающиеся при определенных обстоятельствах – все они являются активными веществами, качественно отличающимися от пассивных материалов, которые традиционно составляли ядро материаловедения.

Материаловедение – древнейшее искусство и мастерство, секреты которого передавались из поколения в поколение, на наших глазах преображается в высокотехнологичную и наукоемкую отрасль промышленности, для которой невозможное вчера становится возможным сегодня. В качестве одного из указателей в этом сложном лабиринте можно поставить слова замечательного американского фантаста Артура Кларка: *"Единственный способ определить пределы возможного – это набраться смелости и проникнуть на ту сторону, в невозможное"*.

1.2. Этапы развития материалов

С древнейших времён огромное значение в жизни человечества имеют материалы, которые обеспечивают связи между отдельными конструктивными элементами зданий и сооружений. Затем их стали использовать для производства искусственных строительных материалов, которые с тех пор применяются как материалы стен, полов, перекрытий, а также для штукатурки, отделки и гидроизоляции конструктивных элементов.

Все эти материалы, будучи в порошкообразном состоянии, затворяются водой и образуют пластичное тесто, которое со временем твердеет и превращается в прочную камневидную массу. В зависимости от способности затвердевающего теста длительно сохранять достигнутую прочность только на воздухе или же и под водой, различают **воздушные и гидравлические вяжущие.**

К воздушным вяжущим относятся глина, гипс, воздушная известь, к гидравлическим – известково-пуццолановая смесь, гидравлическая известь, романцемент и портландцемент. Тощая воздушная известь, содержащая некоторое количество природных глинистых примесей, по степени гидравличности занимает промежуточное положение между жирной (чистой) воздушной известью и гидравлической известью, производимой из глинистых известняков или мергелей.

Вяжущее тесто, смешанное с песком, образует строительный раствор, а смесь раствора с гравием или щебнем – бетон. Песок, гравий щебень являются при этом так называемыми инертными заполнителями. Пуццоланические или гидравлические добавки придают воздушному вяжущему способность твердения под водой и являются активными заполнителями. К ним относятся естественные добавки осадочного и вулканического происхождения и искусственные добавки – обожжённая

глина, золы и шлаки. Имеются также активные добавки, которые не придают растворам гидравлических свойств, но интенсифицируют их твердение, например, карбонаты.

Первым воздушным вяжущим веществом и одним из первых строительных материалов была **глина.** Это естественное вяжущее не требует предварительной термической обработки, помола и нуждается лишь в увлажнении. Для предотвращения усадки и растрескивания при высыхании первобытный человек отощал её песком, или же использовал запесоченную глину.

С развитием строительства и применением огня возникло изготовление искусственных вяжущих веществ с термической обработкой сырья. Простейшие очаги древние люди складывали из камней на глиняном растворе. Наблюдение за превращением в них под действием огня глинянного раствора в прочный черепок постепенно привело человека к изготовлению керамической посуды, однако понадобилось целое тысячелетие, когда появился первый кирпич из обожженной глины. Случайно попадавшийся в очаге известняк или гипс под действием огня подвергались декарбонизации или дегидратации. Первый же дождь превращал обожжённый порошок в тестообразную массу, которая, высыхая, прочно связывала прилегающие камни в монолитную кладку. Таким образом, очаг постепенно стал печью для обжига известняка и гипсового камня для изготовления искусственных воздушных вяжущих веществ – извести и **гипса**.

Переход к оседлому земледельческому образу жизни, развитие производительных сил в послеледниковый период вызвали значительное развитие строительного дела и возникновение неизвестной палеолиту керамики. Прогресс в строительном использовании глины и переход от примитивного глиняного вяжущего к более совершенным вяжущим – извести и гипсу, в связи с эволюцией стеновых материалов, особенно наглядны на примере Древнего Египта. Сырьём для производства разнообразных гипсовых воздушных вяжущих являются природный гипс (двуводный сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и ангидрит ($CaSO_4$). Вплоть до начала XX века наибольшее распространение имел строительный (штукатурный) и формовочный гипс (полуводный сульфат кальция) и эстрих-гипс (безводный сульфат кальция с небольшим содержанием оксида кальция). Название последнего происходит от немецкого Estrich, обозначающего сплошные (без шва) набивные полы. Медленно схватывающееся тесто из эстрих-гипса хорошо уплотняется трамбованием и отличается повышенной водостойкостью. Повышенная водостойкость гипсовых материалов использовалась уже давно при наличии в сырье природных примесей глины, карбонатов и кремнезёма (глиногипс, ганч, гажа и т.д.).

Гипсовый раствор широко применяли в Древнем Египте для каменной кладки в гробницах и храмах, для крепления большого Сфинкса, для кладки внутренних каменных массивов больших пирамид. Плиты наружной

облицовки пирамид укладывались и подгонялись преимущественно насухо, без раствора.

Для Древнего Египта наиболее характерна гипсовая штукатурка. Растворы и штукатурки здесь обычно содержат также переменное количество карбоната кальция и кварцевого песка, что однозначно установлено при химическом анализе.

Переход к оседлому земледельческому образу жизни, развитие производительных сил в послеледниковый период вызвали значительное развитие строительного дела и возникновение неизвестной палеолиту керамики.

Сырцовый кирпич, как и раствор для возведения сырцовой кладки, изготовлялся из местной глины, главным образом – нильского аллювия или ила. Этот ил составляет всю возделываемую почву Египта и представляет собой смесь переменного состава из глины и песка обычно с небольшой примесью карбоната кальция, а иногда и небольшим содержанием гипса. Чрезмерно глинистый и пластичный ил во избежание растрескивания отощали песком или рубленой соломой. Недостаток глины в слишком тощем и трудно формуемом иле восполняли ослиным навозом, усиливавшим связность, пластичность и прочность смеси.

В результате этого египетский сырцовый кирпич был очень прочен и использовался даже в монументальных сооружениях. Из него возводили не только стены, но и перекрытия.

Основным материалом для строительства гробниц и храмов являлся камень. Для соединения кирпича в сырцовой кладке неизменно применяли глиняный раствор. Первоначально его использовали и в каменной кладке. В частности, на нём возведена кладка из известняка ступенчатой пирамиды Джосера.

Однако некоторые пирамиды были построены из сырцового кирпича. Благодаря наружной каменной облицовке они сохранились до наших дней.

Керамика всегда была и есть на стыке науки, технологии и искусства. История керамики уходит в глубь тысячелетий. Древнейшая керамика и сейчас продолжает служить науке, помогая изучать пути развития человечества. Как известно с глубокой древности, глинистые материалы при обжиге образуют прочный материал, имеющий достаточно сложную структуру, в которой присутствуют частицы различного состава и размеров. Такие материалы стали называть керамическими. Как известно, одно из первых изделий из обожженной глины относится к XXIII тысячелетию до н.э..

Несмотря на то, что техника обжига глиняной посуды была известна уже в течение многих тысячелетий, производство обожженного кирпича началось много позже, примерно за 4000 лет до н.э. в Месопотамии, причем первоначально его использовали для облицовки выложенных из глиносырцового кирпича стен (рис.1.2). А уже через тысячу лет там же было освоено производство цветного кирпича (рис.1.3).

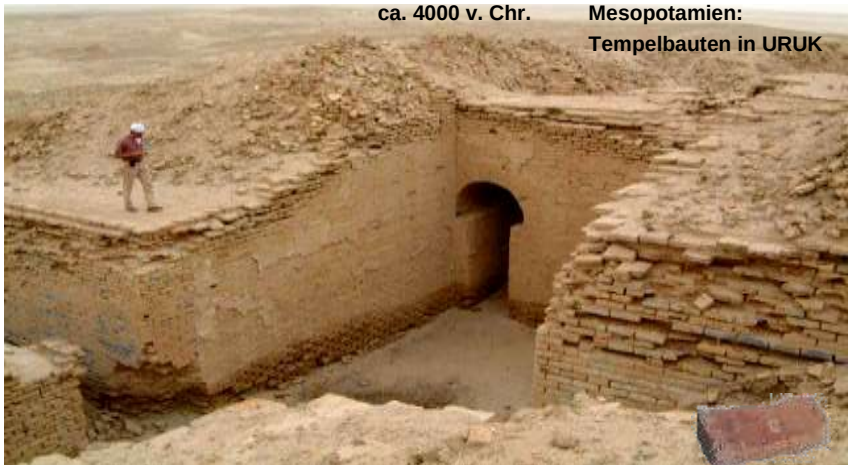


Рис.1.2. Кирпичная кладка храма в Месопотамии. 4 тысячи лет до н.э.

Рис.1.3. Цветной и рельефный кирпич в Месопотамии. Вавилон, улица Процессий.

Первые кирпичи формовали в деревянных формах, а обжигали в, так называемых, напольных печах (рис.1.4). Такого типа печи в некоторых странах используются и в наши дни, особенно там, где имеется дешевое топливо.

Рис.1.4. Напольная печь для обжига кирпича, ЮАР

В Древнем Египте применение кирпича прижилось несколько позже, интересно, что уже в ту пору архитекторы весьма обстоятельно подходили к

выбору материала для того или иного здания, можно сказать, что с этого момента зародилось сравнительное материаловедение. Не случайно в Древнем Египте родилась поговорка «гранит и мрамор для богов и мертвых, керамика – для живых». Глубоко символично, что описание изготовления кирпича попало в библейские сказания, на настенных росписях храмов мы можем видеть изображения его производства (рис.1.5).

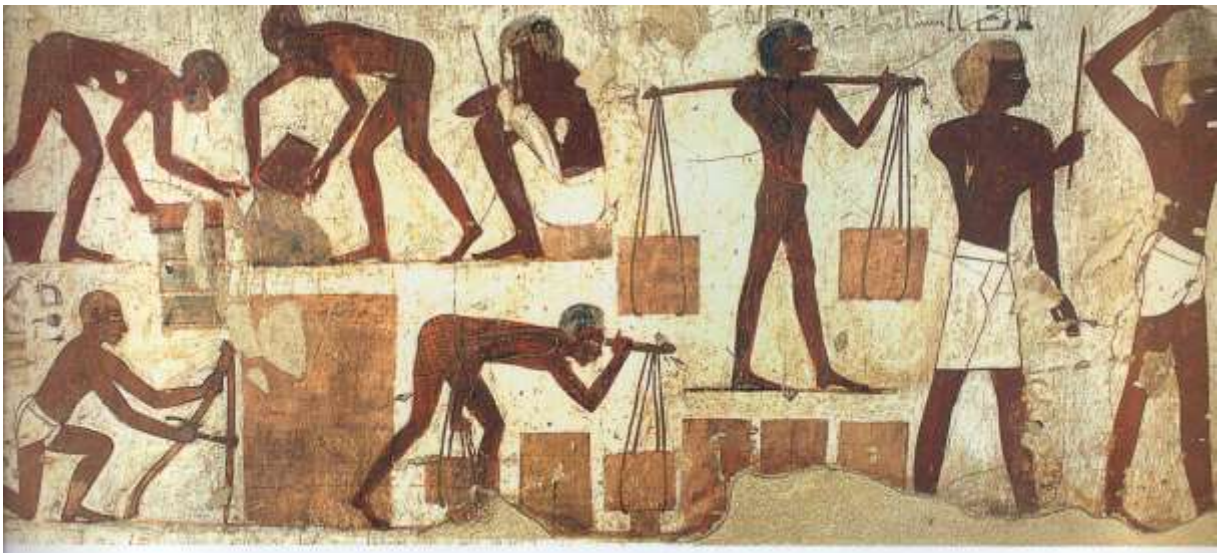


Рис.1.5. Настенные росписи храма в Луксоре. Древний Египет, 1450 г. до н.э. В деталях демонстрируется ручное производство кирпича в точном соответствии с текстом Библии

В Древнем Риме наиболее распространенным материалом считался туф. Его укладывали на глиняном растворе, затем стали применять высушенный сырец, который тоже покрывали жирной глиной, а примерно за 300 – 200 лет до нашей эры стали покрывать известковой штукатуркой. В 24 году до н.э. Марк Витрувий Полион написал известные **Десять книг об архитектуре**, где во второй книге дал достаточно подробную инструкцию по производству кирпича: «А формовать кирпичи следует весенней или осенней порой, чтобы обсыхание их шло равномерно; ибо те кирпичи, которые бывают изготовлены в пору солнцестояния, превращаются в брак по той причине, что верхнюю прослойку солнце сильно обжаривает и делает на вид кирпич сухим, между тем как изнутри он остается сырым… Лучше всего будет обеспечена их относительная пригодность, если по формовке своей они будут иметь двухлетнюю давность, ибо в более ранний срок они до глубины не могут успеть высохнуть». Книга Витрувия была издана в СССР в 1937 году, она и сегодня пользуется популярностью во многих странах.

Естественно, что при таких жестких требованиях к кирпичу-сырцу из него в древнем Риме могли воздвигаться достаточно ответственные сооружения.

Тем не менее, когда в Риме стало тесно, и возникла необходимость строительства многоэтажных домов, обострилась проблема прочностных характеристик материала, что могло быть достигнуто лишь обжигом кирпича-сырца. Более того, после сильного наводнения в древнем Риме в 54 году, когда многие глиносырцовые здания были разрушены, применение их было запрещено, и повсеместно стал применяться обожженный кирпич.

Римляне внесли существенные изменения в технологию обжига, сконструированные ими печи позволили производить более качественный кирпич. Римские легионеры повсеместно распространяют опыт производства керамики, строят кирпичные заводы на территории Германии, Франции, Австрии.

Произведенный ими кирпичи и сегодня можно видеть на улицах Рима (рис.1.6, 1.7).

Рис.1.6. Арочный свод времен Древнего Рима

Рис.1.7. Кирпич в древней застройке Рима

Шаг за шагом расширялась сырьевая база керамики, та, при строительстве соборов в Константинополе применяется легкий кирпич, изготовленный с применение кизельгура (диатомита).

По Великому Шелковому пути, проложенному ещё во времена Римской империи, многие страны поддерживали контакты с Китаем, где искусство керамики достигло наивысшего расцвета. Самая ранняя керамика в Китае – посуда из белой глины – датируется вторым тысячелетием до н.э. Великое открытие производства фарфора состоялось в эпоху Тан (618–907), когда многолетний опыт изготовления разнообразной керамики привёл к созданию столь совершенного материала. Китайские гончары придумали как для этого поднять температуру обжига до 1200°С, используя для этого многоступенчатую печь (рис.1.8).

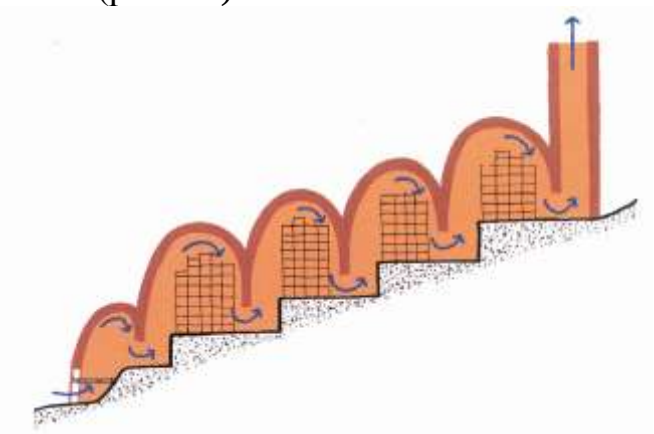


Рис.1.8. Изящное восточное изобретение. На каждой ступени температура обжига повышается, что позволило обжигать и тугоплавкие изделия

При производстве керамики китайские мастера придавали исключительное значение соответствующей подготовке глины. Для этого использовались самые различные приспособления, которые по своему функциональному назначению очень напоминают современные бегуны мокрого помола (рис.1.9). Исключительное внимание уделялось процессу вылеживания глины. В Китае говорили, что дед готовит сырье для внука.

Рис.1.9. Китайская гравюра. Процесс подготовки глины

Китайские мастера достигли непревзойденных высот в создании как тонкой (рис.1.10), так и строительной керамики (рис.1.11).

Рис.1.10. Фарфоровые изделия. Китай

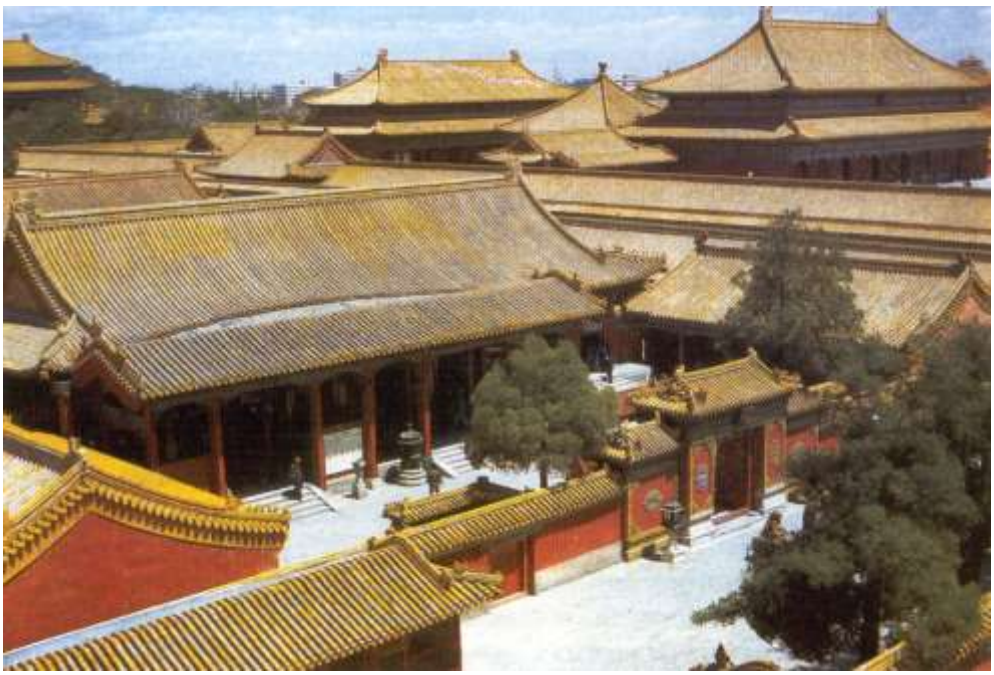


Рис.1.11. Кровельная черепица. Китай

Керамическое производство развивается и в России. В 1775 г. указом Екатерины II вновь создан Каменный приказ "к украшению первопрестольного нашего города Москвы". Казенные петровские заводы производили кирпич размером 80x120x66 мм. Московские заводы выпускали его размером 255x120x55 мм.(рис.1.12).

Рис. 1.12. Старинные кирпичи. Из коллекции доцента Южного федерального университета Б.В.Талпы

Постепенно ремесло керамики стало превращаться в технологию, основанную на многовековом практическом опыте, однако основой производства оставался неквалифицированный ручной труд (рис.1.13).

Рис.1.13. Добыча глины и формовка кирпича. Первая половина XX века

Еще в1858 г. изобретатель Фридрих Гоффман получил австрийский и прусский патенты на изобретение кольцевой печи с закрытым каналом сгорания. Конструкция такой печи впервые позволила хотя бы в минимальной степени управлять процессом обжига (рис.1.14).

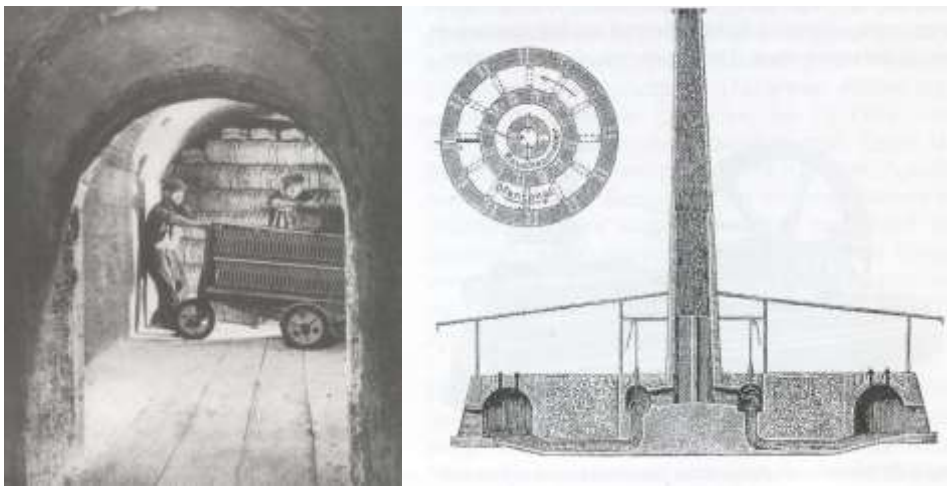


Рис.1.14. Печь Гоффмана, которая произвела революцию в обжиге кирпича

Использование печей Гофмана позволило снизить время обжига, некоторые из таких печей сохранились до наших дней (рис.1.15).

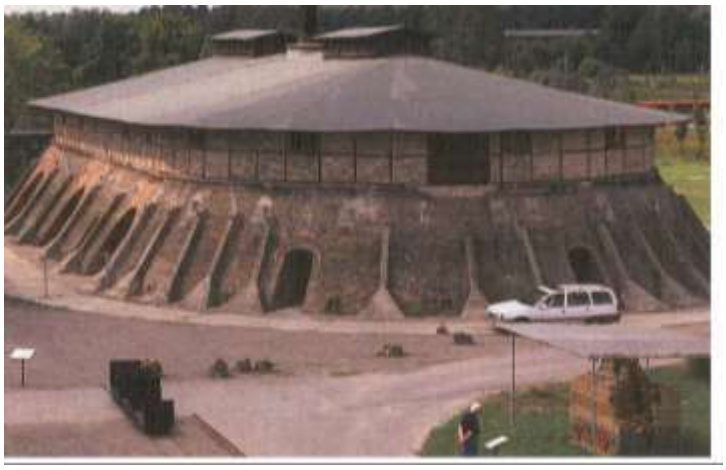


Рис.1.15. Печь Гофмана, Германия, конец XX века

В 1873 г. Отто Бок построил в Дании первую пригодную для эксплуатации туннельную печь, которые постепенно пришли на смену кольцевым печам.

1.3. Керамические материалы на территории республики Татарстан

На территории Алексеевского района Республики Татарстан находится населенный пункт Билярск, в 10 – 11 веках это был процветающий город – столица достаточно крупного средневекового государства – Волжской Булгарии. Отличительной чертой этого средневекового государства являлось интенсивное развитие керамических ремесел. В местном музее демонстрируются керамические трубы для подачи горячей и холодной воды в общественные бани, города были обеспечены системой централизованного водоснабжения. Сотни метров керамических труб, несмотря на тысячелетний возраст, прекрасно сохранились. Среди многообразия старинных

керамических изделий еще с середины XIX столетия внимание археологов и историков было приковано к своеобразным сосудам, получившим благодаря своей форме название сфероконусы (рис.1.16).

Рис 1.16. Сфероконусы. Билярский музей, Республика Татарстан

В практике городского хозяйства древнего Болгара широко использовались керамические трубы (рис.1.17) различных размеров: в диаметре 10-13 см, по длине 25-40 см.

Рис 1.17. Керамическая труба. Билярский музей, Республика Татарстан

Они изготавливались с использованием гончарного круга из хорошо отмученного теста без видимых примесей. На изломе их черепок красный, иногда с черной сердцевиной. С внешней стороны трубы часто украшались повторяющимся рисунком.

Еще с XVI века Казань было принято называть «красой Востока». Дома имели яркую разноцветную окраску, о которых князь Курбский восторженно отзывался: «В земле той … дворы княжат и вельможей зело прекрасны и воистину удивления достойны». В XVII - XIX веках город жил своей стильной жизнью, когда его художественный облик соответствовал своему

громкому именованию «столицы Востока, столицы Поволжья». Зодчество всегда было отражением эстетической культуры народов, так башня Сююмбеки была и остается своеобразной архитектурной эмблемой города. Башня Сююмбеки возведенная из большеразмерного, хорошо обожженного кирпича, была, по - видимому, дозорной.

В Казанском крае в первой половине XVII века наряду с кирпичом были в ходу, главным образом, красные рельефные изразцы, опыт производства которых в России уже был.

Большое количество такого рода фрагментов были обнаружены в деревне Семиозерка под Казанью. Большое оживление в местном керамическом производстве произошло в конце XVII столетия, когда для восстановления сгоревших в 1689 году зданий Раифского монастыря был вызван строитель Герман, находившийся до того в монастыре на Истре (Новый Иерусалим), славившемся своей керамической мастерской. Герман наладил в Раифе гончарный завод, снабжавший, главным образом, высококачественной глазурованной зеленого и желтого цвета черепицей Свияжск и Казань. Покрытия Раифской черепицей на некоторых памятниках архитектуры хорошо сохранились до настоящего времени.

Гончарный завод в Раифе послужил толчком для развития в XVIII веке кустарных гончарных мастерских в Казани. В деревне Ометьево крестьянами Федотовым, Ивановым выделывались печные изразцы. Городской каменщик Козмич изготавливал поливные изразцы разного назначения, в том числе и для настилки полов, которые поставлял для церквей. Дошедший до нас изразцовый пол в казанском Зилантовом монастыре, несомненно, является местной продукцией. Квадратные изразцы пола в бывшем Зилантовом монастыре отличаются своей доброкачественностью, чистотой отделки и прекрасной глазурью зеленого и желтого цветов.

Совсем иные цели ставились в XIX веке на Казанском гончарном заводе Николая Андреевича Булычева, который на своем заводе выделывал красные изразцы. Он в основу своей деятельности поставил задачу использования керамических изделий в строительстве не только в виде вспомогательных деталей, но и в качестве несущих конструкций, в первую очередь для устройства стен.

В 1836 году Булычев в поданном казанскому губернатору прошении пишет, что им изобретена машина для выделки разных сортов кирпича, изразцов, карнизов и прочего. Булычев изобрел пустотелые керамические блоки, объемом каждый в десять строительных кирпичей старого формата. Начинание Булычева не нашло сочувствия со стороны местных строителей. Только известный в то время в Поволжье архитектор М.П. Коринфский, строивший тогда университетские здания, отнесся к инициативе Булычева внимательно. При поддержке Н.И. Лобачевского Булычев решился, не дождавшись разрешения со стороны высшего начальства, сложить из керамических блоков своды над залом строящейся университетской библиотеки. Свод уже был сделан, когда получили решительный запрет на употребление блоков для кладки. Решительный Н.И. Лобачевский после

долгих перипетий, путем опытного испытания, доказал полную прочность и устойчивость свода, и комиссия вынуждена была признать пригодность сводчатого перекрытия. Лобачевский с Коринфским отделались официальным выговором. Весь мир чтит Н.И.Лобачевского как гениального математика, мы, кроме того, чтим его как великого гражданина и строителя. Именно он, будучи ректором университета, взял на себя ответственность на применение таких конструкций. Недавние исследования показали, что и блоки и ограждающие конструкции находятся в прекрасном состоянии. Именно керамические материалы позволили создать в помещениях университета здоровый микроклимат, который сохраняется уже почти 200 лет.

Другим важным центром республики, где сформировались прекрасные традиции производства керамики, является город Елабуга, недавно отметивший свой тысячелетний юбилей. В усадьбе известного в России 19 века хлебопромышленника Стахеева прекрасно сохранились чудесные изразцы – продукт производства местных мастеров.

Наряду с изразцами в Елабуге производили прекрасную напольную плитку, ею выложены полы педагогического института, который сегодня стал филиалом Казанского федерального университета.

Недалеко от Елабуги находится Менделеевский химический завод – одно из старейших химических предприятий России. Еще в 19 веке на заводе производились исключительно чистые химические продукты. Для производства использовались различные кислоты, для хранения и транспортировки которых керамические сосуды и трубопроводы. В заводском музее два зала посвящено керамике. Особое восхищение вызывает запорная арматура из керамики, выполненная с исключительной точностью (рис.1.18).

Рис.1.18. Керамическая запорная арматура. Музей Менделеевского химзавода

Из списков населенных мест Казанской губернии 1878 года узнаем, что в селе Пестрецы было 43 горшечных заведения. В 1915 году на кустарно-промышленной выставке в Петрограде пестречинская керамика была

удостоена бронзовой медали. Кирпич, черепица, керамические трубы были неотъемлемой частью таких производств. В 1912 году была создана Пестречинская учебно-гончарная мастерская, председателем попечительского совета которой был действительный статский советник А.Н.Баратынский, внук известного поэта пушкинской поры Евгения Баратынского. Глазурованные изделия пестречинских мастеров производились из глазури, которая готовилась ими же (рис.1.19).

Рис.1.19. Глазурованная посуда и черепица из села Пестрецы

1.4. Этапы развития материаловедения и технологии материалов

Современные этапы развития науки прекрасно выразил Нобелевский лауреат Илья Пригожин: "Мы переживаем тот период научной революции, когда коренной переоценке подвергается место и самое существо научного подхода, - период, несколько напоминающий возникновение научного подхода в Древней Греции или его возрождение во времена Галилея. Наше видение природы претерпевает радикальные изменения в сторону множественности, темпоральности и сложности".

От каких предпосылок традиционной науки удалось избавиться современной науке? Как правило, от тех, которые были сосредоточены вокруг основополагающего тезиса, согласно которому на определенном уровне мир устроен просто и подчиняется обратимым во времени фундаментальным законам.

60-е и 70-е годы 20 века в западной науке получили название "материаловедческой революции". Она привела к появлению целого ряда новых материалов - керамик, волокнистых и наполненных композиционных материалов, а затем и материалов с поверхностными покрытиями.

В наше время потребность в заданных свойствах веществ из-за большой динамики развития современной техники постоянно возрастает. Поэтому установление надежной связи между внутренней структурой веществ и его поведением в различных условиях становится проблемой не только познавательной и важной, а проблемой фундаментальной, первостепенной важности для практики.

Научившись на основе структурных представлений предсказывать свойства, функции, назначение материалов, можно было бы решать *обратные* задачи: исходя из заданных свойств и функций, которые необходимо получить, *приступить к прямому синтезу электронных и молекулярных структур*, обеспечивающих эти свойства. В первую очередь это относится к однофазным материалам, характеристики которых напрямую связаны с их электронной и молекулярной структурой. В отличие от однофазных, в многофазных материалах эксплуатационные характеристики в большей степени связаны с наличием различных фаз, их соотношением, наличием взаимодействий на границах раздела фаз и т.д.

Принято считать, что фундаментом современного материаловедения являются физика и химия твердого тела. Термин "Химия твердого тела" был введен в научную практику в 1902 г. российским химиком Флавианом Михайловичем Флавицким. Значительный вклад в развитие химии твердого тела внес Николай Семенович Курнаков. В настоящее время его именем назван Институт общей и неорганической химии РАН. Позднее в этом институте работал также ученый с мировым именем – Иван Владимирович Тананаев. Именно ему принадлежит классическое определение: *"Материал – это химический индивид или их совокупность, находящиеся в таком состоянии, которое характеризуется комплексом необходимых для практики свойств.*

В отличие от ранее принятого в физико-химическом анализе изучения зависимостей "состав – свойство", академик Иван Владимирович Тананаев предложил при создании материалов изучать зависимость **"состав – структура – дисперсность – свойство".** Он предложил считать размер частиц четвертым измерением, наряду с объемом, давлением и температурой.

В 1909 году Вильгельм Оствальд стал Нобелевским лауреатом, он привлек внимание научной общественности к «миру обойденных величин», что привело к формированию новой науки – коллоидной химии. За 1925 год Нобелевской премией был удостоен Рихард Зигмонди за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и разработку методов, которые составили фундамент современной коллоидной химии. В 1926 г. Теодор Сведберг и Жан Батист Перрен удостоены Нобелевской премии за работы по дисперсным системам. Исследования дисперсных систем привели к рождению и становлению нанотехнологии. Именно нанокомпозитные среды являются той базой, на которой создаются новые материалы с заданными структурными, электронными и оптическими свойствами, определяемыми размером, формой и упорядоченностью составляющих эти материалы наночастиц.

Классическая термодинамика представляет собой великолепный пример аксиоматически построенной науки. В основе её лежат несколько фундаментальных законов, которые обобщают наш опыт и рассматриваются как аксиомы, традиционно о них говорят как о началах термодинамики. Напомним их в формулировке известного немецкого физика Зоммерфельда.

Температура как функция состояния (нулевое начало).

Существует функция состояния – температура. Равенство температур во всех точках есть условие равновесия двух систем или двух частей одной и той же системы.

Закон сохранения энергии (первое начало). Каждая термодинамическая система обладает характеристической функцией состояния – энергией. Эта функция состояния возрастает на величину сообщённого системе тепла dQ и уменьшается на величину совершённой системой внешней работы dW:

$$dU=dQ - dW \qquad (1.1)$$

Энтропия и энергия (второе начало). Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией S, которая вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия; вычисляются все подводимые при этом порции тепла *dQ,* делится каждая на соответствующую ей абсолютную температуру *T*, и все полученные таким образом значения суммируются. (Первая часть второго начала термодинамики.) При реальных (не идеальных) процессах энтропия **изолированной** системы возрастает. (Вторая часть второго начала термодинамики.)

$$dS=dQ/T \qquad (1.2)$$

с учётом первого начала термодинамики

$$dU=TdS–dW \qquad (1.3)$$

В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в соответствие дебет и кредит.

Энтропию понимают *как меру неупорядоченности системы,* исследователей и инженеров часто интересует вопрос, при каких условиях энтропия системы может уменьшаться. Изменение энтропии произвольной системы состоит из двух компонент, причем "внутренний" вклад должен быть всегда положительным. *Изменение энтропии за счет процессов притока и оттока* может быть *как положительным, так и отрицательным.* Таким образом, система, способная отдавать энтропию среде, или, иными словами, поглощать отрицательную энтропию, может уменьшать свою энтропию. Таким образом, в **открытых системах могут образовываться структуры.** Теперь задача исследователя заключается в том, что бы определить управляющие параметры для формирования необходимых структур.

Еще Макс Планк подчеркивал, что второе начало термодинамики позволяет выделять различные типы состояний *в природе*, из которых одни

служат *аттракторами* для других. Если такие состояния существуют в природе, ничто не мешает создать их в технологии.

Результаты исследований Больцмана показали, что необратимое термодинамическое изменение есть изменение в сторону более вероятных состояний и что **состояние – аттрактор** есть макроскопическое состояние, соответствующее максимуму вероятности. Такие выводы уводят нас далеко за пределы физики Ньютона. Впервые интерпретация физического понятия была дана в терминах вероятности. Вероятность позволяет адекватно объяснить, почему система "забывает" любую начальную асимметрию, детали любого конкретного распределения. Забывание начальных условий возможно потому, что, как бы *ни эволюционировала систем*а, она, в конечном счёте, перейдёт в одно из микроскопических состояний, соответствующих макроскопическому состоянию хаоса и **максимальной симметрии.** Коль скоро наиболее вероятное состояние достигнуто, система отклоняется от него лишь незначительно и на короткие промежутки времени. Иначе говоря, система лишь **флуктуирует** около состояния – аттрактора.

Термодинамика 19 века и начала 20 века была равновесной термодинамикой. На неравновесные процессы смотрели как на второстепенные детали, мелкие несущественные подробности.

Прошло много времени, прежде чем стало ясно, что традиционная термодинамика фактически является *термостатикой,* а уравнения Фурье – Ома – Фика представляют собой эмбрион будущей термодинамики. В течение этого периода лишь изредка появлялись работы, в которых делались попытки найти уравнения, содержащие производные по времени, и выражения, отражающие необратимость.

Традиционная статистическая механика приобрела законченную форму после работ американского ученого Уилларда Гиббса. Гиббс показал, что ключевым представлением при анализе процессов *изменения* является принцип *минимизации* энергии. «Классическая» термодинамика всегда говорила о равновесных состояниях и о причинах перехода между равновесными состояниями (начальном и конечном), но ничего не могла сказать о том, как, собственно, протекает этот процесс. Мир вокруг нас постоянно меняется под воздействием разных процессов, и мы лишь очень редко наблюдаем какие-то устойчивые, равновесные системы, которыми, собственно, и занимается термодинамика. Даже в тех случаях, когда нам точно известны начальное и конечное состояния (например, для снежинок такими состояниями являются водяной пар и лед), *форма* продукта, образующегося в результате процесса, может оказаться очень сложной и непредсказуемой, в результате ни одна из снежинок непохожа на другую. Это обусловлено тем, что процесс роста тех же снежинок протекает в условиях, далеких от любого равновесного состояния.

Одним из первых такими состояниями серьезно заинтересовался Ларс Онсагер, который еще в 1930-х годах осознал ограниченность идей классической, т.е. равновесной, термодинамики приступил к ее преобразованию. К этому времени уже становилось ясным, что, рассматривая

только равновесные состояния, термодинамика загоняет себя в угол, так как практически все представляющие интерес процессы связаны именно с нарушением равновесия.

Если равновесная термодинамика говорила лишь о том, что энтропия системы после процесса всегда больше, чем до него, то теория динамических неравномерных процессов позволяет рассчитать изменение энтропии во времени по ходу процесса. Онсагеру удалось оценить чрезвычайно важную физическую величину – *скорость* производства энтропии при неравновесных переходах. Работы Онсагера создали огромную новую область научных исследований, за что он получил Нобелевскую премию в 1968 году.

Для того, что бы в системе началось формирование структуры, отдача энтропии должна превысить некоторое критическое значение. Самоорганизация является "сверхкритическим" явлением. Это означает, что она возможна лишь в том случае, когда параметры системы превосходят определённые критические значения.

Когда система сильно отклоняется от равновесия, её переменные удовлетворяют, вообще говоря, уже не линейным, а более точным нелинейным уравнениям. Нелинейность является важной и общей чертой процессов, происходящих вдали от равновесия. С другой стороны, сверхкритическая отдача энтропии возможна лишь при наличии необычайной, особой внутренней структуры системы. Это означает, что самоорганизация не является универсальным свойством материи, а существует лишь при особых внутренних и внешних условиях, вместе с тем это свойство не связано с каким-то особым классом веществ.

Нобелевский лауреат Илья Роминович Пригожин предложил называть пространственные, временные или пространственно-временные структуры, которые могут возникать вдали от равновесия в нелинейной области, когда параметры системы превышают критические значения, **диссипативными структурами.**

Пригожин отметил условия, необходимые для возникновения неравномерных фазовых переходов, которые выражаются в образовании новых диссипативных структур.

- Диссипативные структуры могут образовываться только в открытых системах. Только в них возможен приток энергии, компенсирующий потери за счёт диссипации и обеспечивающий существование более упорядоченных состояний.

- Диссипативные структуры возникают лишь в системах, описываемых нелинейными уравнениями для макроскопических функций. Примерами могут служить нелинейные уравнения теплопереноса.

- Для возникновения диссипативных структур нелинейные уравнения должны при определённых значениях допускать изменение симметрии решения, например в переходе от молекулярного теплопереноса к конвективному теплопереносу по ячейкам Бенара.

-Диссипативные структуры возникают в макроскопических системах, т.е. в системах, состоящих из большого числа элементов (атомов, молекул,

макромолекул, кластеров и т.д.). Благодаря этому возможны коллективные – синергетические взаимодействия, необходимые для перестройки системы.

Формирование структур при необратимых процессах связано с определёнными условиями; здесь наблюдается качественный скачок (фазовый переход) при достижении пороговых значений (критических параметров).

Такие процессы, а именно возникновение упорядоченного состояния подсистем, т.е. формирование кристаллических новообразований, происходит во время обжига керамики при достижении критических параметров.

Как правило, при относительно медленном изменении давления, температуры или внешних условий соответствующее им состояние системы также меняется незначительно. Но бывает, что даже очень небольшое изменение этих величин вблизи некоторых их значений приводит к резкому, скачкообразному изменению состояния системы. Сами состояния вещества системы, между которыми происходит фазовый переход, называются фазами.

С фазовыми переходами связаны резкие изменения свойств вещества и поэтому они имеют огромное значение для науки о материалах. С практической точки зрения их роль может быть как положительной, так и отрицательной. С одной стороны целый ряд технических применений материалов основан на происходящих в них фазовых переходах. Из многочисленных примеров можно назвать обжиг керамики, литейное дело. С другой стороны, нежелательные фазовые переходы в материалах могут создавать значительные осложнения, как, например те из них, которые приводят к растрескиванию глазури на керамике и являются проклятием гончаров вот уже в течение нескольких тысячелетий.

Химические процессы, в отличие от траекторий классической динамики, соответствуют необратимым процессам. Химические реакции в процессе создания новых материалов приводят к производству энтропии.

Процесс создания новых материалов происходит сегодня быстрее, чем когда-либо раньше в истории человечества. Сейчас примерно каждый третий ученый в мире занимается разработкой новых материалов. Если настоящее время представляет собой век материалов, как считают многие специалисты, это, безусловно, связано с тем, что появление новых материалов происходит чрезвычайно быстро.

Создаваемые сегодня материалы имеют важные структурные признаки во всех масштабных диапазонах, от атомного до макроскопического. Иногда доминирует отдельный уровень: для кристаллов наноразмерного масштаба, которые действуют как «квантовые точки» для оптоэлектронных приборов, это размер кристаллов, которые устанавливают длину волны поглощаемого или испускаемого света. В других случаях материал может приобретать важные свойства от структур за пределами размерного диапазона. Одной из ключевых концепций масштаба является иерархическая структура, которая означает, что структура определяется через множество шкал длин.

До сегодняшнего дня точное, количественное предсказание свойств материалов только на основании теории остается весьма проблематичным. В этой связи актуальными являются методы, основанные на создании материалов из смеси ряда различных компонентов, состав которых определяется в ходе постепенно модулируемых шагов. Одной из основных инноваций в конце прошлого века на арене синтеза материалов была разработка комбинаторных методов. Путем смешивания химических компонентов в различных соотношениях получают различные материалы во всем «композиционном пространстве». Проблемой затем является нахождение эффективного, быстрого и чувствительного пути скрининга этих материалов-кандидатов для выявления такого, который работает желаемым образом. Обоснованиями этих шагов должны быть детальные исследования исходных компонентов, а также модельные эксперименты. Комбинаторный синтез может показаться интеллектуально менее удовлетворительным, чем конструктивная разработка, но точное, количественное предсказание свойств материалов только на основании теории до сих пор остается весьма проблематичным, и поэтому комбинаторный подход может быть наиболее прагматичным для многих ситуаций.

Серьезные исследования сырья для производства керамики начались лишь в XIX веке, вероятно, с серии работ директора национальной мануфактуры в Севре А.Бронюра (A.Brongiart), который в 1807 году произвел химический анализ различных каолинов. Примерно в это же время (1808 год) профессор Московского университета Ф.Рейс установил, что при наложении электрических потенциалов на электроды, опущенные в заполненные водой стеклянные трубки, воткнутые в кусок сырой глины, жидкость в трубке с положительным полюсом мутнела, а в трубке с отрицательным полюсом вода оставалась прозрачной. Это указывало на то, что мельчайшие глиняные частички имеют отрицательный заряд.

Американский науковед Томас Кун ввел очень удачное слово *парадигма.* Это некоторый стандарт исследований, удовлетворяющий двум условиям. С одной стороны, в его основе лежит некоторое крупное научное достижение, задающее образец в данной области исследований. С другой стороны, это исследовательская программа, в реализации которой могут принять участие многие ученые. Характерным признаком *научной революции* является то, что на поставленные в рамках предшествующей парадигмы вопросы удается получить в новой парадигме глубокие, содержательные, открывающие новую перспективу ответы.

Материалы неразрывно связаны с технологией. Профессор Геттингенского университета Иоганн Бекманн (1739 – 1811) впервые использовал термин *технология* в образовании и науке. По его мысли, способы и средства создания «полезных умений», совокупность знаний о промышленном производстве общественно полезного продукта, экономики и организации производства, а также способов воздействия на предмет труда и составляют важную и полезную дисциплину, которую он назвал *технологией*

(от греч. τέχνη – искусство, мастерство, умение; др.-греч. λόγος – мысль, причина, метод, способ).

Благодаря технологиям – как древним, так и современным – существенно расширились возможности наших органов чувств. Например, зрение получило поддержку и дополнительную функциональность за счет очков, зеркал, телескопов, микроскопов, а также видеокамер, телевизоров и т.п. В конце XIX века и в XX веке понятие технология сужается до технологий материального производства. Сегодня под термином технология мы понимаем комплекс применяемых организационных мер, операций и приемов, направленных на изготовление материалов с заданным качеством, функциональными характеристиками и оптимальными затратами в соответствии с современным уровнем развития науки и техники. Задача современных инженеров – организовать проведение процессов таким образом, чтобы обеспечить возможность воздействия на систему оптимальным образом с целью гарантированного получения желаемого результата. Заметим, что еще в 1960 г. замечательный польский фантаст Станислав Лем выпустил книгу «Сумма технологий», где высказал мысль, что мы живем в *технологической цивилизации*.

Каждая эпоха, каждый экономический уклад имеет свои характеристики, в них можно выделить и наиболее характерные материалы. В работах академиков РАН Д.С.Львова и С.Ю.Глазьева проанализированы *технологические уклады*.

Ядром *первого* технологического уклада (1770 – 1830 гг.) считают текстильную промышленность, текстильное машиностроение, выплавку чугуна, обработку железа.

Ядром *второго* технологического уклада (1830 – 1880 гг.) считают паровой двигатель, железнодорожное строительство, машиностроение, черную металлургию.

Ядром *третьего* технологического уклада (1880 – 1930 гг.) считают электротехническое и тяжелое машиностроение, производство и прокат стали, неорганическую химию.

Ядром *четвертого* технологического уклада(1930 – 1970 гг.) считают автомобилестроение, цветную металлургию, синтетические материалы, органическую химию, производство и переработку нефти.

Ядром *пятого* технологического уклада (1970 – 2010 гг.) признаны электронная промышленность, вычислительная, оптико-волоконная техника, телекоммуникации, программное обеспечение, информационные услуги.

Нам представляется важным отметить, что при анализе ключевых факторов третьего и четвертого технологических укладов подразумеваются, в том числе, и характеризующие их материалы, соответственно сталь и полимеры. Естественно, что, говоря о микроэлектронных компонентах, мы обязательно должны назвать кремниевые чипы. Мощность компьютеров за последние десятилетия неимоверно возросла, но этого мало. Принципиально изменилась техническая база, на которой реализуются вычислительные мощности, а с ними и вся экономика.

Процесс создания новых материалов происходит сегодня быстрее, чем когда-либо раньше в истории человечества. Сейчас примерно каждый третий ученый в мире занимается разработкой новых материалов. Если настоящее время представляет собой век материалов, как считают многие специалисты, это, безусловно, связано с тем, что появление новых материалов происходит чрезвычайно быстро

В настоящее время развитые страны осваивают возможности, связанные с *шестым технологическим укладом*. Конечно, сейчас трудно уверенно говорить, что в инновационном и технологическом пространстве станет главным в реальности первой половины XXI века, однако некоторые черты будущего технологического прорыва уже ясны. Можно предположить, что его ключевыми технологиями станут биотехнологии, новая медицина, нанотехнологии, новое природопользование, высокие гуманитарные технологии и робототехника.

Характерные черты шестого технологического уклада отличает:

1. **Междисциплинарность**. Развивая нано-био-когнито-информационную технологическую парадигму, современные исследовательские центры предполагают опираться на взаимодействие идей, подходов и специалистов, пришедших из совершенно различных областей.
2. **Фундаментальность**. То новое, что стремятся создать инженеры, исследователи, лидеры, скорее всего, родится в научно-исследовательских центрах и университетских лабораториях на базе фундаментальных исследований.

Есть все основания полагать, что рост стоимости энергии в ближайшие 20 лет существенно изменит стоимости материалов. Помимо этого, правительства разных стран устанавливают все более строгие нормативы вторичного использования материалов. Производители уже при конструировании должны учитывать весь «жизненный цикл» материала для минимизации последствий возрастающей антропогенной нагрузки на окружающую среду.

В 1992 г. на Всемирном саммите ООН по окружающей среде была принята «Повестка дня на XXI век », в которой заложены принципы ресурсосбережения и защиты окружающей среды. Эти принципы стали закладываться в основу экономических программ многих стран, в том числе и России, тем более что загрязнение окружающей среды является одной из актуальнейших проблем нашей страны:

- на свалках, полигонах и в хранилищах скопилось до 100 млрд. т отходов, из которых 5 млрд. $м^3$ – отходы добычи нерудных строительных материалов;
- по разным источникам, утилизируется от 5 до 28% общего объема отходов;
- ежегодно для складирования твердых отходов промышленных предприятий выделяется более 2000 га.

Еще в 1971 году ведущими экспертами Римского клуба (авторитетное общество политиков и предпринимателей) было показано, что при

сохранении существующих тенденций замыкается отрицательная обратная связь:

исчерпание невозобновляемых ресурсов

↓

снижение эффективности экономики

↓

падение уровня жизни

↓

недостаток средств для развития технологий и охраны окружающей среды

↓

снижение эффективности используемых ресурсов и их дальнейшее исчерпание.

Надо сказать, что еще в 1970-х годах учеными Института прикладной математики АН СССР (ныне ИПМ им. М.В. Келдыша РАН) было показано, как можно разорвать эту связь.

Для современной России актуальность этих задач обостряется еще и в связи с тем, что, ресурсо- и энергопотребление на единицу валового национального продукта в нашей стране 2–3 раза выше, чем в странах Западной Европы и США, и в 5–6 раз выше, чем в Японии.

Результаты исследований по мировой динамике оказали большое влияние на мировое общественное мнение. Во многом именно под их влиянием начала развиваться экология, возникла концепция «устойчивого развития» (в подлиннике – *самоподдерживающегося развития* – sustainable development, то есть развития, опирающегося, прежде всего, на возобновляемые ресурсы).

1.5. Синергетические подходы к технологии

Большой энциклопедический словарь (2000г.) даёт следующее определение: "Синергетика – научное направление, изучающее связи между элементами структуры (подсистемами), которые образуются в открытых системах благодаря интенсивному обмену веществом и энергией с окружающей средой в неравновесных условиях. В таких системах наблюдается согласованное поведение подсистем, в результате чего возрастает степень её упорядоченности, т.е. уменьшается энтропия (т.н. самоорганизация). Основа синергетики – термодинамика неравновесных процессов, теория случайных процессов, теория нелинейных колебаний и волн".

Для решения задач в синергетике исследуются существенно неравновесные системы, т.е. системы, находящиеся вдали от состояний равновесия, существенно **нелинейные** процессы эволюции систем.

Нелинейность в математическом смысле означает определенный вид математических уравнений, содержащих искомые величины в степенях,

больше единицы, или коэффициенты, зависящие от свойств среды. Нелинейные уравнения могут иметь несколько (более одного) качественно различных решений. Отсюда вытекает физический смысл нелинейности. Множеству решений нелинейного уравнения соответствует *множество путей эволюции системы*, описываемой этими уравнениями.

Особенности феномена нелинейности состоят в следующем.

Во-первых, благодаря нелинейности имеет силу принцип "разрастания малого", или "усиления флуктуаций". При определенных условиях нелинейность может усиливать флюктуации – делать малое отличие большим, макроскопическим по последствиям.

Во-вторых, определенные классы нелинейных открытых систем демонстрируют другое важное свойство – пороговость чувствительности. Ниже порога все уменьшается, стирается, забывается, а выше порога, наоборот, все многократно возрастает.

В-третьих, нелинейность порождает своего рада квантовый эффект – дискретность путей эволюции нелинейных систем, т.е. становится возможным не любой путь эволюции, а лишь определенный спектр этих путей.

Даже относительно простые модельные нелинейные уравнения описывают очень сложное поведение: содержат большое количество типов структур, к которым при разных начальных воздействиях идут процессы. Благодаря общности математического описания многих процессов различной природы невольно возникает ассоциация с метафорическим подходом древних мыслителей. Так, огонь был тысячелетия назад одной из основных сил природы. Образ огня или горения выступал в качестве объяснения законов развития мира.

Математические закономерности процессов горения и теплопроводности (диффузии) на современном этапе представляют одну из наиболее распространенных моделей, претендующую на выяснение многих парадоксальных процессов синергетики. Математические модели даже вполне определенного и ограниченного типа могут содержать фундаментальные результаты, что выводит эти модели далеко за пределы их конкретного содержания. Стоит особо подчеркнуть глубинную метафоричность образа горения. *Горение - это типичный образ быстроразвивающегося процесса вообще.*

Людское воображение всегда будоражила его кажущаяся **способность к самопроизвольному зарождению и самовоспроизведению.** Образ огня в различных ипостасях широко используется в буддизме, некоторых других культах, весьма интересны его представления у писателей-фантастов, в том числе, у Рея Брэдбери в его романе "451° по Фаренгейту". Эти образы огня в культуре весьма созвучны с синергетическими представлениями о формировании и эволюции структур горения в открытых и нелинейных средах.

Одним из принципиальных результатов синергетики стало установление *нового уровня единства* в этом нелинейном мире. Оказалось, что сами

уравнения могут быть различными, но типы установившегося поведения (*аттракторы* – притягивающие множества) могут быть одними и теми же.

Чтобы сформулировать главное, что внесла эта новая область исследований, называемая также нелинейной динамикой (в английском языке **nonlinear science** – нелинейная наука), можно выделить следующее отличие новых представлений от старых.

Раньше думали, что есть два класса объектов. Одни – детерминированные. Прогноз их поведения может быть дан на любое желаемое время. Другие – стохастические. Ими занимается теория вероятностей. Типичный пример – бросание монетки. То, что выпадает в очередной раз, никак не связано с предысторией. Здесь нельзя говорить о детерминированном прогнозе и можно иметь дело лишь со статистическими характеристиками – средними значениями, дисперсиями, распределениями вероятностей.

В последние двадцать лет было показано, что есть ещё один важный класс объектов. Формально они являются детерминированными – точно зная их текущее состояние, можно установить, что произойдёт с системой в сколь угодно далёком будущем. И вместе с тем предсказать её поведение можно лишь в течение ограниченного времени. Сколь угодно малая неточность в определении начального состояния нарастает со временем, и с некоторого времени мы теряем возможность что-либо предсказывать. Теперь система ведёт себя хаотически. Такие системы были обнаружены в гидродинамике, химической кинетике и других науках.

От детерминистических, обратимых процессов наука движется к стохастическим и необратимым процессам. Все динамические системы, описываемые в элементарных учебниках, интегрируемы. Интегрируемые системы являются изоморфными состояниями свободных частиц, и простейшая форма, которую принимает их уравнения движения, делает возможным интегрирование этих уравнений, т.е. *явное вычисление траекторий*. Однако еще в 1889 году Пуанкаре доказал, что в общем случае динамические системы не интегрируемы. Работа Пуанкаре показала, почему большинство динамических систем *неинтегрируемы,* причина кроется в возникновении резонансов.

Примерно через 60 лет после открытия Пуанкаре А.Н.Колмогоров, В.И.Арнольд и Ю.Мозер доказали так называемую теорему КАМ: траектории в фазовом пространстве классической механики не являются ни полностью регулярными, ни полностью нерегулярными, а очень чувствительны к выбору начальных условий. Малые изменения могут привести к хаотическому движению ("эффект бабочки").

Постепенно сформировалось понимание того, что "линейное мышление" и представление целого всего лишь суммы его частей, является устаревшим.

Необратимые процессы являются основой любой технологии. Мы не можем получить новое качество материала без изменения его структуры. Сегодня стало очевидным, что символом нашего физического мира не может быть устойчивое и периодическое движение, которое лежит в основе

классической механики. Наш мир – "*это мир неустойчивостей и флюктуаций, в конечном итоге ответственных за поразительное разнообразие и богатство форм и структур, которые мы видим в окружающей нас природе*" (С.П.Капица). Во второй половине прошлого столетия были проведены исследования **сложных систем**, значительно повлиявшие на наши традиционные представления. В первую очередь речь идёт о физике неравновесных состояний. Здесь одним из наиболее неожиданных выводов является открытие новых фундаментальных свойств вещества в условиях сильного отклонения от равновесия, осознание **конструктивной роли**, которую **необратимые** процессы играют в явлениях природы. В дальнейшем была разработана современная **теория динамических систем**, одним из выводов которой стало понимание, что изначально малые изменения с течением времени могут существенно усиливаться.

Мы так привыкли к законам классической динамики, которые преподаются нам со средней школы, что зачастую плохо осознаём всю смелость лежащих в их основе допущений. Мир, в котором все траектории обратимы, - поистине странный мир. Не менее поразительно и другое допущение, а именно допущение полной независимости начальных условий от законов движения. Современная наука, а вслед за ней и технология акцентируют внимание на других важнейших аспектах реальности: *разупорядоченности, неустойчивости, разнообразии, неравновесности*, нелинейных соотношениях, в которых малый сигнал на входе может вызвать сколь угодно сильный отклик на выходе.

Обычно передний фронт фундаментальных исследований связывают с гигантскими астрофизическими масштабами или микроструктурой материи. Работы по изучению динамических систем показали, что парадоксальные особенности имеют место и в достаточно широко распространенных технологических процессах.

Математический образ детерминированных непериодических процессов, для которых невозможен долгосрочный процесс, назвали ***странными аттракторами.***

В странных аттракторах, как выяснили специалисты по нелинейной науке, или нелинейщики, как их часто называют, оказалось довольно много порядка. Например, оказалось, что в природе существует всего несколько сценариев перехода от порядка к хаосу. Можно изучать самые разные явления, писать разные уравнения и получать одни и те же сценарии. Это поразительно. Исследователи пытаются увидеть за этим новый, более глубокий уровень единства природы. Выяснилось, что множество систем нашего организма работают в хаотическом или близком к нему режиме. Причём часто хаос выступает как признак здоровья, а излишняя упорядоченность – как симптом болезни. Это, например, привело к появлению новых методов анализа кардиограмм, а что особенно важно для нас **новых видов диагностики технических систем**. Помнится, Воланд объяснял Левию Матвею, что свет невозможен без тьмы. Точно так же во

множестве конкретных случаев становится ясно – **порядок неотделим от хаоса**. А хаос порой выступает как сверхсложная упорядоченность.

В современной литературе неоднократно подчёркивается роль флуктуаций. Академик РАН Игорь Щеголев пишет: «Диссипация энергии, а любой ее вид так и норовит перейти в тепло, тесно связана с наличием флуктуаций. Не было бы флуктуаций, исчезла бы и диссипация. Мир стал бы чисто механическим, в нем ничего бы не забывалось, и все было бы предопределено заранее. Данте приснилось, что тусклая надпись на воротах, ведущих в такой мир, кончается словами: «оставьте всякую надежду те, кто входит»».

Перечислим кратко наиболее характерные особенности воздействия флуктуаций на систему. Когда система, эволюционируя, достигает точки бифуркации, детерминистическое описание становится непригодным. Флюктуация вынуждает систему выбрать ту или иную ветвь, по которой будет происходить дальнейшая эволюция системы. Переход через бифуркацию – такой же случайный процесс, как бросание монеты. Существование неустойчивости можно рассматривать как результат флюктуации, которая сначала была локализована в малой части системы, а затем распространилась и привела к новому макроскопическому состоянию.

Такая ситуация в корне меняет традиционное представление об отношении между микроскопическим уровнем, описываемым в терминах атомов и молекул, и макроскопическим уровнем, описываемым в терминах концентрации и плотности.

Мы привыкли к тому, что флуктуации вносят лишь малые поправки. В случае неравновесных процессов встречается прямо противоположная ситуация. Флуктуации определяют глобальный исход эволюции системы. Вместо того, чтобы оставаться малыми поправками к средним значениям, флуктуации существенно изменяют средние значения.

В отличие от традиционных областей науки синергетику интересуют общие закономерности эволюции (развития во времени) систем любой природы. Следует особо подчеркнуть, что синергетика отнюдь не является одной из пограничных наук типа физической химии.

По замыслу своего создателя профессора Хакена, синергетика призвана играть роль своего рода метанауки, изучающей общий характер закономерностей, и здесь большое место занимают работы последних лет, связанные с предсказуемостью и так называемым динамическим хаосом.

Естественно, что возникновение теории самоорганизации – синергетики было подготовлено трудами многих выдающихся учёных. Это, в первую очередь, Людвиг Больцман и Анри Пуанкаре – основоположники статистической и динамической теории сложных движений; А.М.Ляпунов – один из создателей теории устойчивости движения; А.Н.Колмогоров, который ввёл, в частности, понятие метрической энтропии для характеристики степени хаотичности сложных движений в динамических системах.

1.6. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года

Опираясь на достижения фундаментальных наук, междисциплинарного подхода ведущими российскими организациями были определены **18 стратегических направлений развития материалов и технологий** их переработки на период до 2030 года. При разработке этих направлений были учтены основные принципы создания современных материалов и сложных технических систем, в частности неразрывность разработки новых материалов, от технологий их переработки и требований, предъявляемых к конструкциям из этих материалов. Одним из критических направлений является «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» (рис.1.20).

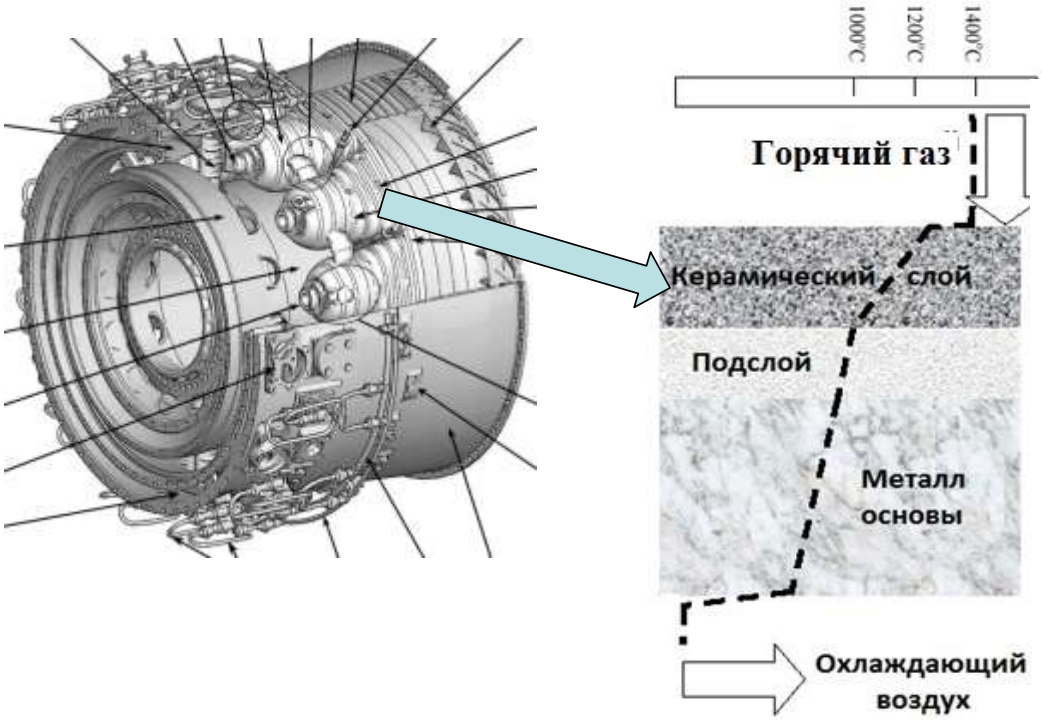


Рис.1.20. Пример конструкции с применением современных материалов

Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года

1. «Умные» конструкции.
2. Фундаментально ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль.
3. Компьютерные методы моделирования структуры и свойств материалов при их создании и работе в конструкции.
4. Интеллектуальные, адаптивные материалы и покрытия.
5. Материалы с эффектом памяти формы.

6. Слоистые металлополимерные, биметаллические и гибридные материалы.
7. Интерметаллидные материалы.
8. Легкие, высокопрочные коррозионностойкие свариваемые сплавы и стали, в том числе и с высокой вязкостью разрушения.
9. Монокристаллические, высокожаростойкие суперсплавы и естественные композиты.
10. Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения материалов, полуфабрикатов и конструкций.
11. Магнитные материалы.
12. Металломатричные и полиматричные композиционные материалы.
13. Полимерные композиционные материалы.
14. Высокотемпературные керамические и керамоподобные материалы.
15. Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия.
16. Сверхлегкие пеноматериалы.
17. Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия.
18. Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах.

Для реализации поставленных задач создаются территориальные кластеры, такие, как Титановый кластер Свердловской области (рис.1.21, 1.22), Камский инновационный территориально-производственный кластер «Инокам» (рис.1.23, 1.24).

Рис.1.21. Титановый кластер

Проект «Создание технологии и оборудования производства изделий из металлических порошков»

Инициатор проекта:

ОАО «РИЦ», УрФУ им. Б.Н.Ельцина

Заинтересованные в реализации проекта стороны:

ПАО «Корпорация «ВСМПО-Ависма», ОАО «Концерн ПВО «Алмаз - Антей», Госкорпорация «Ростех», Госкорпорация «Росатом», Роскосмос

Цель проекта

Создание и внедрение комплексной технологии производства изделий из титана и других металлов методом аддитивных технологий (в т.ч. в рамках импортозамещения), в т.ч. организация промышленного производства аддитивных машин на базе предприятий ТВЭЛ.

Проект «Разработка технологии применения титана в медицине»

Инициатор проекта:

ОАО «РИЦ», УрО РАН, УрФУ им. Б.Н.Ельцина, ООО «Уральская фабрика инноваций»

Заинтересованные в реализации проекта стороны:

Медицинские учреждения: РНЦ «Восстановительная травматология и ортопедия» имени академика Г. А. Илизарова, Тюменская медицинская академия, УНИИТО, Уральский клинический лечебно-реабилитационный центр (г. Нижний Тагил) и др.

Цель проекта

Создание технологии производства отечественных медицинских имплантатов и изделий медицинской промышленности (в т.ч. импортозамещение)

Рис.1.22. Проекты Титанового кластера

Рис.1.23. Камский инновационный кластер «Инокам»

Развитие передовых отраслей, кадровое и инфраструктурное обеспечение инноваций

Цель: увязка потребностей крупного, среднего бизнеса и государственных компаний с направлениями исследований, и разработки инновационной продукции и технологий в университетах, научных организациях и наукоемких компаниях в таких областях, как нефтехимия, нефтепереработка и машиностроение

1. **Строительство Научно-исследовательского центра автомобилестроения в г. Набережные Челны**.
Инвестиции – 5,2 млрд. руб.

Направления:
- разработка методик и проведение испытаний интеллектуальных и автоматизированных систем управления транспортных средств,
- проведение исследований, испытаний и сертификация транспортных средств и их компонентов (в том числе шин),
- оказание услуг по проведению лабораторно-дорожных испытаний и сертификация автокомпонентов.

Развитие передовых отраслей, кадровое и инфраструктурное обеспечение инноваций

2. **ООО «Региональный центр инжиниринга в сфере химических технологий»**
Услуги научно-исследовательских, опытно-конструкторских разработок; услуги лабораторного комплекса с целью наработок опытных партий новых продуктов на лабораторном и пилотном уровне. Планируется создание Центра коллективного пользования опытно-промышленным комплексом с целью наработки опытных партий продукции в масштабе производства

3. Создание **Инжинирингового центра в области создания гибких производственных систем (ГПС) механообработки и прототипирования (**для предприятий машиностроения**)**.
Инвестиции – 86,0 млн. руб.

4. **ОАО «Региональный инжиниринговый центр промышленных лазерных технологий «КАИ-Лазер»** Поддержка производственным предприятиям малого и среднего предпринимательства (МСП) путем внедрения современных лазерных технологий (сварки, резки, маркировки, упрочнения, наплавки, фрезеровки) в технологические производственные комплексы предприятий МСП

5. **Инжиниринговый центр прототипирования и промышленного дизайна в машиностроении (План)** Генерация, создание, расчет и строительство в цифровом и аналоговом форматах сложных многоотраслевых индустриальных проектов на основе заказов лидеров отечественного машиностроения, а также решение задач, направленных на моделирование и создание транспортных систем, предметной среды и технологий будущего

6. **Центр сертификации автокомпонентов (План)**
Центр является недостающим звеном в производственной цепочке автомобилестроительной отрасли России. Позволяет сократить издержки бизнеса, занимающегося производством автокомпонентов, обеспечивает возможность сертифицированной продукции предприятий России попасть на мировой рынок

Рис.1.24. Программные направления Камского кластера «Инокам» (***innokam***)

Глава 2.
Структурные разнообразия материалов

Во всём мне хочется дойти
До самой сути.
В работе, в поисках пути,
В сердечной смуте.

Иоганн Вольфганг Гете.
«Фауст»

2.1. Кристаллические и аморфные твердые тела

Важно иметь в виду, что разнообразие фаз в материалах в определенной степени предопределяется распространенностью элементов в земной коре, где доля кислорода составляет 47, кремния 27, алюминия 8, железа 5, кальция 4, натрия и калия 3, магния 2%. Именно из этих элементов формируются различные минеральные фазы наиболее распространенных материалов.

Оксиды кремния, алюминия и кальция могут формировать самые различные фазы, соответственно получаемые материалы будут обладать различными характеристиками. Материалы с высоким содержанием оксида кремния - это часто стекла, при увеличении содержания оксида алюминия до 20 – 35% можно получить фарфор. Материалы с высоким содержанием кальция – это кальциты, при определенном соотношении оксидов кальция, кремния и алюминия можно получить цементы.

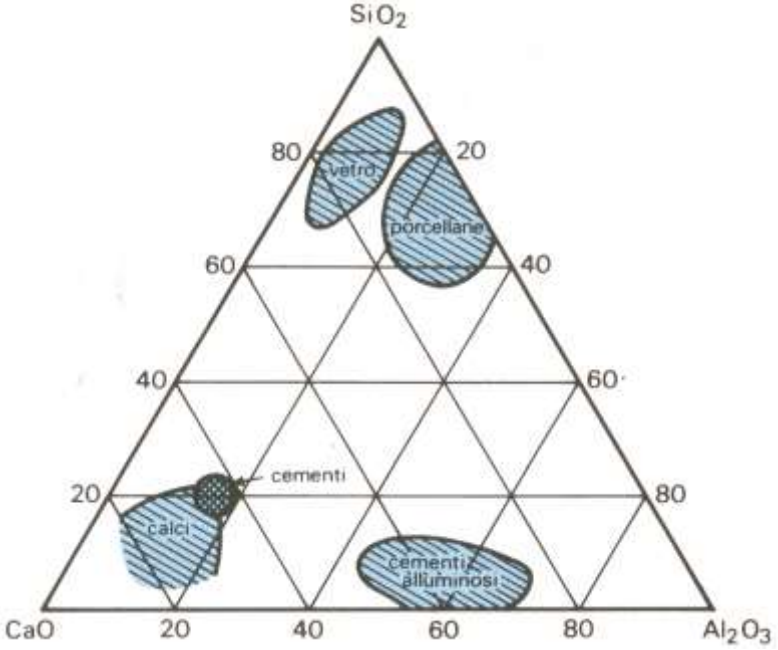


Рис.2.1. Тройная диаграмма оксидов кремния, алюминия и кальция. Получаемые из этих оксидов материалы: vetro – стекла, porcellane – фарфор, calce кальциты, cementi – цементы

Рис.2.2 представляет тройную диаграмму минералов кварц, полевой шпат и каолин. Изменение соотношений минеральных фаз в значительной степени изменяет характеристики материалов. Повышение доли полевого шпата (feldspato) вызывает повышение электрического сопротивления, увеличение доли каолина влечет за собой повышение термической стойкости материала, с увеличением доли кварца возрастают прочностные характеристики.

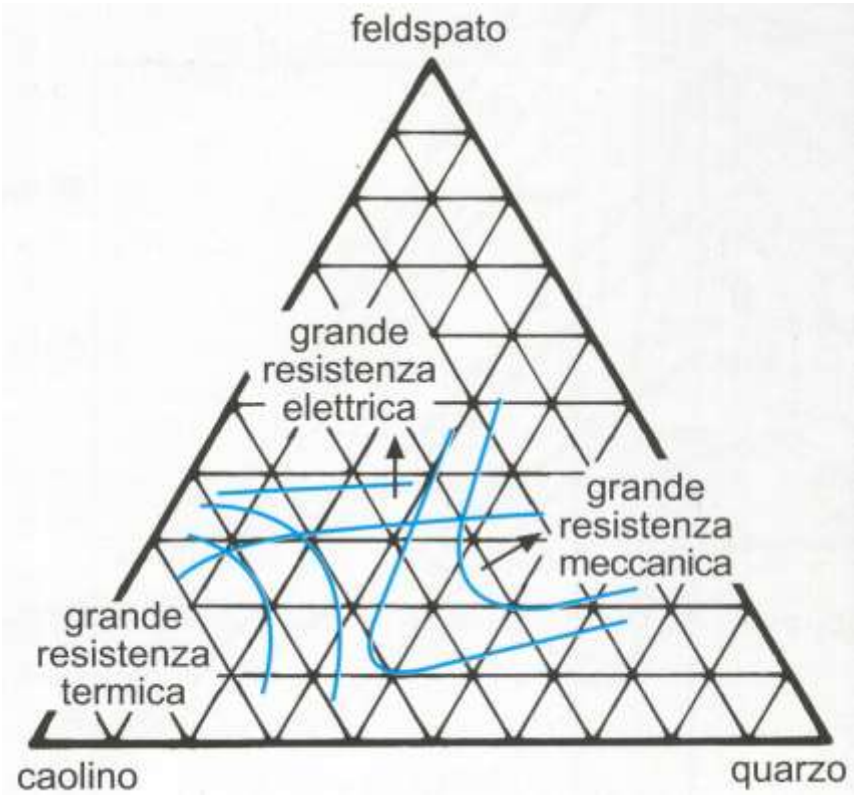


Рис.2.2. Тройная диаграмма минералов полевой шпат, кварц, каолин

Твердое тело можно определить как вещество (материал), которое сохраняет как форму, так и объем в течение достаточно длительного промежутка времени. Из всех агрегатных состояний материи твердые тела обладают наибольшим структурным разнообразием. Поскольку большинство исследований ранее было посвящено изучению кристаллических твердых тел, нередко возникает заблуждение, что большинство твердых тел в природе – кристаллические. На самом деле продукты многих химических реакций аморфны, и только с помощью специальных приемов удается добиться упорядочения атомов.

В твердых телах реализуются все типы химической связи, включая ковалентную, ионную, металлическую, донорно-акцепторную (координационную), силы Ван-дер-Ваальса. Было бы неверно противопоставлять одни типы химической связи другим, поскольку природа химической связи едина, в ее основе лежит электромагнитное взаимодействие электронов и ядер атомов, составляющих вещество.

Твердые тела, обладающие дальним порядком и регулярной структурой, называют кристаллическими. Твердые тела, не обладающие дальним порядком, называют аморфными.

При анализе любых структур для выявления каких-либо закономерностей стараются применить идеи симметрии (слово симметричный древнегреческого происхождения и означает "упорядоченный"). Симметрия сама по себе принадлежит к числу наиболее фундаментальных и плодотворных понятий, созданных человеческой мыслью. Под симметрией мы понимаем ***инвариантность*** при каких-либо изменениях. По мнению выдающегося немецкого математика Германа Вейля: "Симметрия является той идеей, посредством которой человек на протяжении веков пытается постичь и создать порядок, красоту и совершенство". Наиболее яркими представителями пространственных структур с явно выраженной симметрией являются хорошо известные кристаллы.

В твердотельном материаловедении понятие структуры может означать как пространственное взаимное расположение атомов или ионов относительно друг друга (кристаллическая или рентгенографическая структура), так и взаимное расположение структурных элементов и фаз в поликристаллическом материале (микроструктура или керамическая структура). Иногда говорят о тонкой (реальной) кристаллической структуре или субструктуре, имея в виду поверхностные и объемные несовершенства, остаточные микроискажения и дефекты упаковки.

Выделяют различные структурные уровни материалов, например, в керамике выделяют: макроуровень (10^{-3} – 10^{-2}м), мезоуровень (10^{-6} – 10^{-3}м), микроуровень (10^{-10} – 10^{-6}). Для каждого структурного уровня характерны свои особенности и дефекты.

В группе кристаллических материалов выделяют монокристаллы, поликристаллические материалы, ультрадисперсные порошки и пленки. Монокристаллические материалы составляют основу современной полупроводниковой, лазерной и вычислительной техники. В первом твердотельном лазере, построенном в 1960 г. в качестве рабочего элемента был использован монокристалл рубина. Рубин – это кристалл корунда (α-Al_2O_3), содержащий примеси ионов хрома.

Изменение температуры и давления вызывает изменение расположения атомов (ионов, молекул) в веществе, при этом образуются различные фазы, отличающиеся по физическим и химическим свойствам.

Даже для чистых веществ, например воды, область, соответствующая твердому веществу, может оказаться достаточно сложной, особенно в области высоких давлений и низких температур. Фазовая диаграмма воды приведена на рис. 2.3, она содержит 11 различных областей существования полиморфных форм льда, каждая из которых характеризуется своеобразной сеткой водородных связей между молекулами воды. Удивительная красота и симметрия снежинок являются следствием исходной гексагональной структуры обычного льда *Ice* 1.

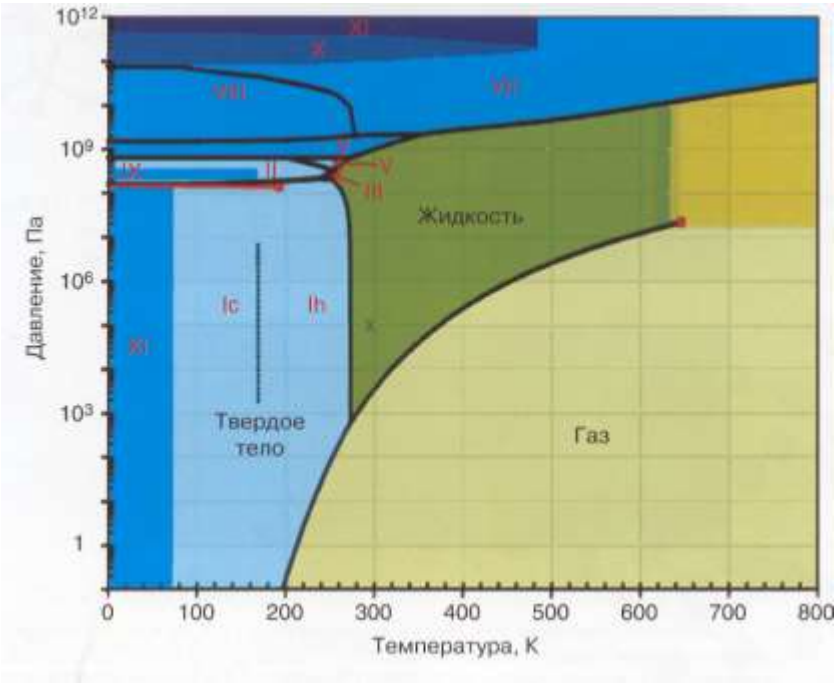


Рис.2.3. Фазовая диаграмма воды, демонстрирующая сложность области твердой фазы

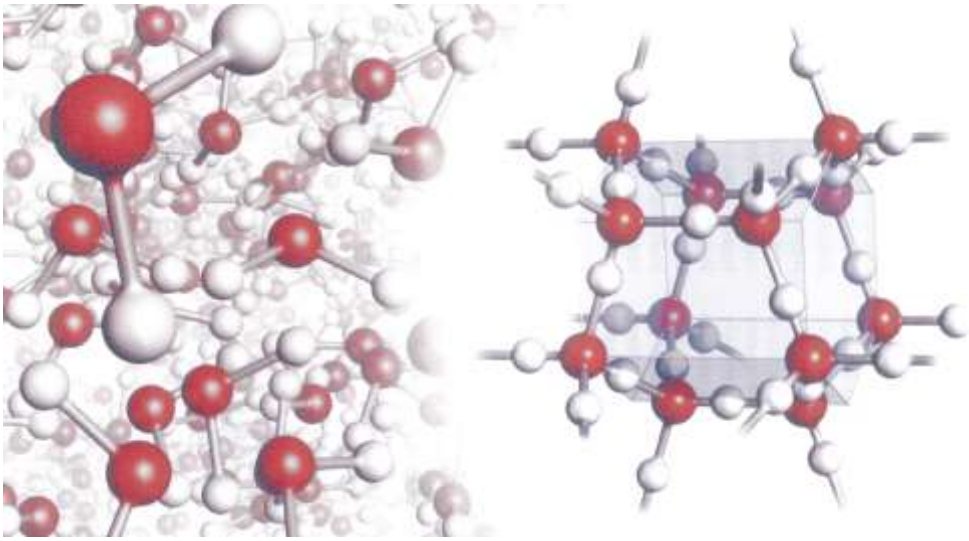


Рис.2.4. Молекулы воды (слева), окружающие кристаллическую ячейку льда (справа)

В правой части рис. 2.4 показана кристаллическая ячейка льда, вид которой первым удалось определить Лайнусу Полингу в 1935 г. В такой элементарной ячейке каждый атом кислорода соседствует уже с четырьмя атомами водорода, причем угол между связями составляет уже 109,5°, что несколько превышает угол между связями молекулы воды (рис.2.5).

Возможно, что жидкая фаза воды даже содержит в себе локальные, короткоживущие «домены» льда, однако, в воде отсутствует *дальний порядок* в отношении расстояний и направленности.

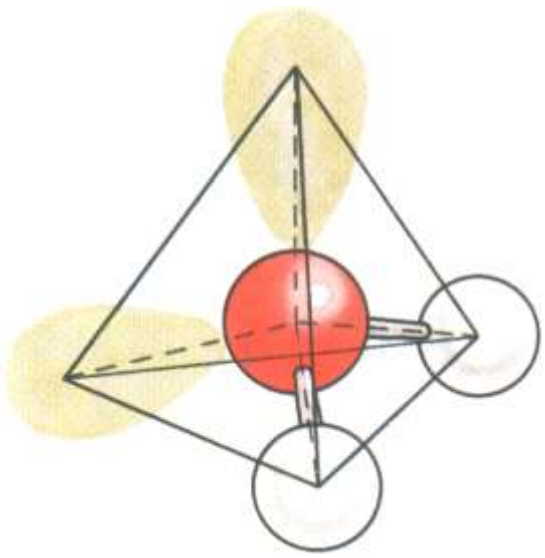


Рис.2.5. Молекула воды. Угол между двумя ковалентными связями составляет 105°

2.2. Типы связей в твердых телах

Каждое аморфное или кристаллическое тело обладает определенным набором межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между субъединицами, что определяет его макроскопические свойства. Разнообразие проявляемых физических свойств зависит от природы и интенсивности этих взаимодействий.

В твердых телах реализуются все типы химической связи, включая ковалентную, ионную, металлическую, донорно-акцепторную (координационную), силы Ван-дер-Ваальса. Было бы неверно противопоставлять одни типы химической связи другим, поскольку природа химической связи едина, в ее основе лежит электромагнитное взаимодействие электронов и ядер атомов, составляющих вещество.

Твердые тела можно классифицировать по типу химической связи (рис.2.6, и 2.7).

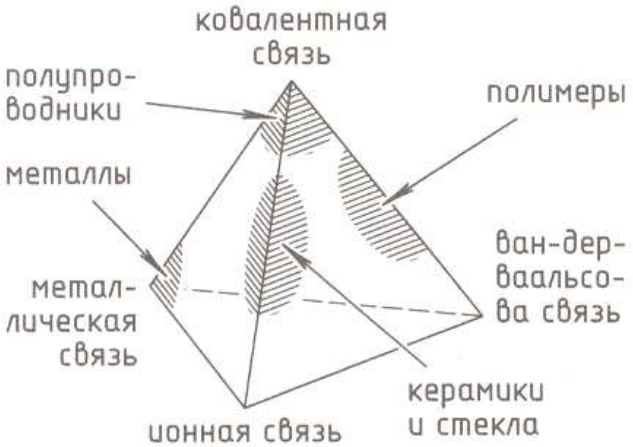


Рис.2.6. Схематическое представление вклада различных типов связи в важнейших материалах

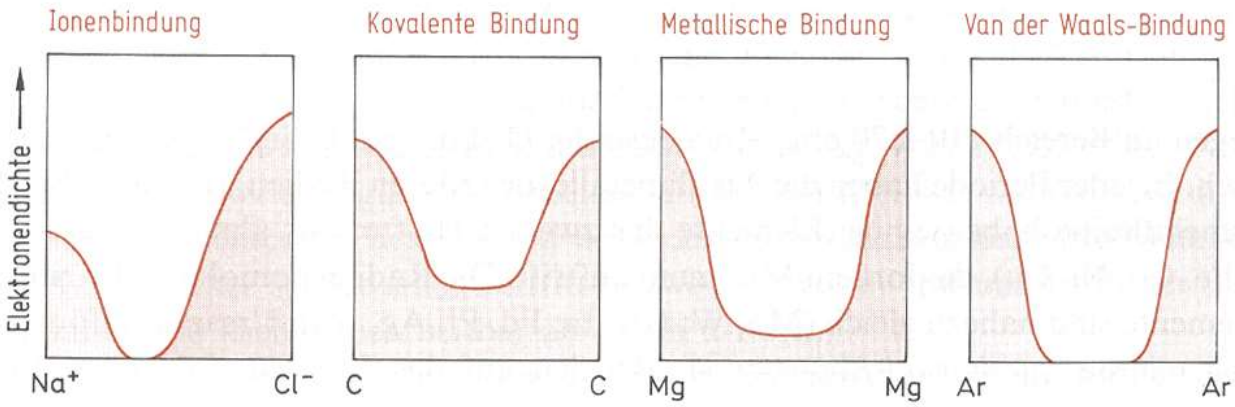


Рис.2.7. Распределение электронной плотности в различных видах связи: ионной (NaCl), ковалентной (C), металлической (Mg), Ван-дер- Ваальсовой (Ar)

Ионные твердые тела содержат положительно и отрицательно заряженные частицы (катионы и анионы), которые связаны электростатическими взаимодействиями. Все вещества с преобладающим ионным типом связи кристалличны. Температуры плавления таких солей располагаются очень высоко. Наибольшее влияние на энергию кристаллической решетки оказываю размеры и заряды ионов.

Природа связи в ионных кристаллах в первую очередь определяется тем, что в них сосуществуют как минимум два типа ионов с различным зарядом, каждый из которых может включать в свое ближайшее окружение лишь противоположно заряженные ионы.

Ионную связь образуют сильно различающиеся по своей электроотрицательности элементы, один из которых легко теряет электроны, превращаясь в катион, а другой приобретает их и становится анионом. Электростатическое притяжение разноименных зарядов (согласно закону Кулона, поскольку в первом приближении заряды рассматриваются как точечные) собирает их в кристаллическую ионную решетку, в которой расположение положительных и отрицательных ионов подчиняется определенным правилам. Уместно напомнить, что в отличие от ковалентной ионная связь не направлена и не насыщена.

Формирование кристалла с ионной связью рассмотрим на примере NaCl (рис.2.8).

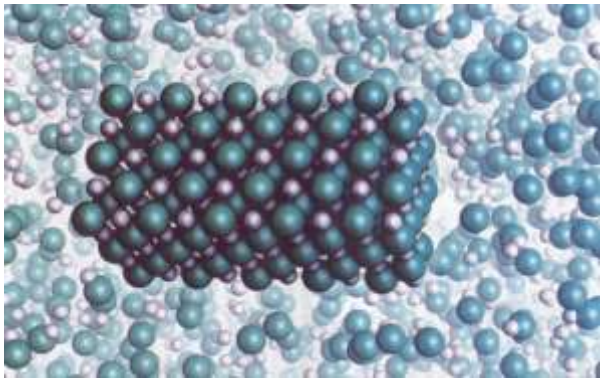


Рис.2.8. Кристалл хлорида натрия в соляном растворе из ионов натрия и хлора

Процесс образования ионной пары $Na^{+}Cl^{-}$ из атомов Na и Cl можно представить как совокупность трех элементарных стадий:

1) потеря атомом натрия электрона, занимающего 3s-орбиталь ($1s2p^{6}3s^{1}$);
2) присоединение атомом хлора электрона, размещающегося на орбитали 3p($1s^{2}2s^{2}2p^{e}3s^{2}3p^{6}$);
3) электростатическое притяжение ионов натрия и хлора, сопровождающееся их сближением на расстояние ***r***, равное сумме ионных радиусов и образование ионной пары.

Энергия решетки (рис.2.9) может быть представлена в виде:

$$U = U_{кулон} + U_{отталк}, \qquad (2.1)$$

где первое слагаемое описывает притяжение и отталкивание ионов, рассматриваемых как точечные заряды, а второе – отталкивание электронных оболочек ионов при их сближении.

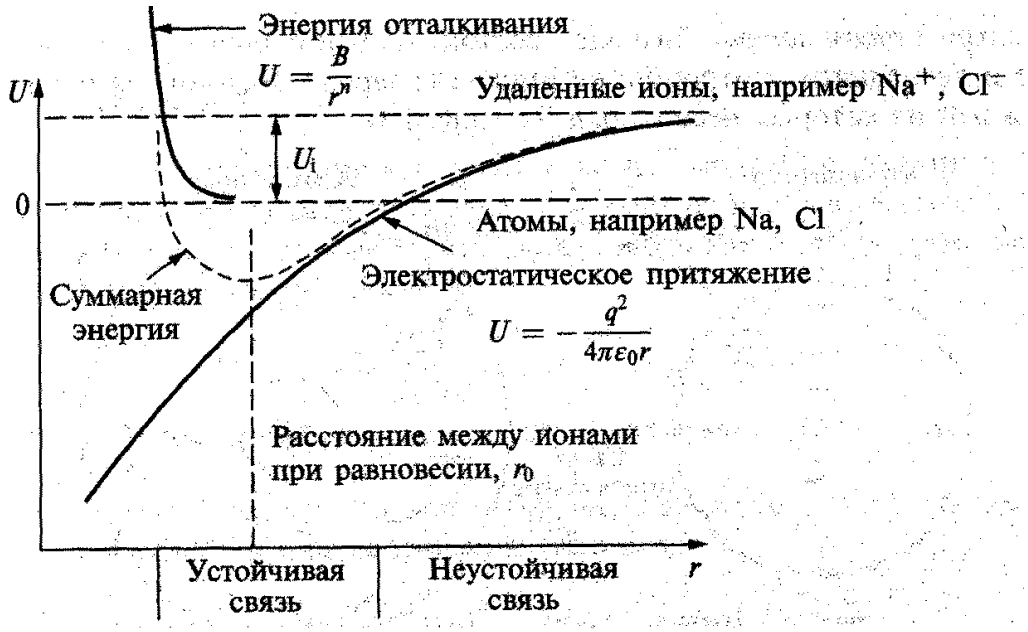


Рис.2.9. Энергетический анализ образования ионной связи

В кристалле NaCl каждый ион окружен 6 ионами противоположного знака на расстоянии *r*, 12 одноименными ионами на расстоянии $r \cdot 2^{1/2}$,затем 8 ионами противоположного знака на расстоянии $r \cdot 3^{1/2}$ и т.д. Таким образом формируется бесконечная дробь, значение которой зависит от геометрии решетки, ее принято называть *постоянной Маделунга.*

$$A = 6\cdot 1^{1/2} - 12\cdot(2^{1/2})^{-1} + 8\cdot(3^{1/2})^{-1} - 6\cdot(4^{1/2})^{-1} + \ldots \quad (2.2)$$

Соответственно,

$$U_{кулон} = -AZ^2e^2N_A\cdot(4\pi\varepsilon_0\, r)^{-1} \qquad (2.3)$$

Для более корректного расчета необходимо учесть также вклад энергии нулевых колебаний, которая несколько понижает энергию кристаллической решетки за счет увеличения энергии отталкивания, а также энергию Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, которая ее несколько повышает.

Таблица 2.1. Вклады различных факторов (кДж/моль) в энергию решеток NaCl и MgO.

Вещество	Энергия притяжения	Энергия отталкивания	Энергия нулевых колебаний	Энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия	Суммарная энергия
NaCl	859	- 99	12	- 7	766
MgO	4631	-698	6	- 18	3921

Отметим, что энергия решетки зависит также и от суммы ионных радиусов. В свою очередь, энергия связи решетки в значительной степени определяет температуру плавления и твердость соединений (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Энергия решетки, сумма ионных радиусов, температура плавления и твердость некоторых соединений *Источник: Erwin Riedel* ***Anorganische Chemie***

Кристалл	Сумма ионных радиусов в пм	Энергия решетки, кДж/моль	Температура плавления. °С	Твердость по шкале Мооса
NaF	235	913	992	3,2
NaCl	283	766	800	2 -2,5
NaBr	297	737	747	2
NaI	318	695	662	-
KF	271	808	857	-
KCl	319	703	770	2,2
KBr	333	674	742	1.8
KI	354	636	682	1,3
MgO	212	3921	2642	6
CaO	240	3513	2570	4,5
SrO	253	3283	2430	3,5
BaO	276	3114	1925	3,3

В плотных шаровых упаковках атомных кристаллов все атомы эквивалентны и обладают одинаковым размером. С другой стороны, ***радиус аниона практически всегда больше радиуса катиона.*** Например, радиус аниона кислорода составляет 140 нм, а радиус катиона кремния всего 40 нм. Поэтому при плотной упаковке анионов кислорода в вершинах

кремнекислородного тетраэдра, в центре тетраэдра как раз остается место для катиона кремния (рис.2.10).

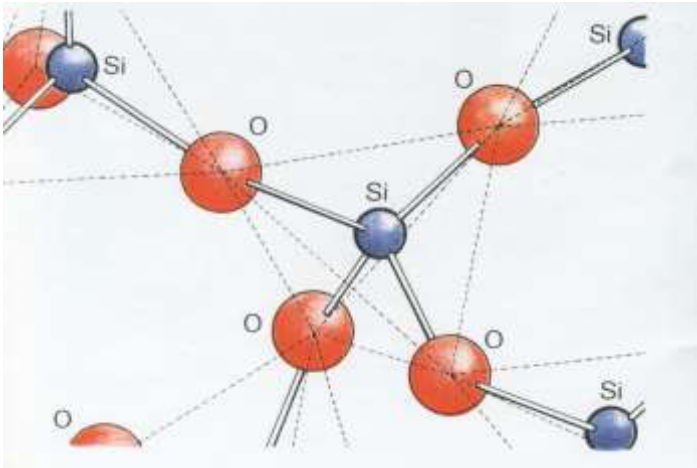


Рис. 2.10. Кремнекислородный тетраэдр

Заметим, что величины радиусов катионов и анионов, в отличие от ковалентных радиусов, являются величинами относительными. Действительно, из решения уравнения Шредингера следует, что электронная плотность убывает по мере удаления от ядра. Очевидно, что расстояние между ним и центром ионов и будет характеризовать ионный радиус. Однако сам минимум электронной плотности оказывается достаточно пологим, и в любом случае радиусы ионов можно оценить лишь с заметной долей условности. Значения радиусов ионов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Значения радиусов ионов

Ион	Радиус, пм	Ион	Радиус, пм	Ион	Радиус, пм	Ион	Радиус, пм
H^-	154	Be^{2+}	45	Al^{3+}	54	Si^{4+}	**40**
F^-	133	Mg^{2+}	72	Ga^{3+}	62	Sn^{4+}	69
Cl^-	181	Ca^{2+}	100	Ti^{3+}	89	Pb^{4+}	78
Br-	196	Sr^{2+}	118	Bi^{3+}	103	Ti^{4+}	61
I^-	220	Ba^{2+}	135	Sc^{3+}	75	V^{4+}	58
O^{2-}	**140**	Sn^{2+}	93	Ti^{3+}	67	Ma^{4+}	53
S^{2-}	184	Pb^{2+}	119	V^{3+}	64	Zr^{4+}	72
N^{3-}	171	Ti^{2+}	86	Cr^{3+}	62	Pd^{4+}	62
Li^+	76	V^{2+}	79	Mn^{3+}	65	Hf^{4+}	71
Na^+	102	Cr^{2+}	80	Fe^{3+}	65	W^{4+}	66
K^+	138	Mn^{2+}	83	Co^{3+}	61	Pt^{4+}	63
Rb^+	152	Fe^{2+}	78	Ni^{3+}	60	Ce^{4+}	87
Cs^+	167	Co^{2+}	75	Rh^{3+}	67	U^{4+}	89
NH_4^+	143	Ni^{2+}	69	La^{3+}	103	V^{5+}	54
Ti^+	150	Cu^{2+}	73	Au^{3+}	85	Nb^{5+}	64
Cu^+	77	Zn^{2+}	74	Ce^{3+}	101	Ta^{5+}	64
Ag^+	115	Pd^{2+}	86	Cd^{3+}	94	Cr^{6+}	44
Au^+	137	Ca^{2+}	95	Lu^{3+}	86	Mo^{6+}	59

Ковалентная связь сильно зависит от ориентации. Например, для углерода и других четырехвалентных элементов электронные пары располагаются в вершинах правильного тетраэдра по правилам симметрии, т.е. валентные углы между связями равны тетраэдрическому углу – 109,5° (рис.2.11).

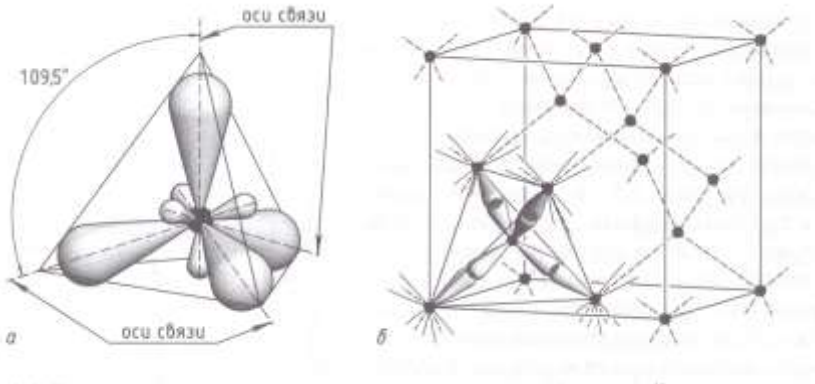


Рис.2.11. Тетраэдрическая форма орбиталей валентных электронов атома углерода приводит к его тетраэдрическому окружению (а) и формированию решетки алмаза (б)

Неметаллы образуют соединения с ковалентной связью, если разница в электроотрицательности атомов не слишком велика и электроны, принадлежащие соединяющимся атомам, формируют общие электронные пары (рис.2.12).

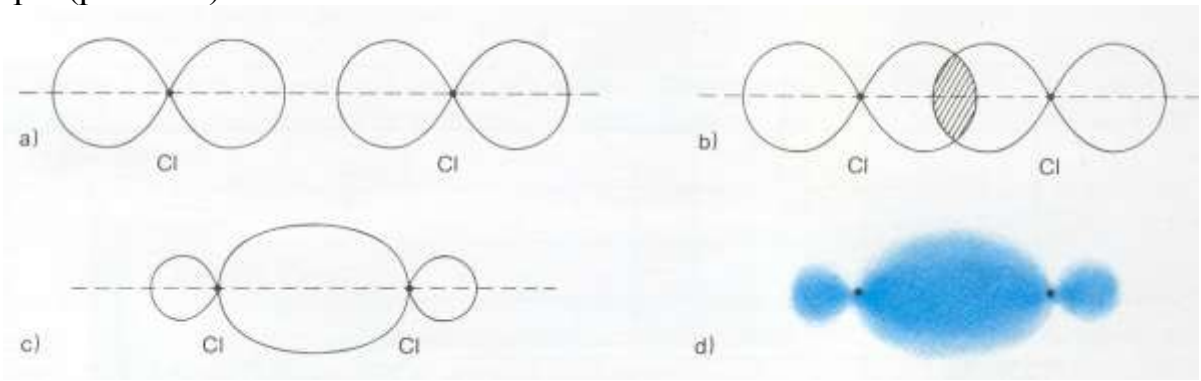


Рис.2.12. Формирование ковалентной связи молекулы хлора:
а) изолированные атомные орбитали типа *s* и *p*; b) их наложение;
c) молекулярные орбиты связаны; d) электронное облако

Элементы 14 группы (более точно - C, Si, Ge) могут образовывать кристаллы с исключительно ковалентной связью. Главная особенность таких элементарных кристаллов – склонность к полиморфизму и, как следствие, многообразие проявляемых ими свойств. Стабильные модификации указанных элементов – ковалентные кристаллы с высокими значениями механических характеристик (прочности, твердости, модуля Юнга), а также высокими температурами плавления. Типичный пример: кремний, в кристаллической решетке которого каждый атом, находящийся в состоянии sp^3- гибридизации, окружен тетраэдром из соседних атомов кремния. Неудивительно, что подобная жесткая трехмерная сетка тетраэдрических

связей обеспечивает высокую устойчивость кристаллической решетке. Кристаллический кремний имеет высокую температуру плавления (1420°С), исключительную прочность и химическую стойкость (нерастворим в воде и растворах кислот).

Расчет взаимодействия между атомами в кристаллах с ковалентной связью является предметом квантовой механики, тем не менее, энергия ковалентной связи (рис.2.13) хорошо описывается эмпирическим уравнением:

$$U = -A/r^m + B/r^n \qquad (m < n) \qquad (2.6)$$

Энергия ковалентной связи достаточно велика и имеет тенденцию к увеличению с ростом кратности связи. Если атомы, образующие ковалентную связь, не являются эквивалентными, то связь оказывается полярной, то есть ее энергия складывается из валентной и ионной составляющих. Так, степень ионности связи в кристаллах InP, ZnO, MgO, и NaCl составляет 0,44, 062, 084 и 0,95.

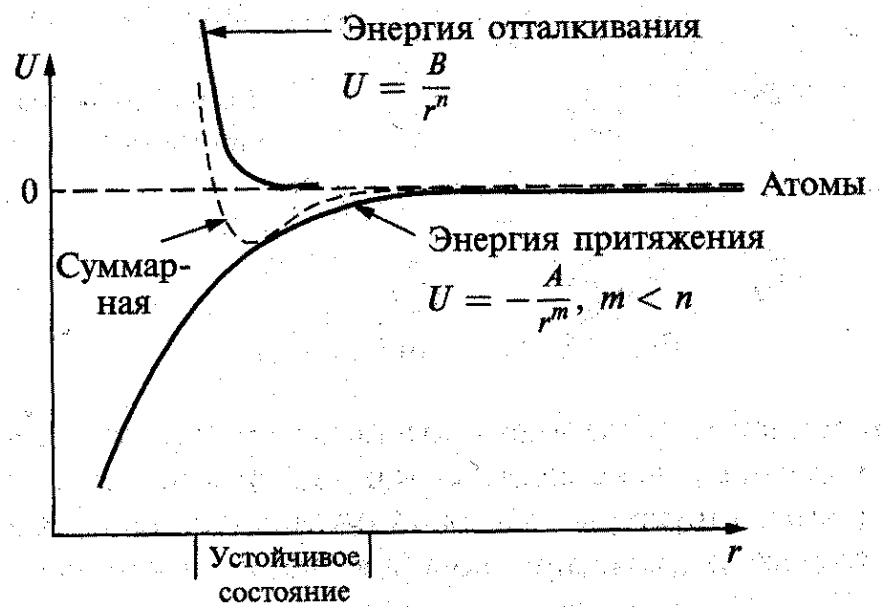


Рис.2.13. Энергетический анализ образования ковалентной связи

Металлическая связь, в некоторой степени, подобна валентной связи в том, что она образуется за счет обобществления электронов. Однако в этом случае взаимодействие между атомами в металлах осуществляется за счет взаимодействия электронов, перемещающихся между ними и связывающих положительно заряженные ионы в единую кристаллическую решетку. В соответствии с этим металлическая связь является ненаправленной и ненасыщенной.

Существует также довольно большое число кристаллов, образованных за счет водородных связей. Поскольку связь водорода со всеми электроотрицательными элементами является полярной, то на атомах

водорода в этих соединениях локализован положительный заряд, а на электроотрицательных элементах присутствует избыток электронной плотности. Поэтому все такие молекулы представляют собой диполи, которые в конденсированном состоянии ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, формируя одиночные связи типа

$$H–O–H – NH_3$$

или цепочки типа $-F-H – F-H – F-H -$.

Энергия этих связей, как правило, сравнительно невелика и изменяется в диапазоне от 2 до 50 кДж/моль.

Значения энергии кристаллической решетки и некоторые характерные свойства кристаллов с различным типом связей приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Краткая классификация типов связи в твердых телах

Тип связи	Кристалл	Энергия решетки, кДж/моль	T_m. К	Некоторые характерные свойства
Ионная	NaCl BaO	779 3202	1074 2196	Твердость, хрупкость
Ковалентная	C (алмаз) SiC	711 1183	4470 2813	Твердость, низкая электропроводность
Водородная	H_2O NH_3	47 29	273 195	Низкая электропроводность
Ван-дер-Ваальсова	Ar I_2	7,5 42	84 387	Высокая летучесть и сжимаемость
Металлическая	Na Cr	93 352	371 2150	Ковкость, блеск, Высокая тепло- и электропроводность

Из приведенной таблицы видно, что наибольшей энергией обладают ионные и ковалентные кристаллы. Существенно уступают им кристаллы с металлической, водородной и, наконец, Ван-дер-Ваальсовой связью.

Приведенное общепринятое разделение по классам весьма условно, Так, связь в оксидах вольфрама и молибдена является промежуточной между ковалентной и ионной. В кристаллогидратах типа $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ионная связь чередуется с водородной, в аммиаке - водородная с Ван-дер-Ваальсовой. Кластерные структуры часто можно рассматривать как образованные комбинацией металлических и ионных или ковалентных связей, металлоорганические – ковалентных, ионных и, зачастую, Ван-дер-Ваальсовых. Можно выделить и еще более сложные сочетания. Все это приводит к бесконечному разнообразию физических и химических свойств твердых веществ, образованных из ограниченного набора химических элементов. Так, слоистые структуры типа слюды, графита, иодида кадмия

обладают удивительной способностью расслаиваться. Тот же графит с чисто ковалентной связью является отличным проводником.
Металлические и керамические материалы обычно существуют в виде кристаллов. Небольшая степень кристаллизации может наблюдаться и для полимеров.

2.3. Кристаллические решетки

Если рассматривать кристалл как совокупность атомов, то их расположение должно подчиняться определенным правилам симметрии. Для описания такой совокупности **Браве** ввел понятие кристаллической (пространственной) решетки, т.е. математической системы точек в пространстве. Для физического представления следует связать каждую точку этой решетки с атомом или молекулой. Система точек должна быть строго периодичной, и для ее описания достаточно ввести элементарную ячейку так, чтобы их совокупностью можно было описать всю решетку. Браве удалось показать, что существует всего 14 различных видов таких решеток.

В материаловедении широко употребляется упрощенная терминология описания кристаллических структур. Соответствующие периодические издания публикуют структуры новых веществ. В них принято использовать простую символику для обозначения наиболее часто встречающихся кристаллических структур, которая состоит из буквенного и числового индексов, в соответствии с составом (буквенный индекс) и типом (цифровой индекс) структуры (табл.2.5). Например, для кубической гранецентрированной структуры (ГЦК) вводится обозначение А 1.

Таблица 2.5. Номенклатура наиболее распространенных кристаллических структур

Типы	Представители
A	Простые вещества
B	Соединения состава AB
C	Соединения состава AB_2
D	Соединения состава A_mB_n
E – K	Более сложные соединения
L	Сплавы
O	Органические вещества
S	Силикаты

Структура многих ионных веществ и металлов может быть описана как периодическая упаковка твердых сфер. В трехмерном пространстве существуют всего две возможности, которыми можно плотнее всего заполнить пространство сферами: кубическая и гексагональная плотные упаковки.

Чтобы упростить себе задачу, рассмотрим чистый беспримесный материал, в котором все шары имеют одинаковый размер. Связи будем считать ненаправленными, так что можно располагать шары, учитывая лишь геометрические ограничения. Хорошим примером, удовлетворяющим этим требованиям, является чистая медь.

При укладке шаров возможна простая кубическая упаковка (рис.2.14 а) и **плотная** упаковка (рис.2.14 б).

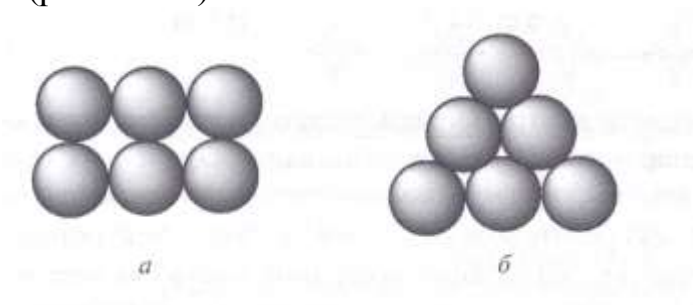


Рис.2.14. Схема простой кубической упаковки (а) и плотной упаковки (б)

Для дальнейшей работы выбираем плотную упаковку. Трехмерную структуру кристалла построим следующим образом:

а) упакуем атомы в двумерных атомных плоскостях;

б) уложим эти плоскости друг на друга.

Как можно к плоскости плотной упаковки добавить второй слой атомов?

Очевидно, что углубления между соприкасающимися атомами являются идеальными местами для следующего слоя атомов. Помещая атомы на эти углубления, мы можем построить вторую плотноупакованную плоскость, лежащую на первой и имеющую тождественную структуру упаковки. После этого можно добавить третий, четвертый и последующие слои, в результате чего получаем кристалл с регулярно повторяющейся трехмерной структурой. В данной структуре атомы занимают наименьший объем, и поэтому ее называют *плотноупакованной*.

Для *плоской* модели кристалла плотнейшая упаковка (ПУ) реализуется, если каждый последующий ряд шаров смещен относительно предыдущего на пол периода повторяемости (рис.2.15 а). В *трехмерных структурах* такие слои укладываются друг на друга таким образом, что шары каждого последующего слоя попадают в углубления предыдущего. При этом, поскольку расстояние между двумя ближайшими углублениями меньше, чем минимально возможное расстояние между шарами, то доступными для заполнения оказывается лишь половина углублений (рис. 2.15 б).

Существуют две возможные последовательности укладки плоскостей плотной упаковки друг поверх друга. Возможно как совпадение (рис.2.15 а), так и несовпадение проекций атомов через один слой (рис.2.15 б). Если слои расположены строго над другом, то они обозначаются одной и той же буквой, если со сдвигом – разными. При этом возможны два наиболее вероятных способа чередования слоев:

….ABABABAB…. и …..ABCABCABCABC…

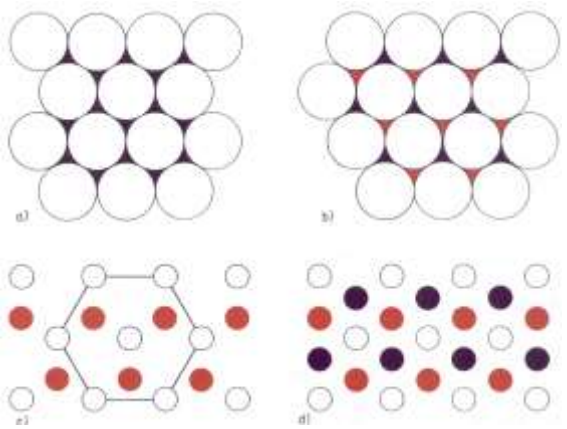


Рис.2.15. Упаковка шаров: a) последующий ряд шаров смещен относительно предыдущего; b) доступными для заполнения оказывается половина углублений; c) гексогональная плотнейшая упаковка (ГПУ), третий слой расположен над первым; d) гранецентрированная кубическая плотнейшая упаковка (ГЦК). Каждый четвертый слой расположен над первым

Элементарная ячейка кристалла, образованного первой последовательностью шаров (рис.2.16a и 2.17), является гексагональной (гексагональная плотнейшая упаковка – ГПУ), а второй (рис.2.16 b, 2.18 и 2.19) –гранецентрированной кубической плотнейшей упаковкой – ГЦК.

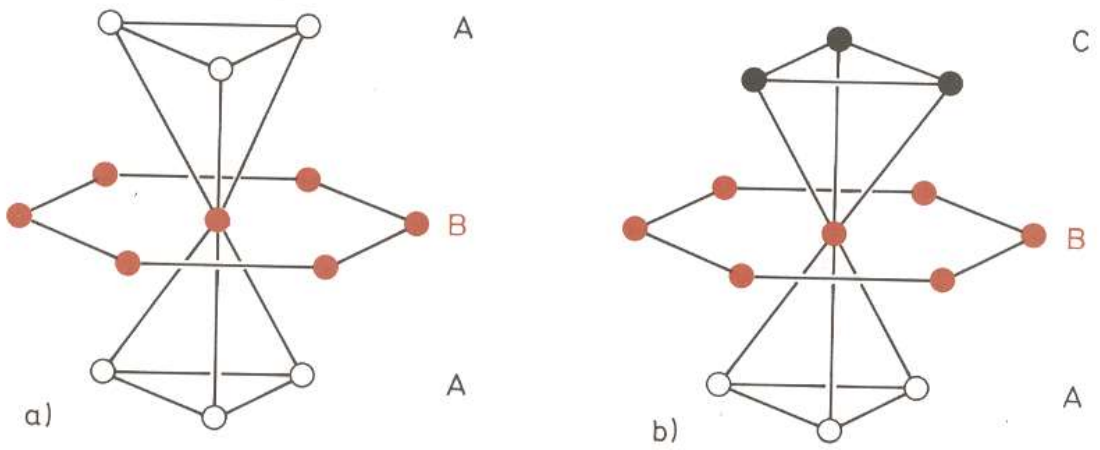


Рис.2.16. Элементарные ячейки кристаллов: a) гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ);
б) гранецентрированная кубическая плотнейшая упаковка (ГЦК)

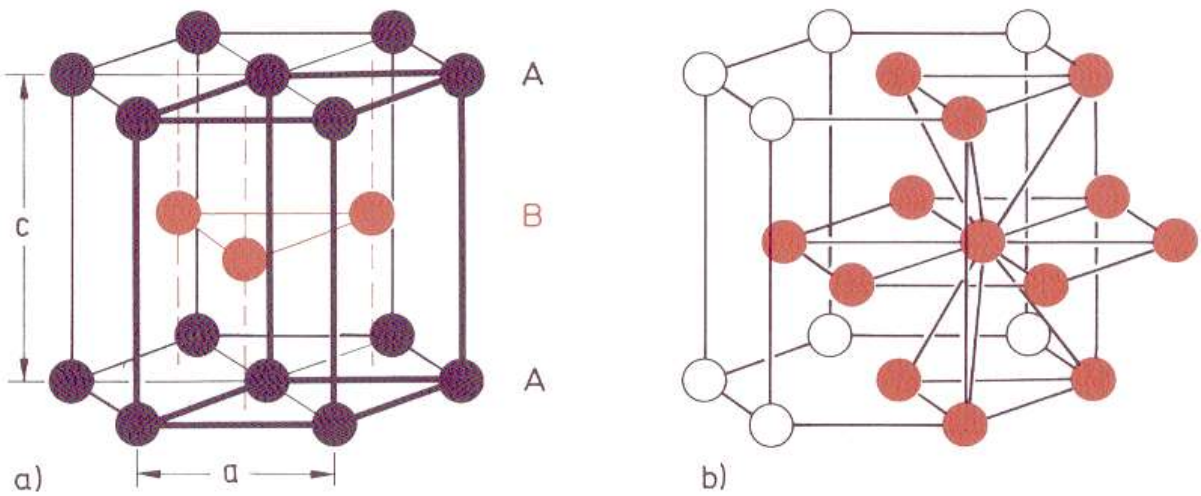


Рис.2.17. Гексогональная плотнейшая упаковка (ГПУ).
а) расположение атомов, c/a = 1,633;
b) каждый атом имеет 12 ближайших соседей

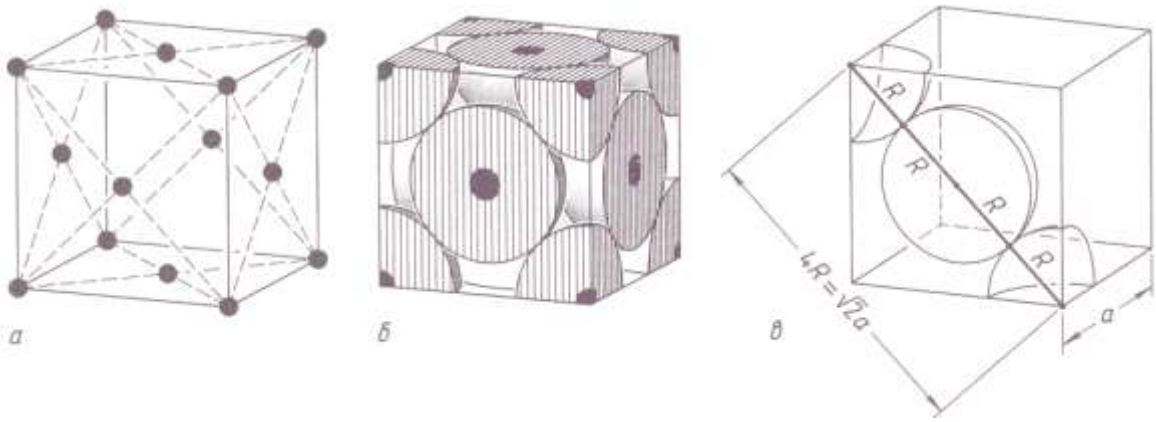


Рис.2.18. Гранецентрированная кубическая структура; а) элементарная ячейка;
б) элементарная ячейка, заполненная сферами;
в) атомы касаются вдоль направления малой оси

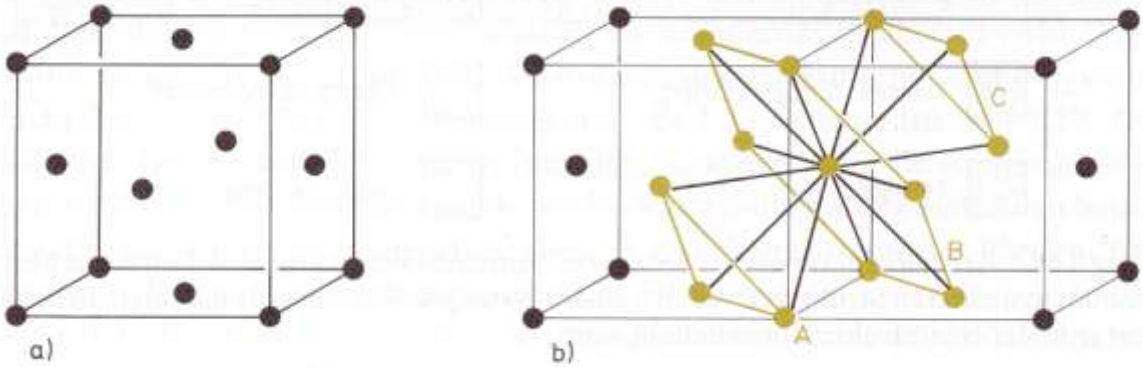


Рис.2.19. Гранецентрированная кубическая плотнейшая упаковка (ГЦК).
Каждый атом имеет 12 ближайших соседей

Отметим, что в структуре ГПУ упаковки шаров в плоскости слоя и по вертикали к нему *различны*, а в структуре ГЦК упаковка *одинакова* в любой

из трех основных плоскостей куба (т.е. менее анизотропна). Несмотря на различия, эти два типа плотнейших шаровых упаковок демонстрируют общие черты.

1. Доля пространства, занятого шарами (коэффициент заполнения), в обоих случаях равен 74,05%.
2. Координационное число атома составляет 12.
3. В обеих упаковках имеется два типа пустот – тетраэдрические, образованные четырьмя соприкасающимися шарами, и октаэдрические, соответственно образованные шестью шарами; в тетраэдрическую пустоту может поместиться шарик с радиусом $r_{тетр}$ = 0,225r, а в октаэдрическую шарик с радиусом $r_{окт}$ = 0,414r, где r – радиус шаров, из которых составлена плотнейшая упаковка.
4. В плотнейших упаковках в расчете на один шар приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты.

В ОЦК-структуре атомы располагаются в вершинах и в центре куба (рис.2.20).

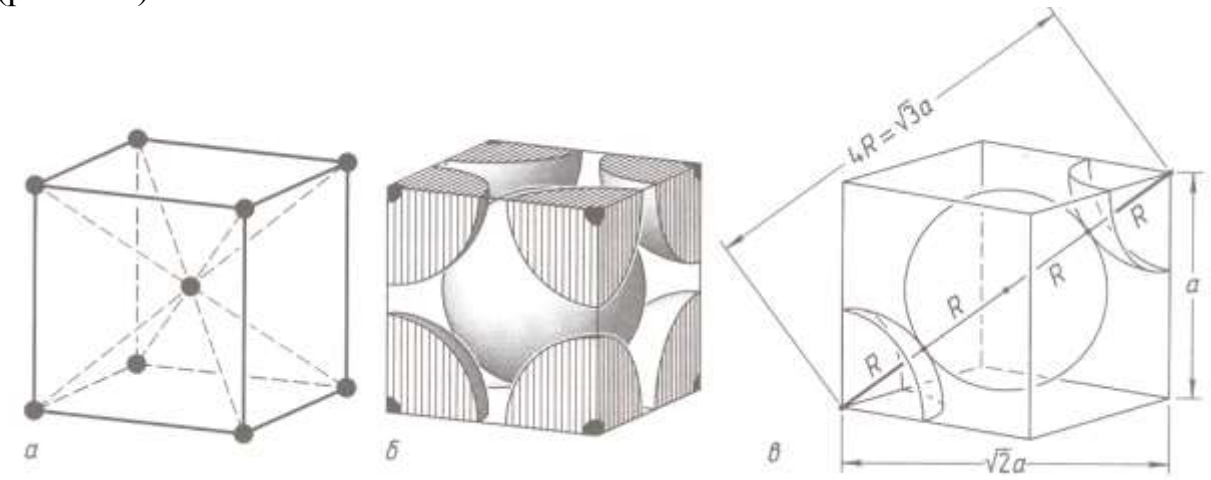


Рис.2.20. Объемноцентрированная кубическая структура; а) элементарная ячейка; б) то же в шаровом исполнении; в) атомы касаются по диагонали

До сих пор мы рассматривали простейшие структуры, образованные из атомов, ионов или молекул одного сорта. Для многих кристаллических решеток, состоящих более чем из одного типа атомов (ионов), элементарную решетку удобно описать как одну из 14 решеток Браве, в которой атомы (ионы) с большим радиусом располагаются в узлах решетки, а частицы меньшего размера заполняют образующиеся пустоты, называемые *междоузлиями*.

В зависимости от числа ближайших соседей существуют междоузлия с координационным числом 3 (плоский треугольник), 4 (тетраэдр), 6 (октаэдр) и 8 (куб). Для ионных кристаллов отношение радиусов катиона *(r_+ / r_-)* является важнейшим фактором, определяющим распределение катионов по междоузельным позициям. Поскольку анионы, как правило, больше катионов, отношение их радиусов меньше единицы. Этому правилу не

подчиняются соли, образованные сравнительно крупными катионами и небольшими анионами, например CsCl ($r_+ / r_- =$ 1,08).

При уменьшении r_+ / r_- размер аниона существенно превышает размер катиона, который предпочитает занять позицию с меньшим координационным числом. Иногда вызывает недоумение большой набор радиусов, приводимый в справочниках для одних т тех же ионов. Значение ионного радиуса не является абсолютной величиной, а зависит от конкретной кристаллической структуры и рассчитывается из анализа распределения электронной плотности, которое может быть получено, исходя из экспериментов.

Ионная связь пространственно независима и всегда возникает между атомами разного типа. Из-за отталкивания между одноименными ионами формируются специфические кристаллические структуры, в которых контакты между разноименными ионами достаточно короткие, а контакты между одноименными существенно длиннее.

В кристаллографии принято характеризовать плоскости, направления в кристаллической решетке и положения атомов в элементарной ячейке. Положения атомов описываются в некоторой системе координат, определяющих решетку (внутренние координаты; рис.2.21). За единицу измерений принимаются стороны элементарной ячейки. Атомы внутри ячейки, таким образом, характеризуются координатами, меньшими единицы, например, центр кубической ячейки задается координатами (1/2, 1/2, 1/2).

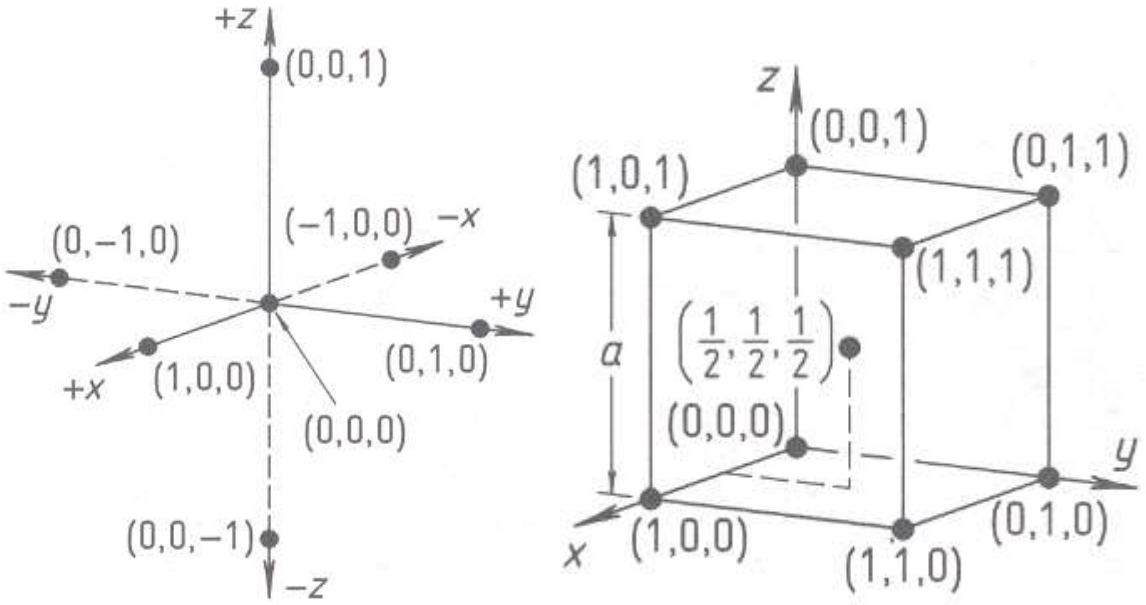


Рис.2.21. Определение кристаллографических координат атомов в стандартной элементарной ячейке

Керамические материалы образуют различные кристаллические структуры. Например, структура CsCl (рис.2.22) соответствует одинаковому числу ионов Cs^+ и Cl^-. Эта решетка очень похожа на

объемноцентрированную, но является примитивной, поскольку в центре куба располагается атом другого элемента.

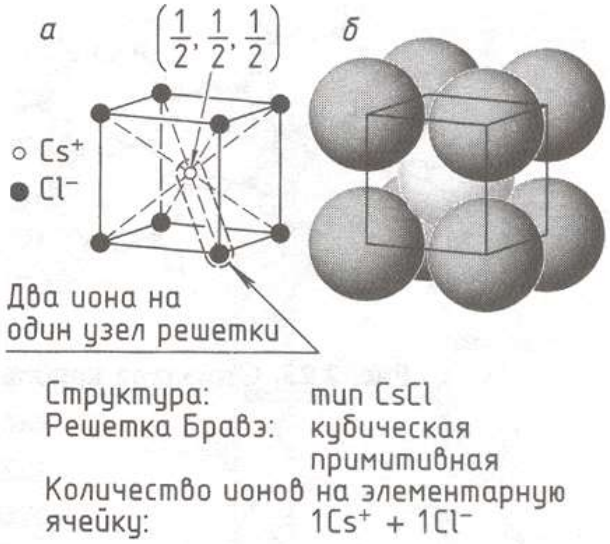


Рис.2.22. Элементарная ячейка хлорида цезия; а) расположение атомов в решетке; б) модель жестких сфер

Для образования структуры типа CsCl необходимо, чтобы атомы (ионы) обоих элементов обладали примерно одинаковым размером. Если один из них намного меньше другого, то образуется гранецентрированная кубическая структура NaCl (рис. 2.23).

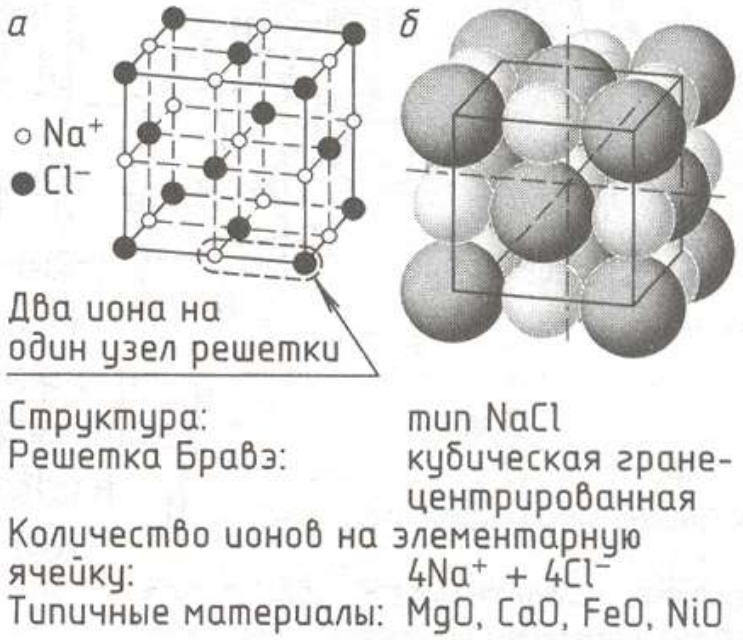


Рис.2.23. Элементарная ячейка хлорида натрия; а) расположение атомов в решетке; б) модель жестких сфер

2.4. Основные типы кристаллов

Различают следующие основные типы ионных кристаллов.

*Класс структур типа MX***.**

Заряды катионов и анионов одинаковы. Выделяют пять основных типов структур: типа NaCl (рис.2.24), CsCl (рис.2.25.), сфалерита, вюрцита (рис.2.26) и NiAs.

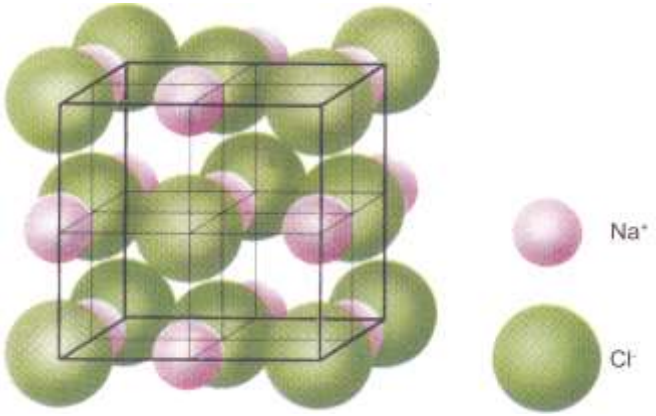


Рис.2.24. Кристаллическая решетка NaCl

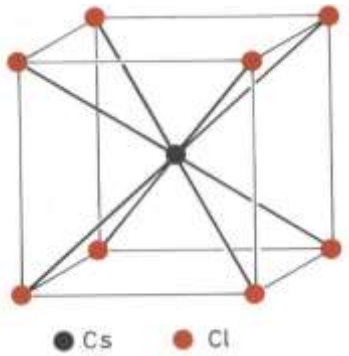


Рис.2.25. Структура кристаллической решетки CsCl. Координационное число (КЧ) равно 8

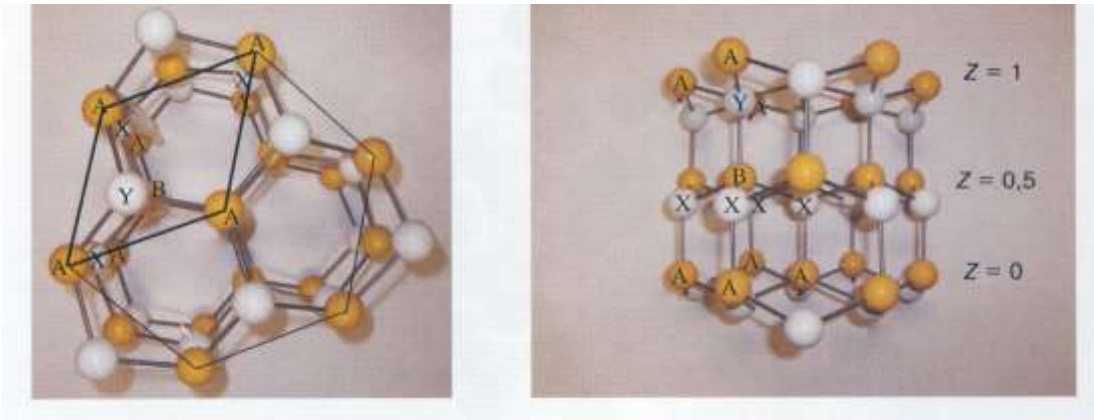


Рис.2.26. Модель кристаллической решетки вюрцита (ZnS). Решетка представляет собой гексагональную плотную упаковку сульфид-ионов (желтые шары), в которой ионы цинка занимают половину тетраэдрических позиций (белые шары)

Кристаллическая решетка вюрцита представляет собой гексагональную плотную упаковку сульфид-ионов, в которой ионы цинка занимают половину тетраэдрических позиций.

*Класс структур типа MX_2***.**

Основные структуры этого класса относятся к типам CaF_2, TiO_2 (рис.2.28), и $CdCl_2$.

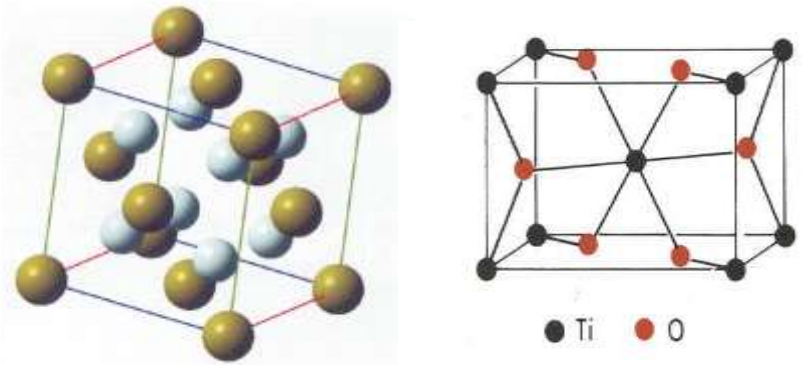


Рис.2.27. Элементарная ячейка структуры флюорита CaF_2 (слева) структура кристаллической решетки рутила TO_2 (справа)

Класс структур типа шпинели.

Такой тип структуры имеют сложные ионные соединения, многие из которых ферромагнитны (рис.2.28).

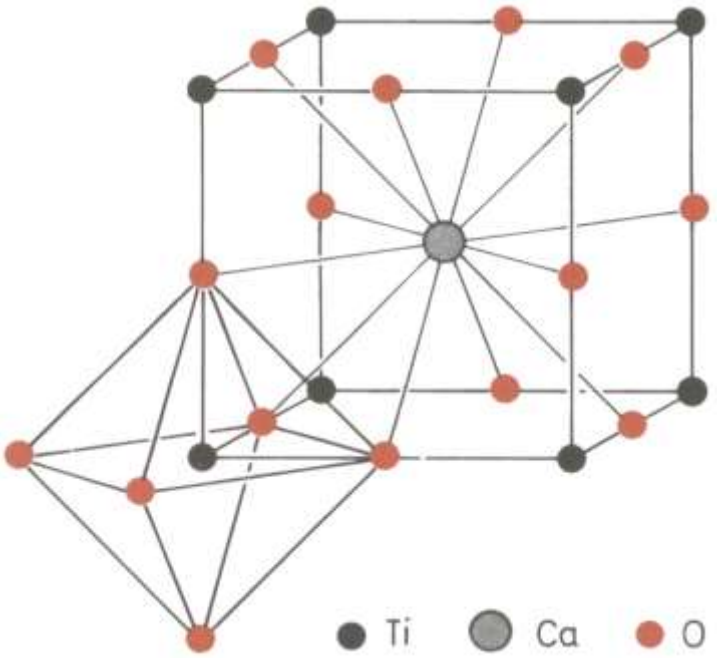


Рис.2.28. Структура кристаллической решетки $CaTiO_3$

Кристаллы с ковалентными связями немногочисленны, среди них можно выделить группы со структурой сфалерита (кубический ZnS),

аналогичной структуре алмаза, но с чередующимися атомами различного сорта. Здесь каждый атом окружен только четырьмя ближайшими соседями, расположенными в вершинах тетраэдра, причем все четыре ближайших соседа – это атомы другого сорта (рис.2.29).

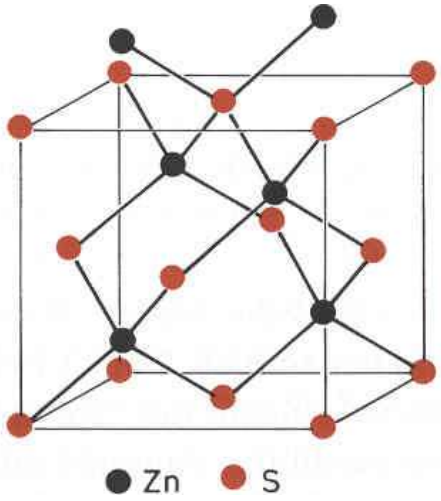


Рис.2.29. Расположение атомов в кристаллической решетке цинковой обманки (сфалерита)

Ковалентные твердые тела характеризуются высокими температурами плавления и высокой твердостью. В зависимости от структуры (мотива расположения атомов) физические свойства могут изменяться в широких пределах, что иллюстрируется различными величинами трех аллотропных модификаций форм углерода. Например, алмаз является очень твердым непроводящим прозрачным веществом, в то же время графит – мягкое черное твердое вещество, которое может проводить электричество по графитным плоскостям. Фуллерен (C_{60}) сильно отличается от обеих этих форм углерода: он растворяется в ароматических растворителях и способен вступать в химические реакции при относительно низких температурах.

Множество материалов имеет структуры, которые представляют большие возможности для атомных замещений, тогда как некоторые другие характеризуются фиксированным химическим составом. В регулировании атомных замещений важную роль играют два фактора: размер атомов (или ионов) и их валентность.

Некоторые элементы могут иметь ионы различной валентности, например Fe^{2+} и Fe^{3+}. В то же время, как число координирующих ионов, так и их тип оказывают влияние на размер радиуса, который способен изменяться в определённых пределах. Известно, что кристаллические структуры можно характеризовать числом фиксированных атомных узлов, как катионных, так и анионных, которые имеют чётко определённые координации.

Поскольку в породообразующих минералах кислород значительно преобладает над другими элементами, можно считать, что координация катионов задаётся кислородом. Чтобы катион мог занять конкретный узел, он

должен обладать близким размером и аналогичным зарядом с катионом, который обычно занимает это место. Некоторые катионы могут находиться в двух или более различных координациях. Ион Al^{3+} встречается в октаэдрической или тетраэдрической координации, но Si^{4+} существует почти исключительно в тетраэдрической координации.

В природе существует множество важных минералов, у которых широко развиты явления замещения. Если замещающие атомы точно соответствуют замещаемым по заряду и размеру, то химический состав минералов изменяется непрерывно во всём диапазоне составов. Двухвалентные ионы Mg и Fe, находясь в октаэдрической координации с кислородом, имеют радиусы 0,072 и 0,078 нм соответственно. Эти значения настолько близки, что между ионами возможно полное замещение, в результате чего они легко образуют твёрдые растворы.

Полимеры состоят из очень длинных молекулярных цепей, звенья которых имеют ковалентную связь. Основу цепи обычно составляют атомы углерода, хотя широко распространены и полимеры на основе кремния, называемые силиконами. Типичным полимером является полиэтилен. Его синтезируют путем каталитической полимеризации молекул этилена, при которой раскрывается двойная связь и образуется этиленовая цепочка (рис.2.30).

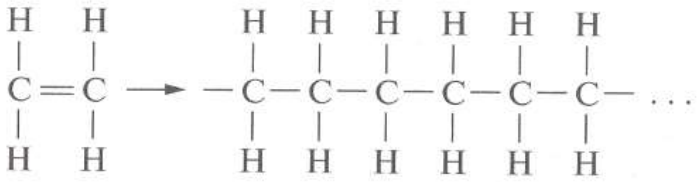


Рис.2.30. Формирование этиленовой цепочки

Аналогично, полистирол получают путем полимеризации стирола. При этом также раскрывается двойная цепь и образуется полимерная цепочка (рис.2.31).

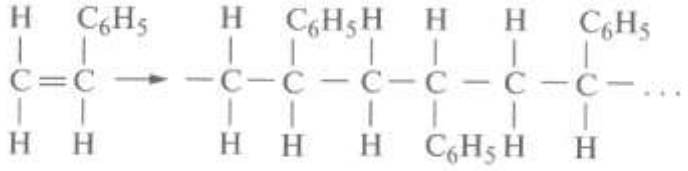


Рис.2.31. Формирование стирольной цепочки

Сополимеры получают полимеризацией двух различных мономеров. При этом мономеры могут складываться случайным образом (образуя так называемый статистический сополимер) или упорядоченно (образуя блок-сополимер). Примером может служить стирол-бутадиеновый каучук. Стирол

(крайний справа, рис.2.32) раскрывает двойную связь, а бутадиен (имеющий две двойные связи) раскрывает лишь одну из них.

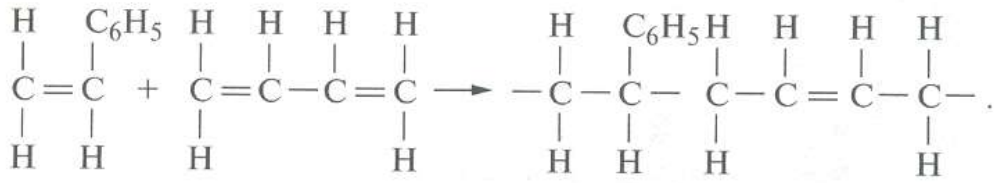


Рис.2.32. Формирование стирол- бутадиеновой цепочки

Полимерные молекулы образуют длинные, гибкие цепи, похожие на спагетти (рис.2.33). В некоторых полимерах цепочки могут аккуратно складываться. Регулярно повторяющаяся укладка цепи позволяет сформировать кристалл. Однако чаще полимерные цепи располагаются *случайно*, не образуя кристаллической решетки. Такие полимеры являются аморфными.

Рис.2.33. Молекула полиэтилена

Многие полимеры содержат как аморфные, так и кристаллические области (рис.2.34 – 2.36). Эти полимеры являются *частично кристаллическими.*

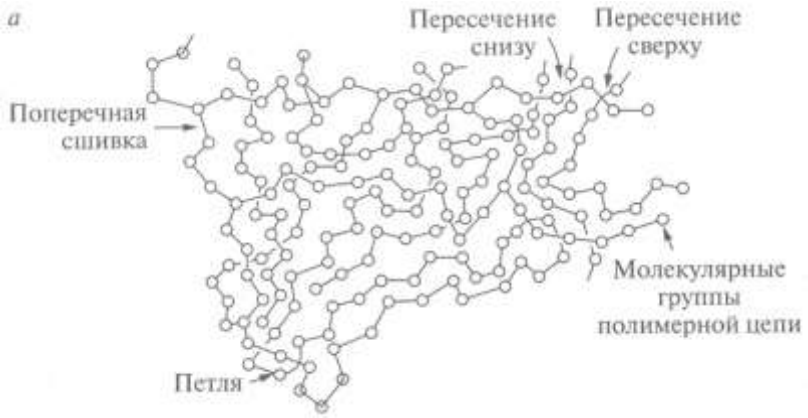


Рис.2.34. Каучук при температуре выше температуры стеклования. Структура полностью аморфная. Цепи связаны небольшим количеством поперечных сшивок

Рис.2.35. Каучук при температуре ниже температыры стеклования. Помимо отдельных поперечных сшивок группы молекул в полимерных цепях связаны Ван-дер-Ваальсовскими силами, обеспечивающим более плотное сцепление цепей

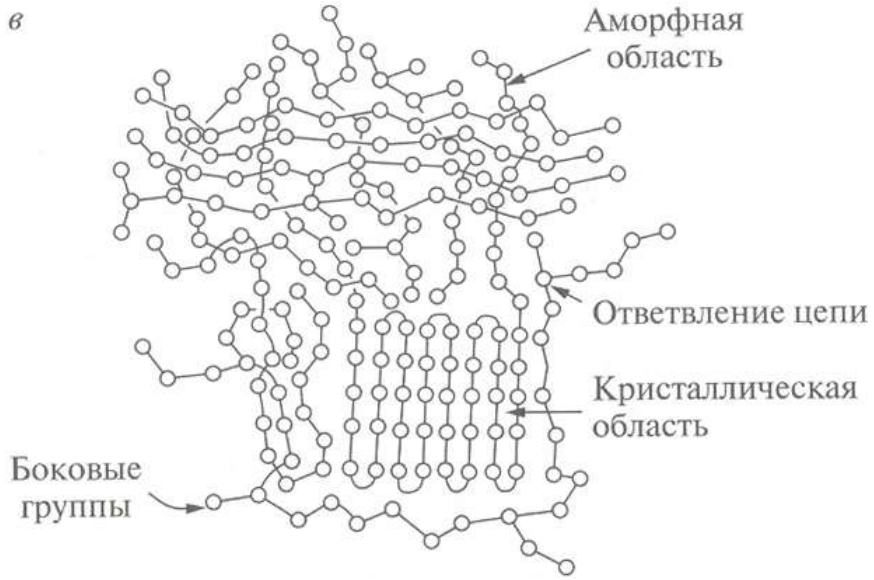


Рис.2.36. Полиэтилен низкой плотности. Изображены как аморфные, так и кристаллические области.

2.5. Фрактальная структура материалов

Анализируя структуру самых различных материалов, часто мы не фиксируем ни поворотной, ни зеркальной симметрии, характерной для кристаллических структур. В то же время обращает на себя внимание, что отдельные фрагменты анализируемых систем при дальнейшем увеличении сохраняют свой вид, отдельная часть идентична целому, т.е. система обладает свойством ***самоподобия***. Книга "Фрактальная геометрия природы", произвела один из самых значительных прорывов последнего времени в понимании формы и сложности природы. Ее автор – Бенуа Мандельброт, специалист компании IBM по вычислительной технике, удостоенный за свою работу вслед за Эйнштейном, Бором, Гейзенбергом Кюри и Ферми весьма престижной и редко присуждаемой премии Колумбийского университета. Работая в тесном взаимодействии с физиками, химиками, биологами,

технологами, метеорологами и экономистами Мандельброт сумел найти общий принцип, который объединял самые различные процессы – принцип самоподобия. Почему классическую геометрию часто называют сухой? Потому что она не описывает реальные природные объекты – деревья, грозовые тучи, горы, очертания берегов. Существование таких форм вынуждает нас изучать то, что Евклид называл "бесформенным", ведет нас к *морфологии* (построению) *аморфного.*

В латинском языке *fractus* означает разбитый, нерегулярный. Как известно, слово "*алгебра*" происходит от арабского *jabara,* что значит *взаимосвязанный,* в этом смысле термин *"фрактал"* является его антонимом. Если термин "*алгебра*" ассоциируется с непрерывным и связанным, то термин "*фрактал*" в противоположность ему ассоциируется с разбитым, несвязанным, нерегулярным. Некоторые фрактальные множества представляют линии или поверхности, другие представляют собой своеобразную "пыль" меры нуль.

Классическая геометрия озабочена правильными формами: прямыми линиями, плавными кривыми и гладкими поверхностями. Тем не менее, в природе такие структуры встречаются чрезвычайно редко. Чаще мы сталкиваемся с рваными краями и неровными поверхностями.

Рис. 2.37. Фрактальные структуры облаков, фото с борта самолета (слева), фрактальные очертания континентов и планет из книги Бенуа Мандельброта (справа)

Мандельброт взялся за создание ***геометрии иррегулярного,*** призванной дополнить геометрию правильного. Ее и называют **фрактальной геометрией**.

Одним из наиболее ярких примеров фрактала является броуновское движение. Действительно, находящаяся в движении коллоидная частица ни в одно мгновение не имеет определенной скорости и направления, т.е. ее траектория, сохраняя непрерывность, не имеет производной ни в одной точке. С другой стороны, изображение ее траектории на плоскости способно заполнить все двумерное пространство.

Весьма характерным примером фрактала может служить асимптотически самоподобная кривая Гильберта, проходящая сколь угодно близко от любой точки единичного квадрата (рис.2.38). Это означает, что плоская фигура может таким образом обратимо быть отражена на линию. Увидев это, Георг Кантор написал: "Я видел это, но я не могу в это поверить". Однако эволюция, конструируя наш мозг, обнаружила многие тысячелетия (или миллионы лет) назад, что для заполнения объема с сохранением двумерной близости серое вещество коры больших полушарий должно быть сложено "по схеме", напоминающей трехмерную кривую Гильберта.

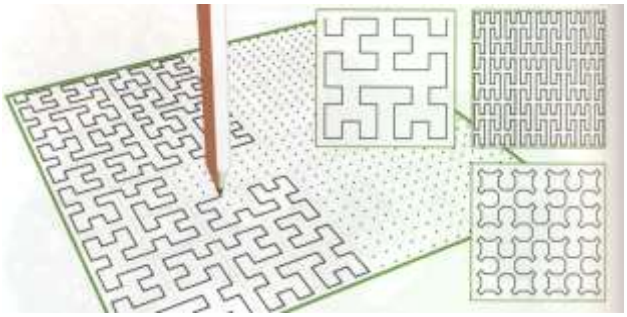


Рис. 2.38. Последовательные этапы построения кривой Гильберта, всюду плотно заполняющей единичный квадрат

Отличительной чертой фрактальных структур является идентичность структуры при различных масштабах рассмотрения. Это свойство выглядеть в любом, сколь угодно мелком масштабе примерно одинаково сейчас называется масштабной инвариантностью, а множества, которые им обладают, - фракталами.

Самоподобие не только поддается измерению – его с успехом можно использовать при *проектировании* фрактальных структур и материалов, отличающихся большой долговечностью, а часто и более низкой стоимостью. В Средние века при постройке крепостных стен использовали большие камни, просветы между которыми заполнялись меньшими камнями, промежутки между ними в свою очередь заполнялись совсем маленькими камешками. В результате такого грубо самоподобного построения получается стена, не требуя обычно применяемого в таких случаях дорогостоящего цемента для заполнения просветов и укрупнения конструкции (рис.2.39).

Рис.2.39. Кладка с использованием камней различной величины

В результате такого грубо самоподобного построения получается стена, не требуя обычно применяемого в таких случаях дорогостоящего цемента для заполнения просветов и укрупнения конструкции. Теоретически можно предположить, что, применяя все более мелкие частицы от самой крупной гальки до мельчайшей пыли, можно сколь угодно уменьшить объем, который предстоит заполнить дорогостоящим связующим материалом, и тем самым снизить стоимость конструкции. Аналогично, многие композитные материалы, например фиброглас, можно было бы усовершенствовать, используя самоподобные структуры.

Почему фрактальная геометрия важна для инженеров?

Как было метко замечено Мандельбротом и другими авторами, природа любит фракталы ничуть не меньше (если не больше) регулярных форм. На каждую гладкую кривую или поверхность в окружающем нас мире приходится много (очень много) весьма нерегулярных, а не редко даже фрактальных кривых и поверхностей, наделенных тончайшей структурой во многих масштабах.

Мир природы изобилует сложными структурами, которые сплавляют воедино правильное с неправильным. Главная трудность состоит в том, что по своей природе сложные формы обладают высокой степенью индивидуальности. Мы узнаем в снежинке снежинку, но ни одна из них не повторяет другую.

Предметом практического изучения инженеров являются крайне нерегулярные и неоднородные структуры, поскольку именно этим отличаются реальные твердые тела. Однородность или неоднородность конкретной структуры зависят от масштаба рассмотрения.

Цель инженеров – организовать проведение процессов таким образом, чтобы обеспечить возможность воздействия на систему оптимальным образом с целью гарантированного получения желаемого результата.

С выходом в свет книги Мандельброта приложения фрактальной геометрии стали появляться как грибы после дождя. Это коснулось как многих прикладных наук, так и чистой математики. Самому Мандельброту трудно было представить, что через несколько лет после его открытия десятками будут печататься работы с общим названием: "Фракталы и хаос как основа прорывных современных технологий".

Фракталы неизмеримо расширили наши возможности описания природы. Казалось совершенно абстрактные конструкции Георга Кантора, Карла Вейерштрасса, Джузеппе Пеано, Бенуа Мандельброта снабдили нас моделями реальности гораздо более реалистичными, чем вся евклидова империя гладких форм. В физике, химии, современной технологии, связанной, в частности, с ростом кристаллов (обжиг керамики) мы сталкиваемся со многими явлениями, требующими серьезного знакомства с фрактальной геометрий.

2.6. Дефекты в кристаллах

Реальные кристаллы никогда не соответствуют представлениям о них, как об идеальной решетке с четким чередованием катионов и ионов в узлах. Уже из постулата Больцмана можно сделать заключение о том, что идеальный кристалл может существовать лишь при нуле градусов Кельвина. Любой подъем его температуры неизбежно приводит к росту колебательной подвижности, в результате которой некоторые частицы покидают присущие им центры, переходя в новые позиции или достраивая поверхность кристалла. Любое отклонение кристалла от идеального, в котором атомы или ионы строго чередуются в узлах кристаллической решетки, принято называть *дефектом*.

Дефекты определяют целый ряд свойств твердых тел, таких как диффузия, ионная проводимость, прочность и т.п. Возникновение дефектов приводит к деформации и перераспределению энергии близкорасположенных связей. Кроме этого, при этом возникают поля упругих напряжений, простирающиеся в кристалле на достаточно большие расстояния. Перераспределение связей приводит к возникновению новых электронных уровней в запрещенной зоне кристалла, заполнение которых электронами придает дефектам заряд, способный значительно изменить электрофизические свойства кристалла. Концентрация таких центров и их роль в формировании свойств кристалла в целом иногда столь велика, что реальную кристаллическую решетку оказывается целесообразным рассматривать как дефектную структуру.

Дефекты можно разделить на точечные (электронные, атомные) и протяженные (линейные, двухмерные, трехмерные) (табл. 2.6, рис.2.40).

Таблица 2.6. Классификация дефектов в кристалле

Электонные	Атомные	Линейные	Двухмерные	Трехмерные
Электроны, дырки экситоны, поляроны	Междоузлия, вакансии, дефекты замещения	Линейные дислокации, винтовые дислокации	Поверхности раздела,поверхность, структуры сдвига	Домены, блоки, включения

Может показаться удивительным, но даже кристаллы веществ с чистотой 99,9999 % содержат в одном кубическом сантиметре около $6\cdot 10^{16}$ примесных атомов. Их наличие не всегда является недостатком, иногда атомы примесей специально вводят в состав твердых материалов для тонкого регулирования их физических свойств.

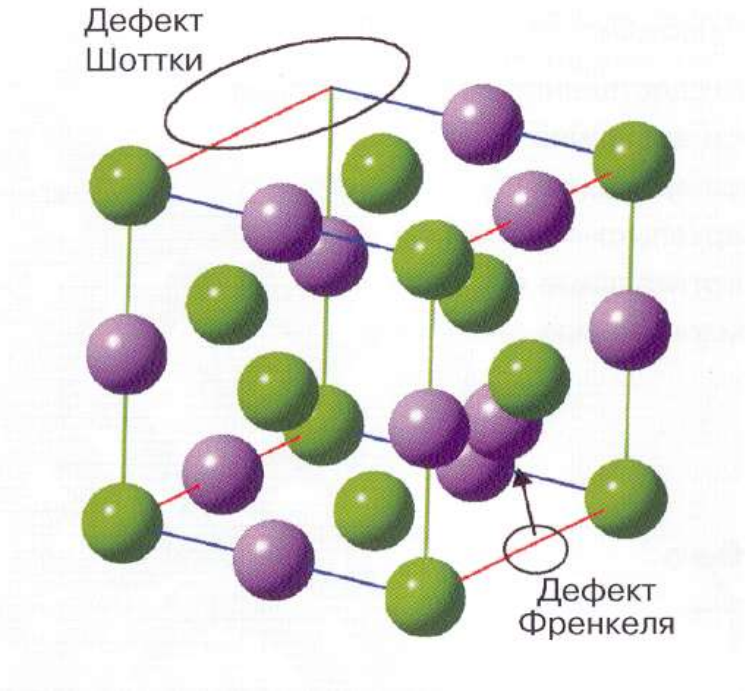


Рис.2.40. Точечные дефекты

Первая модель дефектообразования была предложена советским физиком Яковом Френкелем. Согласно этой модели (рис.2.41.) атом или ион может перемещаться из своего основного положения в узле кристаллической решетки в некоторое прежде незанятое место решетки, расположенное между другими атомами или ионами (междоузлие). Расстояние от атома, перешедшего в междоузлие, до ближайших соседей оказывается намного меньше, чем в регулярном кристалле (рис.2.42 а и 2.42 б).

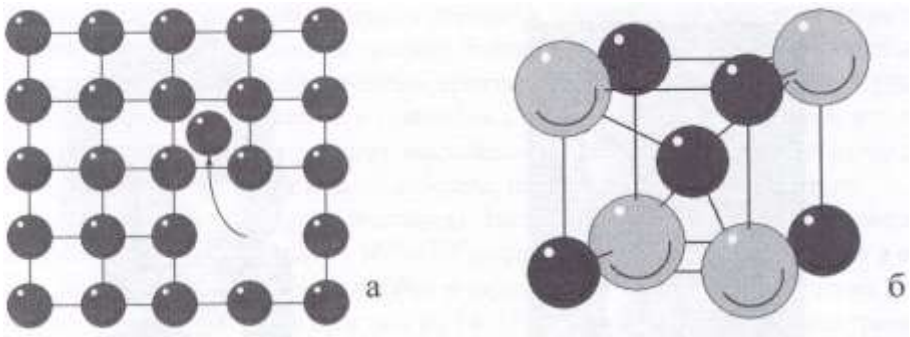


Рис.2.42. Схема образования дефектов Френкеля в атомном кристалле (а);
(б) ион серебра в междоузлии структуры AgCl

В плотной шаровой упаковке металлов или неполярных молекул все сферы касаются друг друга и размер самой большой октаэдрической пустоты оказывается чуть более 40% от размера регулярной упаковки. На таких коротких расстояниях силы межатомного отталкивания возрастают намного быстрее, чем силы притяжения. Поэтому переход атома в междоузлие сопряжен со значительными затратами энергии.

Чаще всего, с существенно меньшими энергетическими затратами связана другая модель дефектообразования, которая получила название дефектов Шоттки. Для атомных кристаллов механизм их возникновения представляет собой перенос одного атома из объема на внешнюю или внутреннюю границу раздела (рис.2.43 а). При этом площадь и свойства поверхности меняются пренебрежительно мало, а единственным результатом, фактически, является возникновение вакансии внутри кристалла. Для бинарного ионного кристалла под дефектами Шоттки подразумевается одновременное образование вакансий в анионной и катионной подрешетках (рис. 2.43 б).

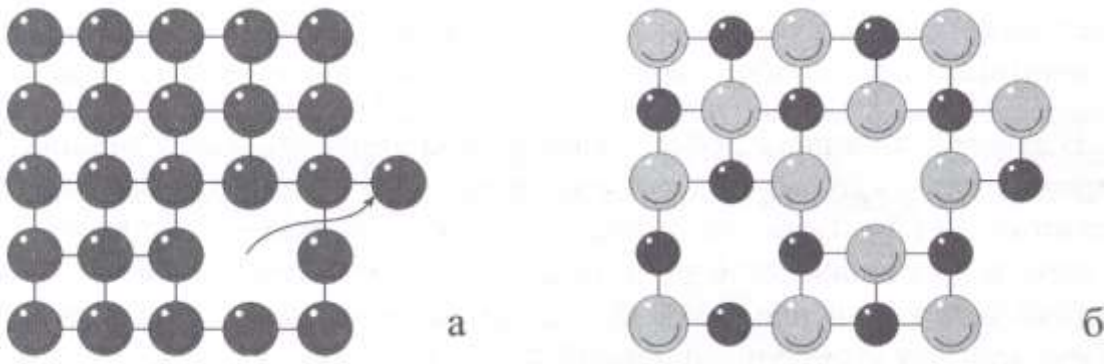


Рис.2.43. Образование дефектов Шоттки в одноатомном (а) и ионном (б) кристаллах

С точки зрения химии твердого тела точечные дефекты часто рассматривают в качестве полноправных химических единиц, которые могут участвовать в реакциях.

Точечные дефекты обнаруживаются только на атомном уровне, в то время как объемные эффекты можно разглядеть невооруженным глазом. Объемные дефекты образуются при распространении микроскопических несовершенств структуры. Для кристаллов с плоскими дефектами, например, поликристаллов, межзеренные границы соответствуют поверхностям раздела между двумя рассогласованными участками объемного кристалла (рис.2.44).

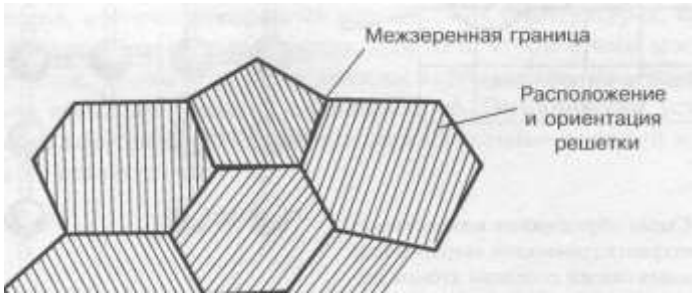


Рис.2.44. Схема межзеренных границ между отдельными кристаллическими доменами

Размеры индивидуальных микрокристаллитов (зерен), образующих более крупные агрегаты, оказывает существенное влияние на свойства объемных кристаллов. Плотность расположения атомов на поверхности всегда несколько меньше, чем в объеме, из-за наличия «оборванных связей» и координационной ненасыщенности атомов.

Таким образом, поверхности и межзеренные границы обладают высокой реакционной способностью, что нередко приводит к концентрированию примесей именно в этих областях (рис.2.45). Поскольку для образования поверхности необходимо затратить некоторую энергию, зерна имеют тенденцию к росту за счет более мелких зерен. Процесс роста зерен происходит за счет диффузии и ускоряется с ростом температуры.

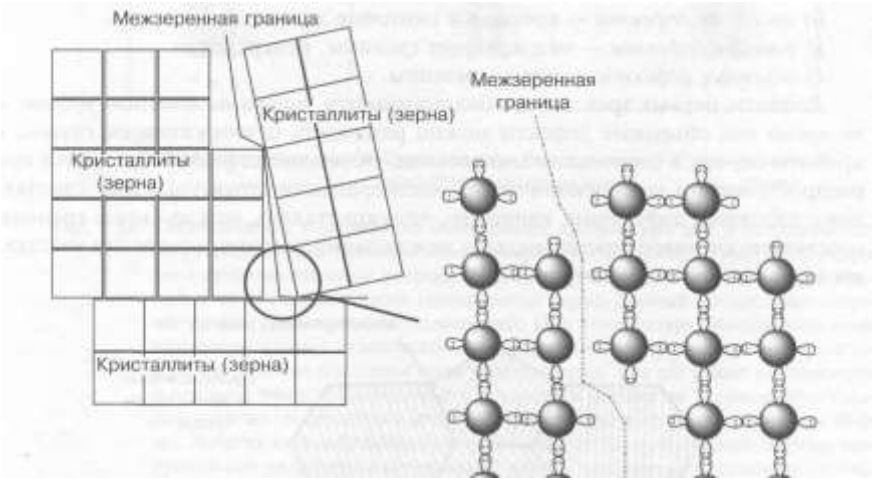


Рис.2.45. Схема образования межзеренных границ поликристаллического твердого тела из разорванных связей соседних атомов

Дислокации (любые дефекты кристаллической решетки) играют исключительную роль в химических превращениях с участием твердофазных реагентов и продуктов, так как реакции происходят на активных участках поверхности, на которых имеются выходы дислокаций. Отметим, что существование дислокаций было предсказано английским физиком Тейлором еще в 1934 г., а экспериментальные доказательства этого феномена были получены спустя почти 20 лет. Основанием для введения подобного дефекта кристаллической структуры было значительное различие теоретической и экспериментальной величины предела текучести пластичных кристаллов, а также ряд явлений, сопровождающих пластичную деформацию, например наклеп – упрочнение материала при сильном деформировании.

Роль дислокаций в физике и химии твердого тела обусловлена двумя обстоятельствами, оказывающими влияние на кинетику твердофазных реакций:

1) нарушенная область кристаллической решетки в ядре дислокации служит своеобразным «путепроводом», по которому атомы могут достаточно быстро мигрировать на заметные расстояния. Таким образом, дислокации обеспечивают быстрые пути диффузии в материале;
2) концентрация дефектов и примесей способствует тому, что именно дислокационная линия становится наиболее вероятным местом возникновения зародыша новой фазы.

2.7. Диффузионные переходы

Термин «диффузия» происходит от латинского diffusion – распространение, растекание. Обычно под диффузией понимают перемещение мельчайших частиц вещества (атомов, молекул или коллоидных частиц), относительно своих ближайших соседей. Диффузия протекает лишь при перемещении частиц на большие расстояния, существенно превышающие межатомные. В большинстве практически важных случаев диффузия сопровождается формированием направленных потоков вещества, вызванных теми или иными силами, чаще всего – градиентом концентрации, химического или электрохимического потенциала. В отличие от газов и жидкостей, в твердых телах основным механизмом теплового движения являются малые колебания атомов или ионов около положения равновесия, которые не приводят к их перемещению. Поэтому диффузия в твердых телах является медленным процессом.

Еще в 1896 году английский металлург Робертс Остин обнаружил, что при нагревании до 200°С плотно прижатых друг к другу брусков золота и свинца через две недели составляющие их атомы проникают друг в друга с образованием твердого раствора, в котором они статистически замещают друг друга.

Миграция атомов в кристаллической решетке происходит за счет диффузионных процессов, которые ускоряются при высоких температурах, когда колебания атомов имеют большую амплитуду. Для того, чтобы атомы могли мигрировать по решетке, атомы в ее узлах должны «пропустить» их. Атомы с меньшим размером обладают большей подвижностью.

Рассмотрим некоторый кристалл одноатомного вещества, представленный плотной шаровой упаковкой одинаковых атомов. Попытка поменять две соседние частицы местами в плотноупакованной структуре или переместить их друг относительно друга некоторым иным способом привела бы к значительным затратам энергии, связанным с промежуточным нахождением двух атомов в одном узле кристаллической решетки (рис.2.46).

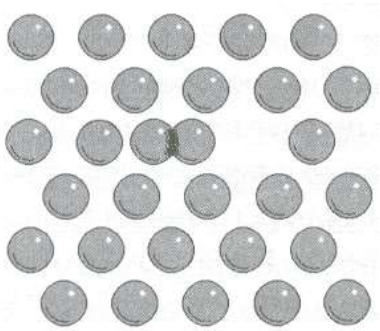


Рис.2.46. Схема активированного состояния при обмене атомов местами

Это эквивалентно попытке поменять местами два биллиардных шара в треугольнике, применяющемся для их установки, не отрывая их от стола (рис.2.47 а).

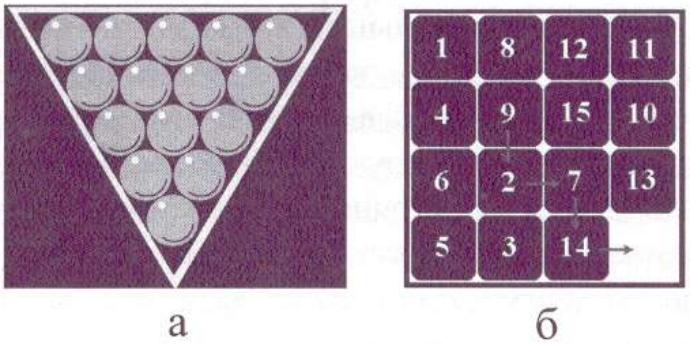


Рис.2.47. Биллиардные шары в треугольнике (а) и детская игра «пятнашки»

Легко убедиться, что осуществить такой процесс практически невозможно. В то же время, удалив один шар из треугольника, мы существенно облегчим себе задачу. На этом основана известная детская игра в пятнашки (рис.2.47 б).

Аналогичным образом задача по смене мест пары атомов кардинально меняется при образовании структурных дефектов различного рода. Процесс образования дефектов тоже связан с проявлением подвижности в кристалле. Так, для образования дефекта Шоттки, например, необходимо, чтобы атом покинул регулярный узел и вышел на поверхность. При этом для атомов, находящихся в его ближайшем окружении, возникает возможность перемещения в возникающую вакантную позицию (рис.2.48).

Рис.2.48. Перемещение атомов по вакансионному механизму

Далее во вновь образовавшуюся вакансию может переместиться любой из окружающих атомов, оставляя на своем месте новую вакансию и так далее. Такой процесс носит название *диффузии по вакантному механизму*. Например, атомы цинка в меди (сравнимые по размерам) не могут поместиться в междоузелья, и вынуждены ждать момента, когда рядом с ними возникнет вакансия, т.е. отсутствующий атом меди. Именно этот механизм характерен для диффузии в большинстве кристаллов.

Сходным образом атом, единожды попавший в междоузлие (рис.2.49) может переместиться в соседнее междоузлие, и аналогичным образом продолжать свое случайное блуждение по кристаллу до тех пор, пока не

встретит на своем пути вакансию или не выйдет на поверхность кристалла. Именно так диффундируют атомы углерода в стали. Диффузия атомов **C, O, N,** и **H** в большинстве кристаллов происходит по междоузлиям. Эти небольшие атомы диффундируют с очень высокой скоростью.

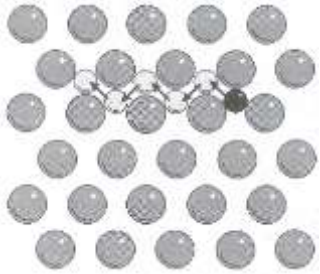


Рис.2.49. Перемещение частицы по междоузлиям

Для междоузельного атома можно предположить возможность и другого механизма переноса, когда он вытесняет одного из своих соседей из ближайшего регулярного узла, занимая его место. При этом прежде находившийся там атом переедет в следующее междоузлие и может, в свою очередь, также вытеснить из узла следующий атом, передавая ему эстафету перемещения (рис.2.50).

Рис.2.50. Перемещение частицы по эстафетному механизму

Внедрение одного из атомов в междоузлие для одноатомных кристаллов неизбежно приводит к искажениям структуры, простирающимися на сравнительно большие расстояния. Внедряющийся атом раздвигает соседние, те, в свою очередь, раздвигают следующие и т.д. В ходе релаксационных процессов такого типа заметно смещаться могут до 8 – 10 атомов с каждой стороны (рис.2.51). В случае ионных кристаллов совокупность всех ионов деформированного участка структуры вокруг междоузельного иона называют *краудионом* (от английского слава crowd – толпа).

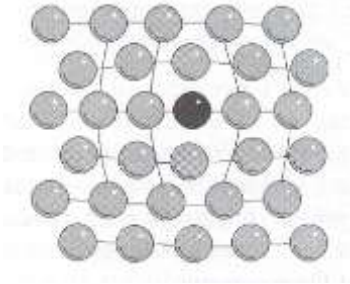


Рис.2.51. Схема краудионного искажения в одноатомном кристалле

Точно определить какой из атомов является центром искажения не так уж и просто. Переход между двумя структурами с междоузельным атомом в соседних позициях сопряжен со сравнительно слабым изменением позиций частиц. Поэтому полагают, что краудионы могут перемещаться за счет волнообразного перемещения искажения по структуре. Такой механизм переноса получил название краудионного.

Диффузию по вакансионному механизму целесообразно рассматривать как миграцию вакансий по узлам решетки. Для ее описания разберем основные положения статистической теории диффузии, рассмотренные Альбертом Эйнштейном в журнале «Анналы физики» в 1906 году. При отсутствии внешних воздействий диффузия носит случайный хаотический характер. Исходя из этого, суммарное смещение вакансии (Δ) за некоторое время t нельзя представить в качестве простого арифметического сложения длин n элементарных прыжков. Статистическое рассмотрение подобного процесса с точки зрения теории случайных блужданий позволяет заключить, что суммарное смещение вакансии можно выразить в виде квадратного корня из суммы квадратов ее смещений в результате отдельных прыжков:

$$\Delta^2 = a_1^2 + a_2^2 + \ldots + a_n^2 = na^2 \qquad (2.7)$$

Поскольку для кубической ячейки все шесть направлений эквивалентны, к смещению в некотором нами выбранном направлении можно отнести лишь одну шестую из этой величины.

$$\Delta^2 = na^2/6 \qquad (2.8)$$

Можно полагать, что за некоторый достаточно большой промежуток времени, намного превышающий характерное время единичного прыжка, в системе совершается приблизительно одинаковое число перемещений атомов. В отличие от случая свободного движения, теперь времени пропорционален не сам путь, а его средний квадрат. Это фундаментальное следствие рассматриваемого подхода к описанию случайного движения было экспериментально проверено Перреном на броуновских частицах. Коэффициентом пропорциональности между этими величинами как раз и является *коэффициент диффузии.*

$$\Delta^2 = Dt \qquad (2.9)$$

Чтобы оторваться от своих соседей и занять новое положение атом должен случайно получить энергию активации (ΔH_j) порядка его энергии связи ε_b (рис.2.52). Вероятность такого события пропорциональна экспоненте $exp(- \Delta H_j /kT)$.

Для того, чтобы подчеркнуть экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии от температуры, его выражают так:

$$D = D_0 \cdot exp(-Q/RT), \qquad (2.10)$$

где $Q = N_A \cdot \Delta H_j$ в свою очередь N_A- *число Авагадро,* $R = kT$ (k – константа Больцмана).

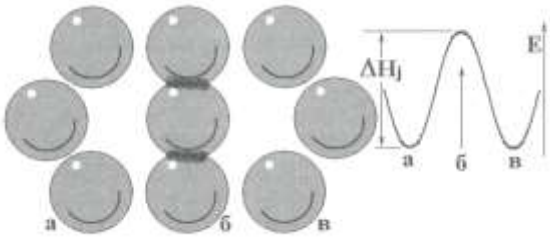


Рис.2.52. Схема перемещении атомов из одного основного состояния (а) в другое (в) через возбужденное состояние (б) и энергетический профиль для процесса переноса частицы

В этой связи говорят, что диффузия в твердом теле является термически активированным процессом. При этом характерная величина энергии активации ΔH_j составляет 0,1 – 1 эВ.

Диффузия происходит и в полимерах, композитах и стеклах, она типична и для поликристаллических материалов с размером зерна порядка 100 мкм.

В кристаллах имеются области *быстрой диффузии* - это границы раздела зерен. Границы зерен действуют как плоский канал шириной примерно в два атома, в котором скорость диффузии может быть *в* 10^6 *раз выше*, чем в объеме кристалла. Обычно зерна в поликристаллическом материале не соответствуют по форме и структуре кристаллу: они огранены поверхностями, которые скорее имеют случайную форму, нежели соответствуют хорошо выраженным граням кристалла. Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушенной решетки, эта область может иметь ширину в несколько атомных слоев.

Границы зерен, подобно большинству дефектов твердого тела, подвижны. Однако лишь в ограниченном числе случаев граница может двигаться автономно под действием внешней нагрузки. В то же время скольжение зерен друг относительно друга по разделяющей их границе – достаточно распространенное явление на поздних этапах пластической деформации. Именно этим объясняется эффект сверхпластичности – гигантские (до 1000%) деформации материала без его разрушения.

Перемещение границы зерен – диффузионный процесс, следовательно, для его интенсификации материал необходимо нагреть. Перемещение границ зерен при нагревании (например, при спекании) как раз и отражает существо процесса *рекристаллизации*.

Хорошо известно, что свойства твердофазных материалов очень чувствительны к некоторым химическим элементам, присутствующим в микроколичествах. Материаловеды широко используют прием введения микродобавок (называемый легированием или модифицированием) для

активирования твердофазных реагентов. При исследовании процессов легирования твердых фаз необходимо ответить на следующие вопросы:

1) какие микродобавки надо вводить, чтобы вызвать желаемый эффект изменения активности?
2) как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был достаточно воспроизводимым?
3) от каких примесей следует избавиться и какие примеси более или менее безвредны?

Для ответа на эти вопросы следует, прежде всего, обстоятельно изучить особенности различных твердофазных материалов.

Глава 3.
Конструкционные материалы. Металлы и сплавы

Способность физического мира
организовывать себя составляет
фундаментальное и глубоко
загадочное свойство вселенной.

Карл Поппер, британский философ

Конструкционные материалы делятся на следующие классы (табл.4.1).

Таблица 3.1. Классы конструкционных материалов

Металлы и сплавы	Железо и сталь Алюминий и его сплавы Сплавы меди Сплавы никеля Сплавы титана
Полимеры	Полиэтилен (ПЭ) Полиметилметакрилат (ПММК) Полиамид (нейлон) Полистирол (ПС) Полиуретан (ПУ) Поливинилхлорид (ПВХ) Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) Полиэтилэфиркетон (ПЭЭК) Эпоксиды Эластомеры
Керамики и стекла	Строительная керамика Силикатные стекла Оксид алюминия Оксид магния Карбид кремния Нитрид кремния Цемент и бетон
Композиты	Стеклопластик Наполненные полимеры Керметы
Натуральные материалы	Древесина

3.1. Упаковка атомов в металлах

Несмотря на открытие и массовое применение значительного числа новых неметаллических материалов, металлы по-прежнему играют огромную роль в промышленности, к тому же металлы составляют 80% элементов Периодической системы.

К типичным характеристикам металлов можно отнести следующее:

- плотность кристаллической структуры;
- металлический блеск, непрозрачность;
- растяжимость и пластичность;
- высокие электро- и теплопроводность.

Преобладающая часть металлов (80%) при кристаллизации формирует один из трех видов решетки (рис.3.1): гранецентрированную кубическую структуру с плотнейшей упаковкой атомов (ГЦК), объемноцентрированную кубическую структуру (ОЦК), гексагональную структуру с плотнейшей упаковкой атомов (ГПУ).

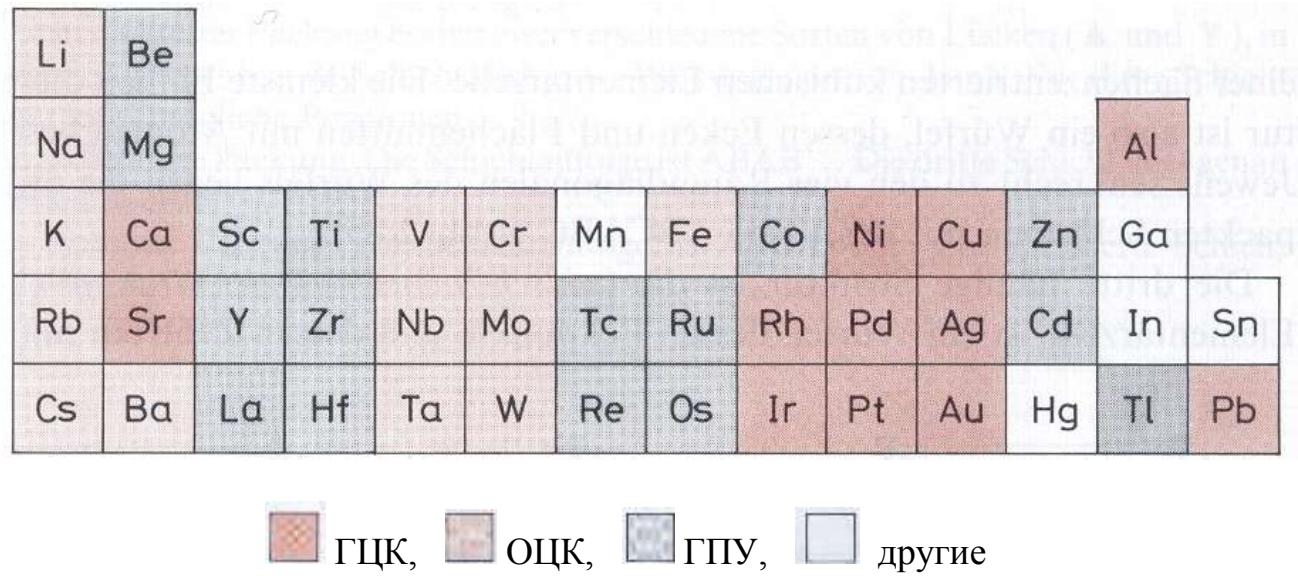


Рис.3.1. Кристаллическая структура металлов в нормальных условиях

Кубической объемноцентрированной структурой кристаллизуются щелочные металлы и металлы 5 и 6 групп. В элементарной ячейке с ОЦК структурой (рис.3.2) каждый атом имеет 8 ближайших соседей. Коэффициент заполнения в ОЦК решетке составляет 68%. Таким образом кристаллизуются важнейшие для практики элементы γ-Fe, Al, Pb, Ni, Cu и благородные металлы.

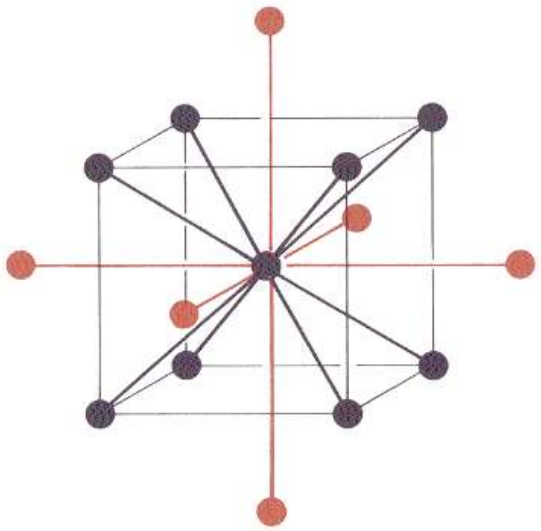


Рис.3.2. Элементарная ячейка ОЦК. Каждый атом имеет 8 ближайших соседей. Красным обозначены атомы из соседних ячеек, расстояние до которых на 15% больше

Почему же алюминию свойственна ГЦК-структура, а магнию – ГПУ-структура? Ответ заключается в том, что кристалл алюминия имеет минимальную энергию при ГЦК-структуре, а кристалл магния – при ГПУ-структуре. Материалы «выбирают» кристаллическую структуру, обеспечивающую минимум энергии. Их структура не обязательно должна быть плотноупакованной или геометрически простой.

Многие металлы полиморфны, они встречаются в различных структурных формах. Например, железо может быть в трех кристаллических модификациях:

$$\alpha\text{-Fe(ОЦК)} \xrightarrow{906^\circ C} \gamma\text{- Fe (ГЦК)} \xrightarrow{1401^\circ C} \delta\text{- Fe(ОЦК)} \xrightarrow{1536^\circ C} \text{расплав}$$

Металлы (их около 75) составляют большинство среди химических элементов, прием в соответствии с особенностями электронной структуры атомов *выделяют s-, p-, d-* и *f*-металлы. Типичные металлические свойства (плотность кристаллической структуры, металлический блеск, высокие тепло- и электропроводность, уменьшение электропроводности с ростом температуры, пластичность) являются следствием специального характера металлической связи. В чистом виде она проявляется теми элементами, которые имеют низкий потенциал ионизации и один валентный электрон. Например, у Li ($1s^2 2s^1 2p^0$) потенциал ионизации равен 5,39 эВ (для сравнения у фтора он составляет 17,42 эВ). Однако количество валентных электронов (в данном случае один) меньше количества ближайших атомов (для лития с объемноцентрированной кубической кристаллической решеткой это число равно 8). Следовательно, валентных электронов не хватает для образования ковалентной связи и происходит **делокализация (обобществление) небольшого количества электронов с образованием электронного газа и**

катионного «остова». Взаимное электростатическое притяжение электронного газа и катионов остова обеспечивает устойчивость металла.

Поскольку металлы обладают низкими потенциалами ионизации, то это часто приводит к их окислению под действием окружающей среды. Этим объясняется тот факт, что в природе большинство металлов встречается в виде сложных геологических образований (оксиды, сульфиды, сульфаты и т.д.). Ртуть представляет собой единственный пример металла, находящегося в жидком состоянии при нормальных условиях. Жидкое состояние ртути – следствие особенностей электронной конфигурации ее атомов. Фактически, ртуть является единственным металлом, который не образует двухатомную молекулу в газовой фазе. Таким образом, индивидуальные атомы ртути при обычных условиях *не образуют металлическую кристаллическую решетку, так как энергии кристаллической решетки недостаточно для компенсации удаления электронов с валентного уровня.*

Металлическую связь лучше всего описать как совокупность плотно упакованных атомных остовов и электронов, делокализованных по всей структуре. Близкое расстояние между соседними атомами является причиной многих физических свойств металлов, например, высокой температуры плавления и пластичности.

Еще в 1900 году Лоренцем была предложена модель металлической связи, основанная на законах классической физики. Согласно ей, например, в алюминии шарообразные Al^{3+} занимают 18% объема, тогда как газ делокализированных электронов занимает остальные 82% объема. Этим, в частности, объясняются **пластические свойства** металлов (рис.3.3) и их отличие от материалов с ионными кристаллами (рис.3.4).

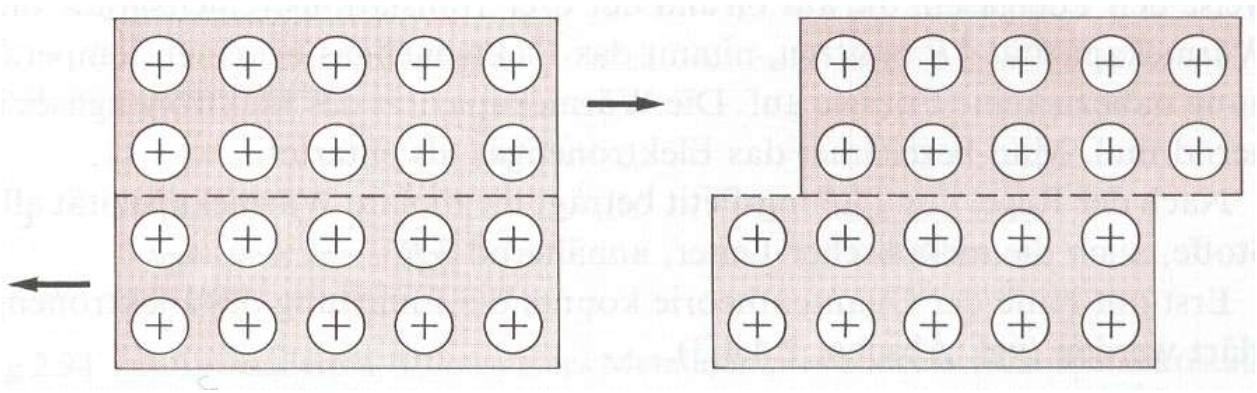


Рис.3.3. Пластическая деформация металла

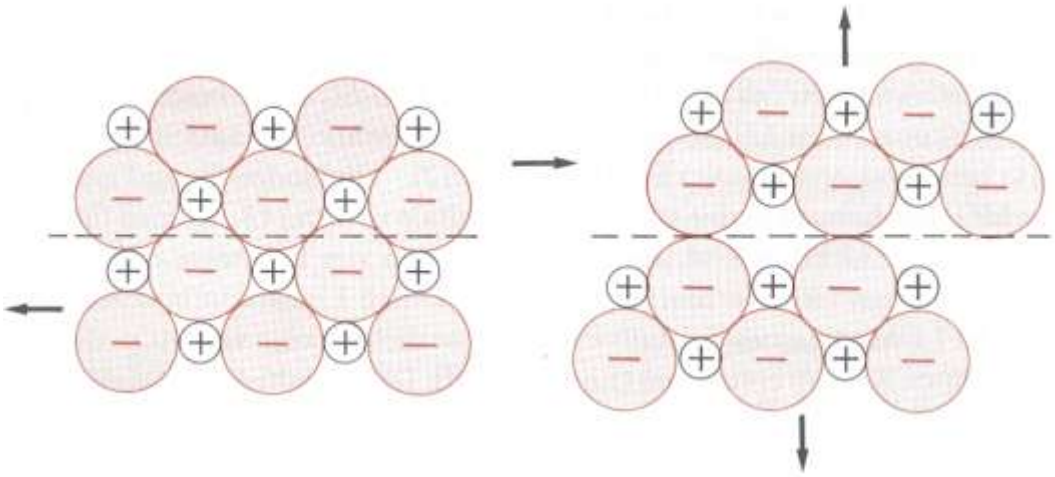


Рис.3.4. Пластическая деформация ионного кристалла

Отсутствие направленной связи между атомами в металлах делает возможным два способа их деформации при изгибе. Во-первых, может изменяться расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке (упругая деформация); во-вторых, может происходить смещение атомных слоев друг относительно друга (пластическая деформация).

Свободные электроны способны адсорбировать фотоны различной частоты, что имеет следствием **непрозрачность металлов**. Светло-серый цвет поверхности большинства металлов связан с отражением волн различной длины. Сегодня особенности свойств металлов принято описывать с помощью зонной теории твердого тела.

Характерные для металлов свойства проявляются лишь при значительном количестве атомов. Каково же количество атомов, при которых впервые проявляются металлические характеристики? Промежуточным состоянием на пути к металлическому состоянию являются металлические **кластеры**.

В химии термин «кластер» употребляют для обозначения группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов. Впервые это понятие было введено в 1964 году, когда профессор Ф.Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь. Как показывают результаты исследований, в подавляющем большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотнейшей шаровой упаковки. Для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки число атомов в кластерах с совершенной внешней оболочкой число атомов в n слое задается соотношением $10n^2 + 2$. С учетом атома в ядре кластера получаем набор так называемых «магических» чисел 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415 и т.д. Именно такое число атомов содержат стабильные ядра кластеров, являющиеся энергетически более выгодными по сравнению с кластерами, содержащими иное число атомов. По физическим характеристикам кластеры можно рассматривать как переход от **характеристик молекул к характеристикам металла**, примером может служить кластер Au_{55} (рис.3.5).

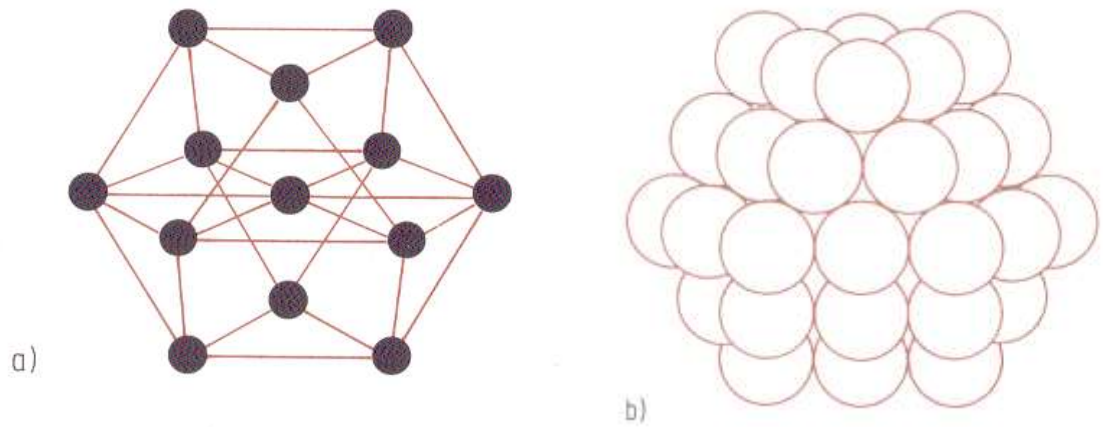


Рис.3.5: a) структура однослойного Me_{13}-кластера с 12 внешними атомами, b) структура двухслойного Me_{55}-кластера, состоящего из 1 (ядро) + 12 (1 слой) + 42 (2 слой) = 55 атомов

3.2. Структура твердых растворов и соединений металлов

Металлы редко используют в чистом виде. Для улучшения механических свойств к ним почти всегда добавляют другие элементы, что превращает их в *сплавы*.

Важную роль в повышении качества металлических материалов и грает разработка новых, в том числе жаростойких сплавов. Если в 1950 г. авиационный газотурбинный двигатель на 20% изготавливали из алюминиевых сплавов, на 71% из стали и на 9% из никелевых сплавов, то спустя четверть века, алюминиевых сплавов осталось лишь 2%, стали 4%, титановые сплавы составили 28%. Количество никелевых сплавов, из которых выполняют основные несущие детали двигателя, увеличилось до 66%.

При затвердевании охлажденного расплава, состоящего из двух или более металлов или металла и неметалла, возможны:

1) раздельная кристаллизация каждого компонента;
2) образование однородной фазы типа раствора замещения;
3) образование особых соединений – *интерметаллидов* с определенным стехиометрическим соотношением компонентов.

Основным фактором, определяющим возникновение твердых растворов, является геометрический фактор. Твердые растворы получаются, если разность атомных радиусов металлов не слишком велика. Если разность атомных радиусов не превышает 15 % и электронное строение металлов схоже (близкое расположение в Периодической системе), возникает непрерывный во всем интервале концентраций ряд твердых растворов.

Важно, что легирующие элементы могут растворяться, образуя твердый раствор, причем в зависимости от комбинации элементов степень растворимости может варьироваться в самых широких пределах. К примеру,

при комнатной температуре медь может растворить более 30% цинка (латунь); система «медь – никель» обладает полной растворимостью.

Различают два класса твердых растворов. У первого небольшие атомы (углерода, бора, большинства газов) располагаются между более крупными атомами металла, образуя *межузельные твердые растворы* (рис.3.6 а). Хотя такая разновидность обычно не превышает нескольких процентов, она может значительно влиять на свойства материала. Именно межузельные растворы углерода в железе позволяют получать углеродистые стали с чрезвычайно широким диапазоном прочности. Часто растворенные атомы по размеру сходны с атомами основного металла. В этом случае растворенные атомы попросту замещают некоторые из атомов матричного металла, образуя *твердый раствор замещения* (рис.3.6 б). Латунь и медно-никелевый сплав являются примерами высокой растворимости, которая достигается благодаря такому замещению.

Растворы обычно являются неупорядоченными, так что невозможно предсказать, какое место будет занято атомом определенного типа (рис.3.6 в). Однако если атомы А предпочитают иметь соседями атомы А, или атомы В предпочитают атомы В, в растворе могут образовываться кластеры (рис.3.6 г). Аналогично, если атомы А предпочитают в качестве соседей атомы В, раствор может стать упорядоченным (рис.3.6 д).

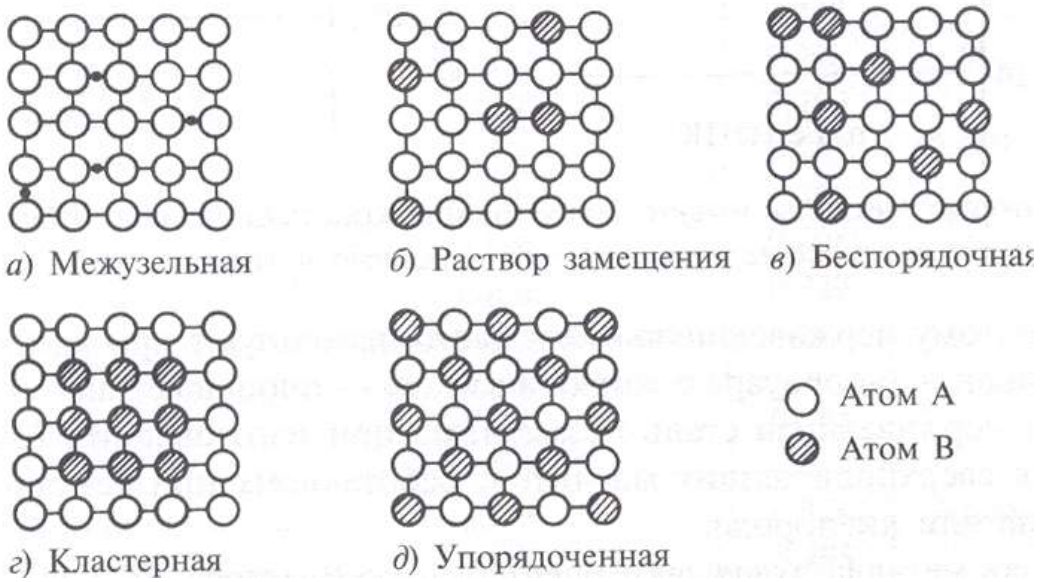


Рис.3.6. Структура твердых растворов. В межузельных растворах меньшие по размерам атомы располагаются между более крупнвми атомами. В растворах замещения близкие по размерам атомы замещают друг друга. Если связи А-А, А-В и В-В имеют одинаковую энергию, замещение будет неупорядоченным. Однако неодинаковая энергия связей может привести к упорядочению или к образованию кластеров

Металлическая связь образуется между атомами, незначительно отличающимися по электроотрицательности; с увеличением различий в электроотрицательности связь приобретает более ионный характер. Отдельное место среди металлических фаз занимают фазы, образующиеся

при сплавлении переходных металлов с неметаллами, обладающими малым атомным радиусом – водородом, азотом, углеродом и бором. При малом содержании неметалла обычно образуются *твердые растворы внедрения*. Химическая связь в таких соединениях носит существенно металлический характер. Увеличение содержания неметалла приводит к образованию сложных структур карбидов (например, Fe_3C – цементит), гидридов (ZrH_2), нитридов (TiN), боридов (MgB_2 LaB_6). Большинство таких соединений отличаются большой твердостью и высокими температурами плавления (вследствие ковалентной составляющей связи), но вместе с тем имеют и некоторые металлические свойства: характерный блеск, хорошую тепло- и электропроводность.

3.3. Границы зерен и фаз в металлах

Чистый металл или твердый раствор представляют собой одну фазу. В принципе можно получать монокристаллы металлов. Однако это требует высоких затрат, что оправдывает себя только при производстве высокотехнологичных изделий, например монокристаллических лопастей турбин. Как правило, однофазный металл имеет *поликристаллическую* структуру, т.е. состоит из миллионов мелких кристаллов или *зерен,* «склеенных» по *границе зерен*. Благодаря такой структуре границы зерен имеют особые свойства (рис.3.7). Во-первых, на границе фаз плотность материала ниже, что увеличивает энергию поверхности, которая обычно имеет порядок 0,5 Дж/м^2.

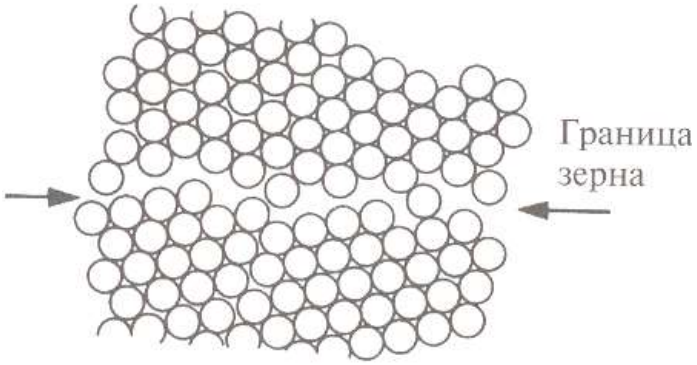


Рис.3.7.Типичная структура границы зерен. Чтобы заполнить пространство между двумя различно ориентированными кристаллами, атомы на их границе должны быть упакованы менее упорядоченно. Плотность упаковки атомов на границе может составлять всего 50%

Во-вторых, более рыхлая структура может привести к быстрой **диффузии атомов по границе зерен**. И, наконец, это способствует растворению крупных атомов примесей на границе зерен. Такие атомы имеют тенденцию к *сегрегированию* на границах зерен. В подобных случаях при средней концентрации примесей в несколько миллионных долей их локальная концентрация на границе зерен может достигать 10%, что пагубно сказывается на вязкости разрушения. Генри Бессимер – величайший металлург викторианской эпохи - первым организовал массовое производство мягкой стали. Когда он начал покупать железную руду у новых

поставщиков, сталь при эксплуатации стала трескаться. Оказалось, что новая руда содержала фосфор, который выпадает на границе зерен.

Если концентрация легирующего элемента выше, чем может растворить основной металл, он разделяется на две фазы. Эти фазы имеют межфазные границы с особыми свойствами. Рассмотрим две фазы, имеющие различный химический состав, но одинаковую кристаллическую структуру. При правильной ориентации этих кристаллов атомные плоскости будут продолжаться по обе стороны границы и образуется когерентная граница (рис.3.8 а). Даже при резком изменении химического состава структурного изменения не происходит, и энергия такой границы невелика (обычно 0,05 Дж/м^2). Если параметры решетки двух кристаллов слегка различны, то атомные плоскости будут продолжаться по обе стороны границы, но появится некоторая деформация кристаллической решетки и, соответственно, повысится энергия деформации кристалла (рис.3.8 б). Обычно полное соответствие атомных плоскостей возможно только при небольших размерах частиц второй фазы. По мере роста частицы деформация будет возрастать вплоть до момента, когда появится дислокация (рис.3.8 в) (полукогерентная граница раздела). Часто соприкасающиеся фазы имеют значительный размер, различен и их химический состав и кристаллическая структура. Тогда граница между ними будет напоминать границу раздела различных химических элементов (некогерентная граница раздела, рис.3.8 г). Такая фазовая граница имеет высокую энергию – около 0,5 Дж/м^2.

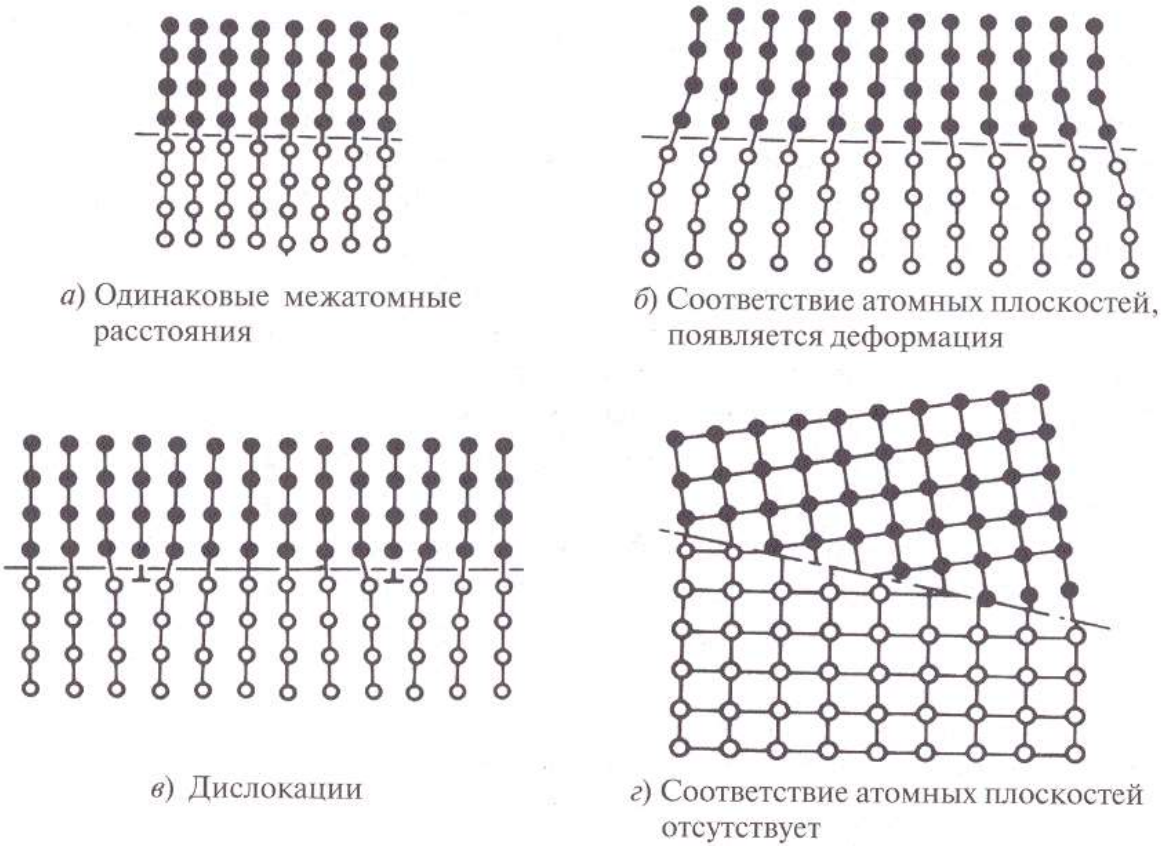


Рис.3.8. Различная структура межфазных границ

Форма зерен и частиц. Зерна имеют всевозможную форму и размеры. Как размер, так и форма могут существенно влиять на свойства металла. К примеру, в мягкой стали десятикратное уменьшение размера зерен приводит к увеличению прочности в два раза. Современные материалы характеризуются размером зерен от субмикронных до нанометровых. Форма зерен сильно зависит от способа обработки металла. Например, при прокатке или ковке получаются растянутые («текстурированные») зерна, а при литье зерна часто увеличены в направлении оси теплоотдачи. Наряду с текстурированием важное значение имеет поверхностная энергия зерен, которая стремится к минимуму. Это можно проиллюстрировать на примере мыльной пленки. В углах пузырей пленка сходится под углом 120° для уравновешивания сил поверхностного натяжения.

Поликристаллический металл имеет трехмерную структуру, при этом границы зерен стремятся образовать плоские поверхности (рис.3.9), которые стремятся сойтись под углом 120°. Существует форма зерен, которая удовлетворяет этим условиям и образует пространственную упаковку. Такое зерно имеет 14 граней и называется тетракаидекаэдром.

Рис.3.9. Структура отожженного поликристаллического алюминия. Большинство контактных узлов близки к 120°

Поверхность является зоной обрыва идеального кристалла. Таким образом, поверхность кристалла всегда увеличивает его полную энергию. Чтобы уменьшить свободную энергию, кристалл всегда стремится уменьшить площадь поверхностей с высокой энергией. В этом случае равновесная форма кристалла представляет собой многогранник (рис.3.10).

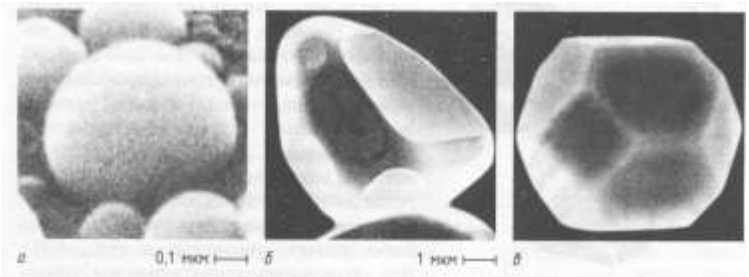


Рис.3.10. Форма кристаллов, наблюдаемая с помощью сканирующего электронного микроскопа:
а) частицы олова, осажденные на подложку из NaCl;
б) кристалл иридия после обжига; в) рост кристалла NiO из пара.

Таким образом, структура металла определяется двумя факторами.

Первый из них – **строение**:

а) состав – элементы, из которых состоит металл, и доля каждого из них;

б) число фаз и их доля;

в) состав каждой фазы.

Второй фактор – это **геометрическая форма и размер фаз**:

г) форма каждой фазы;

д) размеры и значения постоянной решетки каждой фазы.

Строение сплава описывается фазовой диаграммой. Форма и размер фаз зависят от технологии производства.

Структурно-зависимые свойства, такие как прочность, деформация при разрыве, вязкость разрушения сильно зависят как от состава металла, так и от того, подвергался ли металл нагреванию, отпуску или холодной формовке. Легирование и термообработка изменяют структуру металла на различных масштабных уровнях от 10^{-9} до 10^{-2} метра.

3.4. Кинетика твердофазных реакций

Для практических целей недостаточно знать, что твердофазная реакция принципиально возможна, поскольку сопутствующее ей изменение энергии Гиббса системы отрицательно. Необходимо также знать, что эта реакция действительно развивается во времени, от каких факторов зависит ее скорость и что надо сделать, чтобы завершить реакцию в определенный период времени.

Как уже отмечалось, ранее, характерной особенностью твердофазных реакций является локализация реакционной зоны на *поверхности раздела фаз* реагентов. *Поверхность твердого* вещества обладает свойствами в ряде случаев существенно отличающимися от свойств объема. Это, в первую очередь, обусловлено тем, что всю поверхность можно представить как один большой протяженный дефект, энергия связи и подвижность атомов вблизи которого оказываются неэквивалентными таковым для основной части вещества.

Основными задачами химической кинетики являются определение механизма протекания процесса и его количественных закономерностей. При этом наиболее принципиальным представляется выявление лимитирующей стадии, ограничивающей его скорость. Поняв закономерности, например, реакции окисления металла, можно подобрать условия, в которых его коррозия будет протекать с минимальной скоростью.

Любая, даже самая примитивная из твердофазных реакций, состоит из большого числа элементарных актов. Например, для того же процесса взаимодействия металла с кислородом необходимо осуществление следующих элементарных актов:

- сорбция его на поверхности вещества,
- ионизация и расщепление молекулы кислорода,

- образование новой фазы,
- диффузия ионов кислорода или металла через слой продукта,
- перенос электрического заряда.

Анализ этих процессов позволяет понять, почему одни оксидные пленки обладают лучшими защитными свойствами, чем другие. В том числе это объясняется их низким коэффициентом диффузии и, следовательно, высокой температурой плавления. В этом состоит одна из причин того, что Al_2O_3 превосходно защищает алюминий, Cr_2O_3 – хром и SiO_2 - кремний, в то время как Cu_2O и FeO (температура плавления которых ниже) имеют худшие защитные свойства (рис.3.11). Существует и вторая причина: электроны также должны проникнуть через оксидную пленку, которая действует как изолятор. Например, электрическое сопротивление Al_2O_3 в 10^9 раз выше, чем FeO.

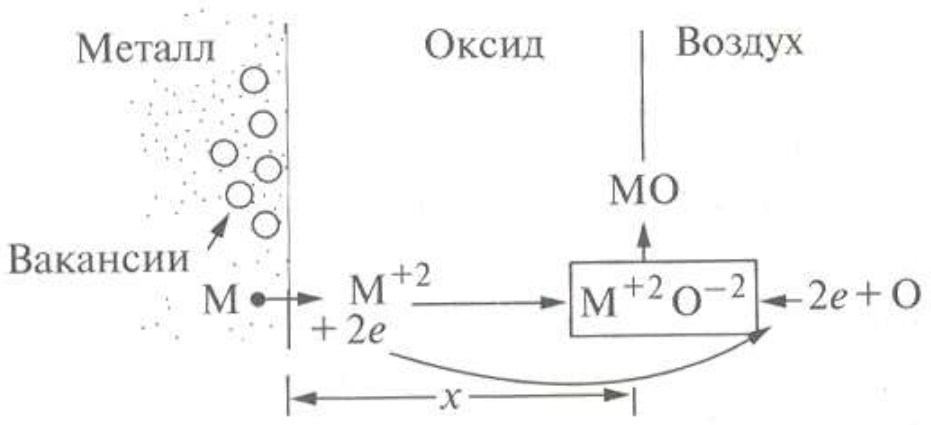


Рис.3.11. Окисление железа. Скорость диффузии ионов O^{-2} через оксид пренебрежимо мала. Слой оксида растет на границе с воздухом. Между металлом и оксидом образуются вакансии

Преобладающие процессы массопереноса и лимитирующие стадии твердотельной реакции могут меняться в зависимости от условий, среди которых можно выделить температуру, пористость образцов, состав газовой среды и соотношение размеров реагирующих частиц. Так, при взаимодействии прессованных порошков оксидов свинца и циркония ниже 1200К доминирует диффузия ионов кислорода, а выше – свинца. С другой стороны, в пористых образцах существенный вклад дает перенос кислорода через газовую фазу. Катионы с большой степенью окисления в ряде случаев могут гораздо легче диффундировать через слой продукта в восстановленной форме, отдавая кислород в газовую фазу и сорбируя его на другой границе раздела. Такое явление характерно для синтеза ферритов.

Степень превращения в ходе твердофазных реакций можно контролировать различными способами, наиболее распространенными из которых являются потеря или увеличение массы, протекание фазовых превращений, выделение теплоты и т.д. Все эти величины непосредственно связаны со степенью превращения исходных веществ в продукт реакции. Уравнения, используемые для описания взаимосвязи степени превращения со

временем реакции, называют **уравнениями формальной кинетики**. Их вид зависит от целого ряда параметров, среди которых следует выделить диффузию реагентов, зародышеобразование, соотношение линейных размеров растущей или исчезающей частицы в различных направлениях (фрактальную размерность). Так же, как и в случае термодинамики процессов зародышеобразования, форма частиц принципиального значения не имеет – важна лишь их фрактальная размерность.

Основными способами ускорения твердофазных реакций являются повышение температуры и степени дисперсности. Большинство факторов, определяющих реакционную способность твердых тел, являются структурно чувствительными. Поэтому, нарушая структуру вещества, можно влиять и на его реакционную способность. К основным методам, изменяющим или искажающим структуру, относятся различные виды излучения, механическое воздействие, теплота. Обычно воздействие этих факторов проявляется через образование различных дефектов, обладающих повышенной реакционной способностью.

Важное воздействие на скорость и пути развития твердофазных процессов может оказывать их механическая обработка. Наиболее простым способом такого воздействия является перетирание веществ в ступке или шаровой мельнице. При механической деформации твердых тел в них последовательно возникают упругие деформации, колебательные возбуждения, точечные и протяженные дефекты и, наконец, разорванные связи. Таким образом, при механической обработке твердого тела в нем возникает масса активных центров, способных инициировать протекание различных химических реакций. Поэтому этот способ часто называют механохимической активацией, а происходящие при этом химические процессы получили собирательное название **механохимических**.

3.5. Фазовые диаграммы металлов

Сплав – это металл, полученный путем добавления к чистому металлу других («легирующих») элементов. Примерами служат латунь (Cu + Zn) и монель (Ni + Cu).

Система сплавов – это все сплавы, которые можно получить из данного набора составляющих.

Фаза – это область материала с однородными физическими свойствами и химическим составом. Фазы часто обозначают греческими буквами.

Строение сплава описывается

- общим составом;
- числом фаз;

Составом каждой фазы;

- долей каждой фазы.

Фазовая диаграмма суммирует равновесное строение системы сплавов.

Рассмотрим реальную фазовую диаграмму «свинец-цинк» (рис.3.12).

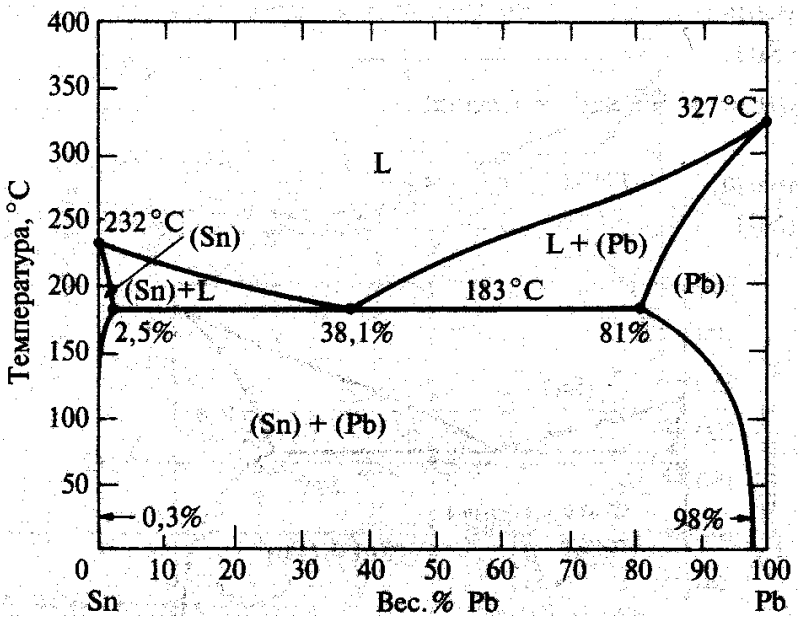


Рис.3.12. Фазовая диаграмма «свинец-олово»

В диаграмме отмечается три фазы: L – жидкий раствор свинца и олова; (Pb) – твердый раствор олова в синце и (Sn) – твердый раствор свинца в олове. Диаграмма делится на 6 областей – три однофазные и три двухфазные.

В качестве примере рассмотрим сплав, содержащий 50 вес.% свинца при температуре 170°С. Соответствующая фигуративная точка (рис.3.13) лежит внутри двухфазной области. Следовательно, в равновесном состоянии сплав должен представлять собой смесь двух фаз, связанных друг с другом по границам раздела (Sn) и (Pb). Кроме того, из диаграммы следует, что фаза (Sn) в этой смеси содержит 2% растворенного свинца (98% олова), а фаза (Pb) на 85% состоит из свинца (содержит 15% растворенного олова).

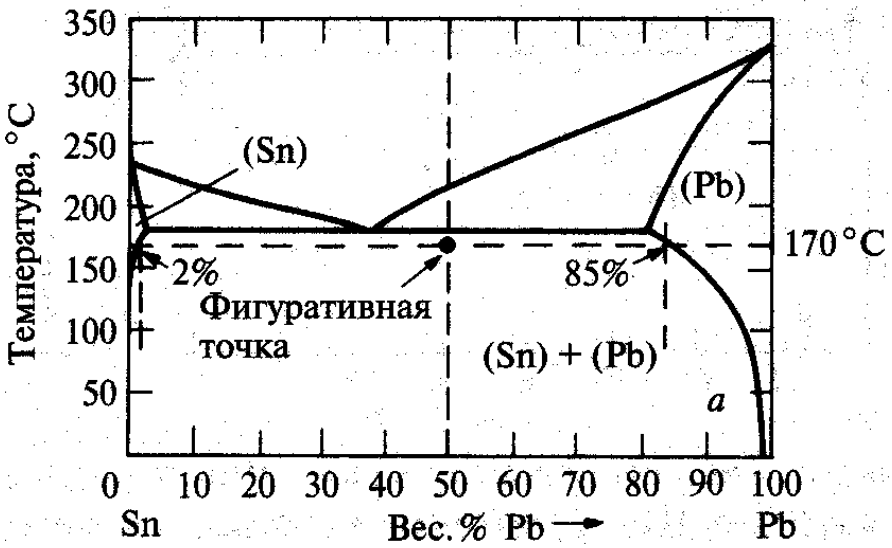


Рис.3.13. Фигуративная точка сплава свинца и олова 50-50 при 170°С

Фазовые диаграммы были построены почти для всех возможных систем сплавов: медь-никель, медь-цинк, золото-платина и даже вода-антифриз. Например, диаграмма «медь-никель» намного проще диаграммы «свинец-олово», потому что медь и никель полностью растворимы друг в друге (рис.3.14 а). В то же время она сложнее диаграммы «свинец-олово», потому что между конечными фазами имеются *промежуточные* фазы (рис.3.14 б).

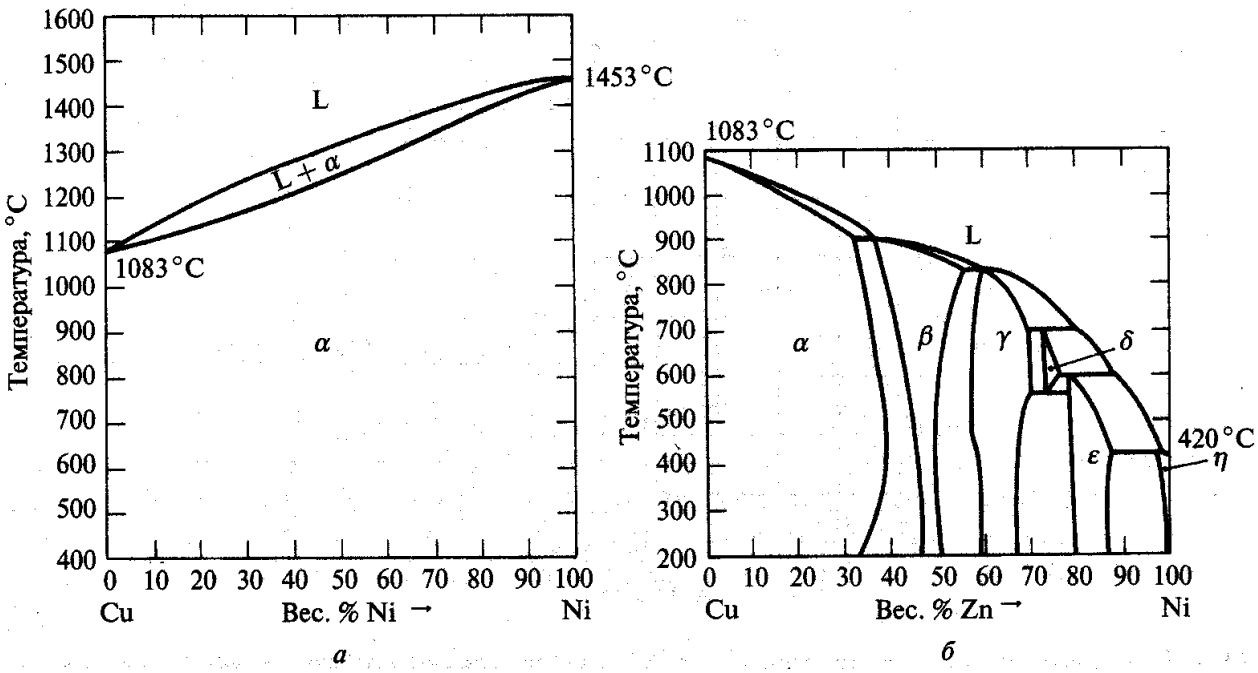


Рис.3.14. Диаграмма «медь-никель»

3.6. Стали и механизмы их упрочнения

Чистое железо обладает несколькими аллотропными формами. Напомним, что аллотро́пия (αλλος — «другой», τροπος — «свойство») это существование одного и того же химического элемента в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам. С ростом температуры железо переходит из α - формы (*феррита*) в γ – форму (*аустенит*). Как отмечалось выше, на некоторых этапах очистки железа от оксидных примесей используют углеродистые вещества. Таким образом, некоторая переменная часть углерода во все фазы железа и сталей как легирующий компонент. Экспериментально показано, что легированные углеродом полиморфные формы железа действительно представляют собой твердые растворы внедрения. С точки зрения электронной структуры добавка углерода в решетку железа приводит к «стоку» электронов, так как атомы углерода более электроотрицательны и стягивают часть делокализованной электронной плотности на себя. Это приводит к усилению взаимодействия между всеми атомами в решетке и некоторому возрастанию механической прочности, однако уменьшение количества свободных электронов вызывает снижение проводимости по сравнению с чистым железом.

По определению, железо, содержащее 0,15 – 1,4 весовых % углерода, называют **сталью**. Стали (рис.3.15), содержащие углерода, больше 0,83 весовых %, подвергаются фазовому превращению: при 723°С аустенит распадается на тесную смесь двух твердых фаз. Хотя это превращение напоминает эвтектическое, выше этой точки располагается не жидкая, а твердая фаза; такое превращение носит название *эвтектоидного*.

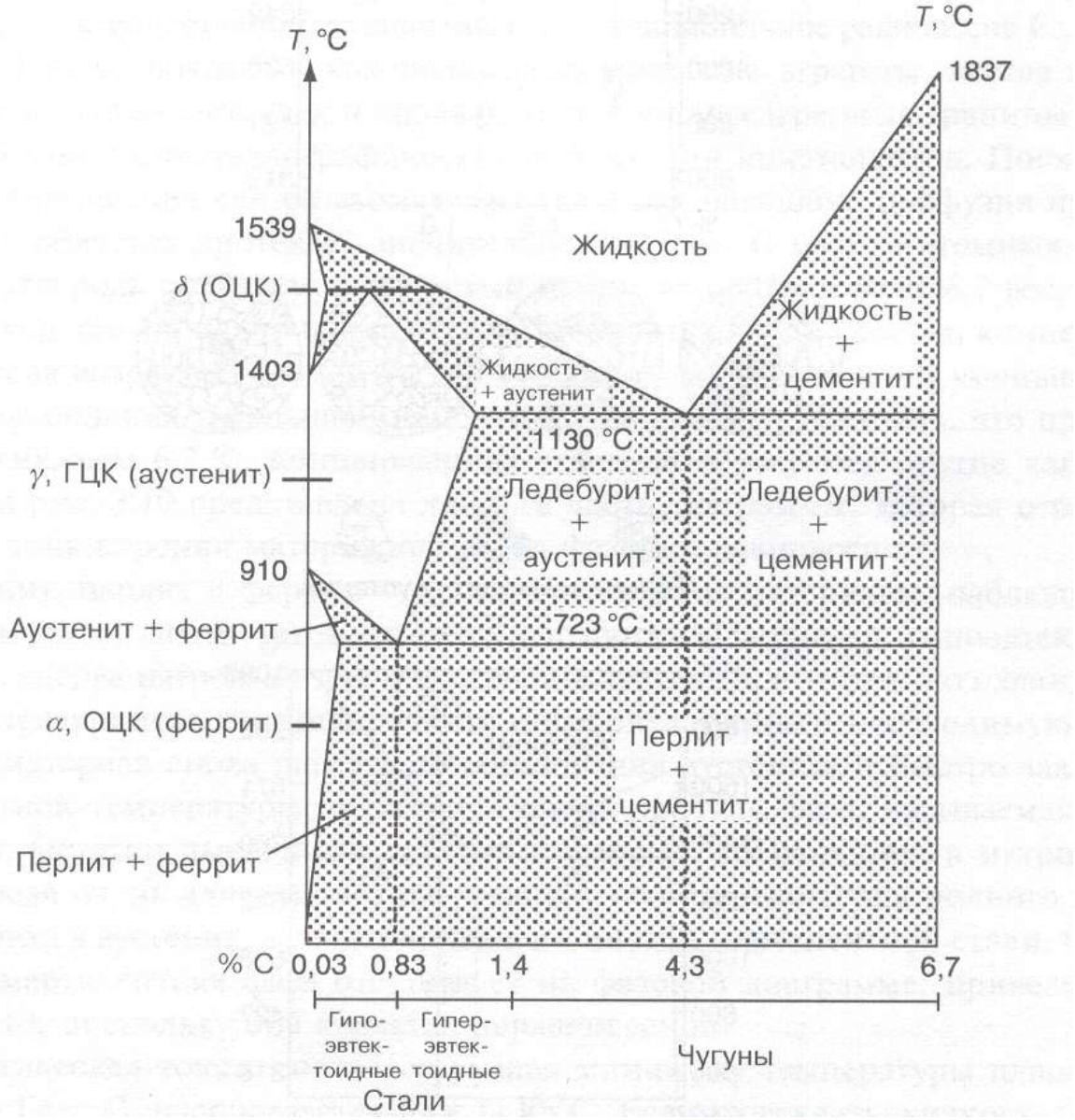


Рис.3.15. Равновесная фазовая диаграмма системы Fe – C

Цементит - химическое соединение углерода с железом (Fe_3C, содержащее углерода 6,67 весовых %).

Эвтектоидная смесь (рис.3.16) состоит из перлита вместе с ферритом или цементитом, в зависимости от содержания углерода в аустенитной фазе.

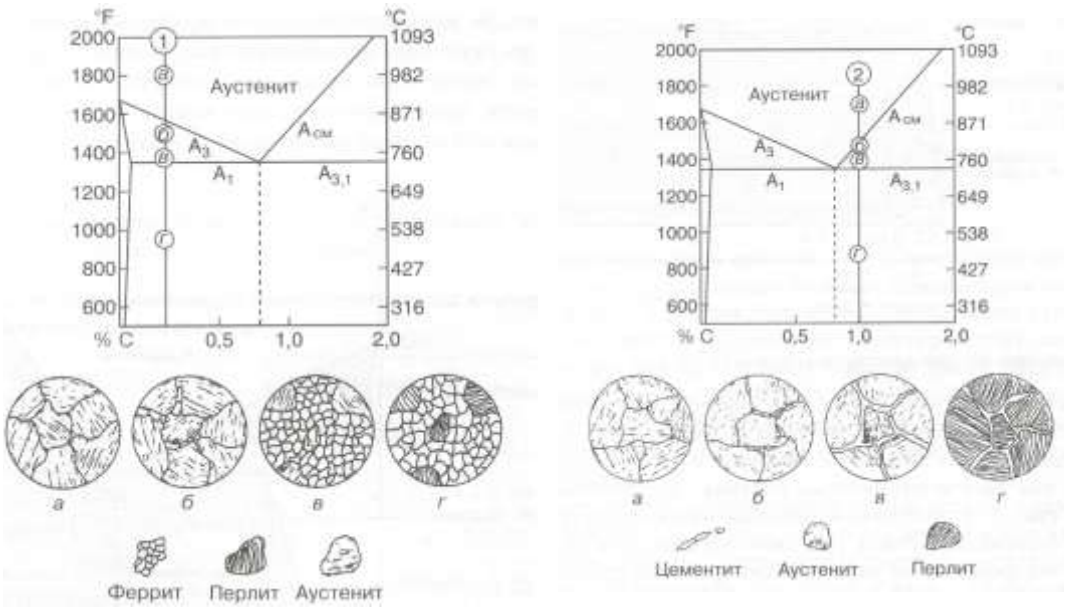


Рис.3.16. Микроструктура гипоэвтектической (слева) и гиперэвтектической стали (справа)

Поликристаллические агрегаты, всегда существующие в чистых металлах и сплавах, образуют межзеренные границы из-за рассогласования кристаллографических ориентаций кристаллитов. Поскольку порядок образования связей атомами на границах нарушен, диффузия примесей в этих областях протекает значительно быстрее.

Аустенит, перлит и феррит – достаточно мягкие материалы; наблюдаемая прочность сталей достигается путем их обработки.

Медленное охлаждение обогащенного углеродом железа приведет к образованию пересыщенного твердого раствора. Пересыщенные твердые растворы углерода в железе известны под названием **чугуна** – тройного сплава Fe – C – Si, содержащие намного больше углерода, чем в стали – обычно 3 – 5 весовых процентов. Чугун получают, разливая расплав в изложницы с целью получения изделий заданной формы.

Из-за пересыщения растворов углеродом чугун не пригоден для производства несущих конструкций. Однако, он достаточно дешев и широко применяется для производства инструментов и некоторых частей автомобилей.

Чугунная кухонная посуда прочно укрепилась в быту начиная с конца XIX века, и только с изобретением неподгорающих тефлоновых покрытий в 1940-х гг. она уступила место алюминиевой. Особая разновидность чугуна, так называемый *дурирон*, содержит до 13 – 16 % кремния, устойчива к действию кислот и высоких температур.

Известно много разновидностей чугуна, различающихся природой углеродсодержащей примеси, связанной с аустенитом. Например, белый и серый чугун содержат соответственно цементит и графит.

Прочность сталей определяется не только концентрацией углерода, а микроструктурой сплавов, определяющей их физические свойства.

Гиперэвтектоидная сталь содержит большое количество углерода, охлаждение приводит к выделению избытка углерода в виде твердого и хрупкого цементита Fe_3C, зародыши которого образуются на межзеренных границах аустнита. Размер индивидуальных микрокристаллов (зерен), составляющих агрегаты, существенном образом влияет на свойства материала. Большинство производимых промышленностью металлов и сплавов состоят из отдельных кристаллитов, размером 10 – 100 мкм. Уменьшение размеров этих микроскопических кристаллитов приводит к увеличению прочности и твердости материала. Большие деформации сталей происходят с необратимым смещением атомов, которое носит название *скольжения*.

Сохранение кристаллической структуры при изменении внешней формы возможно, только если целые блоки кристалла смещаются параллельно кристаллографическим плоскостям на расстояния, кратные межатомным. Такое скольжение вызывает сдвиги поверхности, так называемые ступеньки скольжения (рис. 3.17).

Рис.3.17. Линии скольжения на поверхности прокатанного поликристаллического Fe_3Al

Скольжению способствует высокая температура, а также дислокационные дефекты кристаллической решетки, что позволяет атомным слоям скользить относительно своих соседей. Чтобы остановить скольжение, необходимо либо понизить температуру, либо изменить кристаллическую решетку. Процесс, называемый *механическим упрочнением* (холодная ковка под изгибом), приводит к разрушению кристаллитов и созданию новых дислокаций. Чем больше дислокаций содержит структура, тем сильнее они взаимодействуют между собой.

Широко используется способ упрочнения путем *термообработки* сплава. Сплав нагревают, чтобы растворить примесь, *закаливают* (т.е. быстро охлаждают до комнатной температуры, погружая его в масло или воду) и, наконец, *отпускают (термообрабатывают)* в течение определенного времени при определенной температуре, что приводит к выпадению мелких частиц.

Всем хорошо известна картина – кузнец вытаскивает раскаленный докрасна кусок железа из печи и ударами молота придает ему нужную форму. Опыт поколений подсказывал кузнецам, что правильным подбором режимов нагревания и охлаждения можно существенно улучшить многие свойства сталей – прочность, вязкость, ковкость, пригодность к машинной обработке и устойчивость к износу и напряжению. При высоких температурах сталь становится мягче за образования крупных кристаллитов карбида железа и легко подвергается деформации скольжения. Длительное выдерживание при высокой температуре приводит к изменению микроструктуры и разрыву части связей Fe – Fe и Fe – C. Это делает возможным формирование новой морфологической структуры, называемой *сфероидитной.* Этот процесс называется *упрочнением за счет выделения,* поскольку образование дисперсии второй фазы ослабляет скольжение по межзеренным границам.

Отметим, что в настоящее время нагрев поверхности железных изделий проводят с использованием с использованием высокоэнергетических устройств в виде электронных пучков или лазеров. Диапазон температур обработки отнюдь не единственный параметр, определяющий свойства материала. Не менее важна *скорость* нагрева и охлаждения. Например, если очень медленно охладить аустенитную сталь до комнатной температуры, образующийся материал будет мягким и ковким. Напомним, что аустенит это твердый раствор внедрения углерода в γ-железе с гранецентрированной кубической решеткой; феррит – это твердый раствор внедрения углерода в α-железо; цементит – это метастабильная высокоуглеродистая фаза Fe_3C; перлит – это эвтектоидная смесь, состоящая из чередующихся пластинок феррита и цементита.

Если ту же сталь быстро закалить в холодной воде до температуры, меньшей 250°C, то фазовые переходы превращения в перлит или феррит (в зависимости от содержания углерода) подавляются. Вместо этого аустенит превращается в *мартенсит*, отличающийся наиболее твердой и прочной микроструктурой в системе железо – углерод. Мартенсит это основная структурная составляющая закалённой стали; представляет собой упорядоченный пересыщенный твёрдый раствор углерода в α-железе такой же концентрации, как у исходного аустенита.

При *пластической деформации* металлов плотность дислокаций сильно возрастает. При нагревании деформированного металла до примерно 0,6 T_m происходит зарождение и рост новых свободных от деформации зерен, постепенно захватывающих весь объем металла. Этот процесс называют *рекристаллизацией* (*перекристаллизацией*). Металлы после рекристаллизации (называемой также «отпуском») становятся весьма мягкими.

В таблице 3.2 приведены типичные величины движущих сил структурных переходов. Они варьируются от 10^6 Дж/моль для окисления до $2\cdot10^{-2}$ Дж/моль для роста зерен. При столь огромном интервале движущих сил

можно ожидать, что временной диапазон изменения структуры материала будет необычайно широк.

Таблица 3.2. Движущие силы структурных переходов

Переход	- ΔG, Дж/моль
Химическая реакция – окисление	От 0 до 10^6
Химическая реакция –образование интерметаллических соединений	300 - $5\cdot10^4$
Диффузия в твердых растворах при 1000 К	$6\cdot10^3$
Кристаллизация или плавление (отклонение от T_m на 1°С)	8 – 22
Рекристаллизация (вызванная холодной механической обработкой)	15
Рост частиц	0,7 – 7
Рост зерен	$2\cdot10^{-2}$

Большинство металлов в процессе производства плавятся, и твердение является важным примером диффузионного преобразования структуры. Движущей силой процесса кристаллизации является изменение потенциала Гиббса. При малых значениях $T_m - T$ величина ΔG рассчитывается по формуле

$$\Delta G = \Delta H\cdot T_m^{-1}(T_m - T) \qquad (3.1)$$

Для перемещения из жидкой в твердую фазу молекула должна сначала разорвать связи с соседними молекулами жидкости. Для этого она должна преодолеть энергетический барьер q. При равновесии твердой и жидкой фазы $\Delta G = 0$.

Технологический прогресс в переработке железной руды и легирование привели к получению целого класса высокопрочных сталей, которые имеют самое широкое применение. Конечно, в состав сталей могут входить не только углерод, но и многое другие элементы, которые также влияют на их свойства. Например, практически все стали содержат марганец, который способствует повышению прочности, а также удаляет из матрицы примеси серы и кислорода.

Как правило, атомы примеси с большим радиусом равномерно замещают атомы железа в узлах решетки. Стали, содержащие менее 0,3 вес. % углерода и более 10,5 вес. % хрома, носят название **нержавеющих сталей.** Исследование различных сталей показало, что образуется сравнительно небольшое количество карбидов: Fe_3C, Mn_3C, $Cr_{23}C_8$, Cr_7C_3, Fe_3Mo_3C, Fe_3W_3C, Mo_2C, W_2C, WC, VC, TiC, NbC, TaC, Ta_2C и ZrC. Их образование определяется типом и концентрацией легирующих переходных металлов в решетке железа. Для карбидов со структурами внедрения тип структуры определяется радиусом атома металла. В общем если радиус превышает 135 пм (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W), размер образующейся полости достаточен для размещения в ней атома углерода. Металлы с меньшими атомными радиусами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) не образуют карбидов состава MC, вместо этого образуются соединения с достаточно сложными структурами. Заметим, что карбиды металлов обычно существуют не в виде включений чистых фаз,

а в виде твердых растворов с некоторой степенью замещения переходного металла железом.

Добавка хрома приводит к образованию естественного слоя Cr_2O_3, который повышает коррозионную стойкость сталей.

При длительном перегреве (до 400 - 800°С) некоторых нержавеющих сталей могут образовываться карбиды хрома. Чаще всего это случается при сварке сталей, не предназначенных для столь высокотемпературной обработки.

Устойчивые карбиды образуют не все переходные металлы. Общая тенденция в сродстве металлов к углероду выражается рядом

$$Fe < Mn < Cr < Mo < W < V < Nb < Ta < Ti < Zr < Hf.$$

Если соотнести эту последовательность с периодической системой элементов Д.И. Менделеева, то в ней преимущественно встречаются переходные элементы начала рядов. Напомним, что электронная конфигурация атомов большинства переходных металлов имеет вид $(n-1)d^2ns^2$. В объемном твердом теле внешние *s*-электроны полностью делокализованы, в то время как волновые функции *d*-электронов остаются локализованными внутри атомных остовов. При внедрении атома углерода в металлическую решетку он выступает по отношению к атому металла в качестве лиганда (от лат. ligo - связываю), при этом происходит взаимодействие электронов металла и лиганда и вырождение *d*-орбиталей снимается.

В настоящее время разработано около 200 марок нержавеющих сталей, наиболее подходящих для практически каждой области применения.

3.7. Цветные металлы и их сплавы

Если примесь меди растворить в расплаве алюминия, а затем этот сплав охладить до комнатной температуры, примесь может выпасть в виде мелких частиц, подобно тому, как при охлаждении в насыщенном растворе образуются кристаллы сахара. Сплав алюминия, содержащий 4% меди («дюралюминий» - в буквальном переводе прочный алюминий), дает очень мелкие, плотно расположенные частицы твердого $CuAl_2$. Большинство сталей упрочнены частицами карбидов, полученными указанным способом. Имеются и другие способы введения мелких частиц в металлы и сплавы.

Хотя все металлы обладают блеском, окраску в компактном состоянии имеют только медь и золото. Знакомые красноватый и желтый цвета связаны с заполненной *d*-зоной, расположенной близко к потолку зоны проводимости. По определению, высший занятый энергетический уровень при 0 К носит название *уровня Ферми*. В случае меди разница в энергиях потолка *3d*-зоны и поверхности Ферми соответствует длине волны около 544 нм. Соответственно, медь поглощает излучение в голубой и зеленой области спектра, а отраженный свет имеет оранжево-красный оттенок.

Для золота разница в энергии соответствует длине волны около 400 нм, т.е. поглощается синий цвет, а отражается желтый. Напротив, для серебра эта величина эквивалентна 311 нм, поглощение происходит в УФ-области, а свет видимого диапазона спектра равномерно отражается (белый отраженный свет).

В ювелирном деле применяются термины «**карат**» и «проба». Первый используется в двух значениях: веса (1 карат = 200 мг) и чистоты. Например, 24-каратный металл не содержит примесей, но практически не используется из-за мягкости. Проба означает массовую долю металла в сплаве: 24 карата означает 100% металла (1000-я проба), в то время как 18 карат – 75% металла (750-я проба). В качестве добавок к золоту используют Ag, Cu, Ni, Pt и Pd. Радиусы этих атомов удовлетворяют кристаллохимическим требованиям - имеют сходный с золотом радиус и образуют гранецентрированную решетку (рис.3.18).

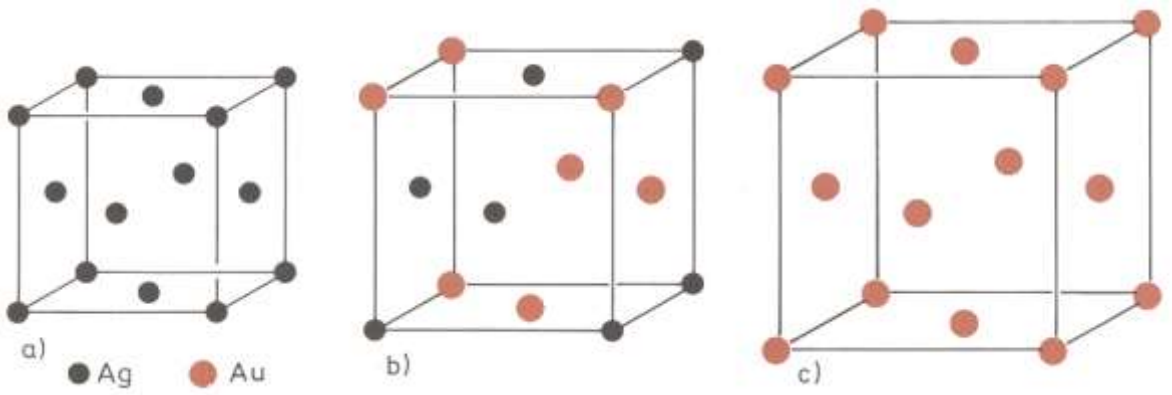


Рис.3.18. Кристаллические решетки твердых растворов Au - Cu

Так называемое белое золото было изобретено в 20-х годах прошлого века для замены платины в производстве драгоценностей. Чтобы сохранить серовато-белый цвет, содержание золота не должно превышать 21 карата. Как правило, в качестве добавки используется никель и палладий, но для повышения прочности и снижения цены используют также медь. Из-за многочисленных случаев раздражения кожи при контакте с никелевыми изделиями, в Европе (но не в США) никель больше не используется в производстве ювелирных изделий. Следует также отметить, что яркий белый цвет возникает и за счет родиевого покрытия, которое со временем стирается и требует возобновления. В настоящее время считается, что никелированные (а также хромированные) поверхности при постоянном контакте с кожей способны вызывать злокачественные опухоли.

Известно правило Хьюм-Розери, которое утверждает, что металлы могут образовывать непрерывные твердые растворы, если разница в их радиусах не превышает 8%. Это справедливо для меди и цинка, радиусы которых составляют соответственно 149 и 145 пм. Способность меди и никеля к неограниченному растворению друг в друге широко используется в промышленности, где применяется около 20 различных по составу медно-

никелевых сплавов. Высокопрочные медно-никелевые сплавы получают, добавляя 1,5 – 2,5 вес. % алюминия, упрочнение происходит за счет выделения микрокристаллитов Ni_3Al.

Атомные радиусы меди, олова (145 пм) и цинка (142 пм) практически одинаковы, что позволяет получать сплавы меди с оловом (*бронзы*) и цинком (*латуни*). Прочность бронзы возрастает с содержанием олова, но жесткость и ковкость ухудшаются. Максимальная прочность наблюдается при содержании олова около 30 вес. %, но материал такого состава обладает высокой хрупкостью из-за образования интерметаллида $CuSn_2$. Вспомним, что хрупкость сталей определяется присутствием Fe_3C, который также является соединением переходного металла и элемента 14 группы. Медь, содержащая более 15 % олова, носит название колокольной, поскольку при ударе материал издает сильно резонирующий звук.

Как правило, атомы разного сорта в твердых растворах равномерно заселяют все узлы кристаллической решетки. Однако при понижении температуры узлы многих решеток теряют эквивалентность и образуются упорядоченные структуры, называемые *сверхструктурами* или *сверхрешетками*. Примерами сверхструктур могут служить сплавы в системе Cu – Au, которые используются при производстве украшений, золотых пломб, коронок и т.д. В 18-каратном золоте, применяемом в стоматологии, ниже 350 °С образуется сверхструктура, а выше этой температуры устойчив неупорядоченный твердый раствор. Как принято считать, упрочнение сплавов меди и золота происходит за счет образования относительно высокоэнергетических дефектов решетки – антифазных границ между соседними фрагментами структуры.

Без *алюминиевых сплавов* трудно представить себе современный мир. Широкое распространение алюминия, конечно, связано с его распространенностью (8,5% в земной коре, самый распространенный металл!). По ковкости алюминий уступает только золоту. Он обладает такими важными характеристиками, как отсутствие искрения, высокая тепло- и электропроводность, устойчивость к коррозии и высокая тягучесть.

Прочность алюминия при образовании сплавов увеличивается. Одними из самых распространенных являются алюминий - магниевые сплавы. Растворимость магния в алюминии не превышает 5 вес. %, а при комнатной температуре – всего 1,5%. Это несколько напоминает систему Fe – C, в которой упрочнение происходит за счет выделения карбидов. Нередко в сплавах алюминия присутствуют железо и кремний, которые придают прочность алюминиевым сплавам за счет образованифя микровключений Mg_2Si и Fe_3Si. Марганец вызывает еще большее упрочнение за счет образования кристаллитов $FeMnAl_6$.

Многие из окружающих нас алюминиевых сплавов не поддаются термообработке. Напротив, прочность сплавов Al – Cu и Al – Zn – Mg при термообработке сильно возрастает.

Если примесь меди растворить в расплаве алюминия, а затем этот сплав охладить до комнатной температуры, примесь может выпасть в виде мелких

частиц, подобно тому, как при охлаждении в насыщенном растворе образуются кристаллы сахара. Сплав алюминия, содержащий 4% меди («дюралюминий» - в буквальном переводе прочный алюминий), дает очень мелкие, плотно расположенные частицы твердого $CuAl_2$. Большинство сталей упрочнены частицами карбидов, полученными указанным способом. Имеются и другие способы введения мелких частиц в металлы и сплавы.

Хотя все металлы обладают блеском, окраску в компактном состоянии имеют только медь и золото. Знакомые красноватый и желтый цвета связаны с заполненной *d*-зоной, расположенной близко к потолку зоны проводимости. По определению, высший занятый энергетический уровень при 0 К носит название *уровня Ферми*. В случае меди разница в энергиях потолка *3d*-зоны и поверхности Ферми соответствует длине волны около 544 нм. Соответственно, медь поглощает излучение в голубой и зеленой области спектра, а отраженный свет имеет оранжево-красный оттенок.

Для золота разница в энергии соответствует длине волны около 400 нм, т.е. поглощается синий цвет, а отражается желтый. Напротив, для серебра эта величина эквивалентна 311 нм, поглощение происходит в УФ-области, а свет видимого диапазона спектра равномерно отражается (белый отраженный свет).

3.8. Тугоплавкие металлы

Тугоплавкие металлы обладают низкой тепло- и электропроводностью и малым коэффициентом термического расширения (табл.3.2).

Для сравнения вспомним, что коэффициент теплового расширения (КТР) меди составляет $17{,}7 \cdot 10^{-6}$ К, а теплопроводность 397 Вт/м·К.

Эти металлы не подвергаются холодной или горячей обработке, а для придания изделиям из них соответствующей формы приходится использовать приемы порошковой металлургии. Малая сжимаемость (модуль всестороннего сжатия) материала напрямую связана с плотностью валентных электронов (*е/нм*^{3}). Например, алмаз – самый твердый материал – характеризуется величиной 705 *е/нм*^{3} и чрезвычайно высоким модулем сжатия (442 ГПа).

Осмий обладает наивысшей электронной плотностью среди металлов (572 е/нм^3) и, соответственно, высоким модулем сжатия (около 400 ГПа). Отметим, что хотя модули сжатия алмаза и осмия близки, прочность алмаза более чем на порядок выше прочности осмия, поскольку эти вещества отличаются по характеру связи (ковалентная у алмаза и металлическая у осмия). При легировании осмия бором прочность резко возрастает при сохранении высокой электронной плотности (511 е/нм^3). В настоящее время такие растворы активно исследуются, поскольку ожидается, что они будут обладать высокими характеристиками.

Таблица 3.3. Свойства тугоплавких металлов

Металл	Плотность, кг/дм^3	Температура плавления, °С	Теплопроводность, Вт/м·К	КТР, мкм/м·К
Титан	4,54	1668	21,9	8,35
Цирконий	6,506	1852	22,6	5,78
Гафний	13,31	2233	22,3	5,90
Ванадий	6,11	1915	30,7	8,4
Ниобий	8,57	2230	53,7	7,10
Тантал	16,65	2996	57,5	6,60
Хром	7,14	1900	93,9	4,90
Молибден	10,22	2610	139	5,43
Вольфрам	19,30	3407	174	4,59
Рений	21,01	3270	48,0	6,70
Иридий	22,65	2410	146	6,40
Осмий	22,59	3054	87,6	4,57

3.9. Порошковая металлургия

В современной порошковой металлургии порошки металлов помещают в закрытый металлический сосуд, прессуют под высоким давлением (200 – 300 МПа) и отжигают для получения металлического материала с заданной пористостью и прочностью. Процесс отжига приводит (с достаточной эффективностью) к спеканию частиц металла с образованием механически прочного конечного материала.

В случае относительно хрупких материалов, например, интерметаллических соединений или сплавов на основе железа, вполне достаточно провести механический помол в шаровой или стержневой мельнице – цилиндрическом стальном контейнере, наполненном шариками или стержнями (как правило, сделанными из Al_2O_3 или ZrO_2).Когда мельница вращается, шарики или стержни при столкновении с частицами металла или руды разбивают их в тонкую пыль. Эта процедура очень распространена при получении порошкообразного железа за счет совместного измельчения руды и угля и последующего нагревания смеси. Тугоплавкие металлы выделяют, восстанавливая порошки их оксидов газообразным водородом.

Для порошковой металлургии важно осознавать, что на прочность материалов, образующихся при уплотнении, весьма существенно влияет насыпная плотность исходных порошков. Очевидно, плотность зависит как от размера, так и от пористости частиц микронного размера. Даже если частицы металла имеют одинаковый размер и строго сферическую форму, реальная плотность составляет 55 – 60% теоретической. Это значение можно повысить, добавляя наноразмерные частицы, заполняющие часть свободного

объема. При последующем высокотемпературном отжиге более крупные частицы будут расти за счет более мелких.

При совместном прессовании к порошкам можно добавлять смазочные материалы. Смазки добавляют для снижения трения между частичками порошка и поверхностью штамповочной матрицы. Для этого достаточно покрыть смазкой стенки матрицы, а не вводить ее в массу порошка.

Плотность объемного материала, получаемого после прессования, носит название первичной плотности. Целесообразно получать порошки с низкой плотность, поскольку тогда при уплотнении произойдет существенное изменение объема.

Прессование тонкой смеси металлов с образованием сплава носит название *холодной сварки*.

Спрессованные порошки имеют ту же чистоту, что и исходные компоненты. Весьма существенное влияние на свойства металлических материалов, полученных прессованием и отжигом, оказывает введение легирующих добавок.

Методы порошковой металлургии обладают рядом преимуществ.

1. Отсутствие машинной обработки и, следовательно, отходов.
2. Легкость сплавления металлов.
3. Термообработка *in situ* позволяет повысить износостойкость получаемых материалов.
4. Простота контроля пористости и плотности первичного и спеченного материала.
5. Возможность получения изделий любых, самых сложных форм, недоступных при использовании других технологий металлообработки.
6. Быстрый процесс затвердевания позволяет расширить пределы растворимости металлов друг в друге, что нередко приводит к новым соединениям.

Может показаться, что порошковая металлургия – почти идеальный процесс, не имеющий ограничений или опасностей, но в действительности это далеко не так. Большинство порошков металлов и некоторых других тонкоизмельченных твердых веществ **пирофорны**. Они способны самопроизвольно воспламеняться на воздухе при температуре ниже 55°С. В отличие от горения черного пороха, содержащего как топливо (С), так и окислитель (S, KNO_3), может показаться не совсем ясным, почему порошки металлов должны воспламеняться, если исходная смесь не содержит окислитель.

Реакционная способность при измельчении сильно возрастает по двум основным причинам. Во-первых, исключительно большая удельная поверхность порошков по сравнению с компактным металлом приводит к резкому ускорению процесса окисления, особенно в случае металлов, образующих прочные оксиды – алюминия, циркония, калия и т.п. Во-вторых, значительно возрастает трение между частицами микронного или наноразмерного диапазона. Иногда достаточно высыпать порошок на поверхность, чтобы искрение (по сути, окисление) было видно

невооруженным глазом. Поэтому несложно понять, что как измельчение, так и прессование, когда частицы контактируют друг с другом, таят в себе множество опасностей.

3.10. Примеры производства и применения современных металлических материалов

Технология высокоградиентной направленной кристаллизации литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой

Contract 95-3 Summary

- Thermal gradient >150K/cm has been observed
- The steady state gradient is about 50K/cm
- This gradient (and the resulting cooling rate) is about 2.5-5 times of the laboratory units in the US
- It is about 30 times that of the advanced PG technology available in the US

Технология ВГНК обеспечивает:

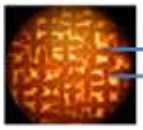
- Отливку лопаток ГТД с направленной и монокристаллической структурой из жаропрочных сплавов нового поколения.
- Повышение выхода годного по структуре до 95 % (при стоимости лопатки 10-50 тысяч USD).

Направленная кристаллизация G=40°C/см (GE, PW)

Выход годного по структуре – 60 %

Получение отливок с КГО [001] без учета азимутальной ориентации

Разориентация субзерен до 5°



λ=400 мкм

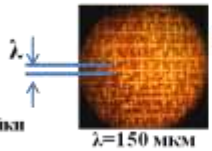
λ – размер дендритной ячейки

ВГНК G=200°C/см (ВИАМ)

Получение отливок с любой КГО [001] [011] [111] с учетом азимутальной ориентации

Выход годного по структуре – 95 %

Разориентация субзерен до 1,5°



λ=150 мкм

Монокристаллическая лопатка с транспирационным охлаждением

Технология ВИАМ, конструкция ЦИАМ и НПЦ Газотурбостроения «Салют»

По данным испытаний ЦИАМ: эффективность охлаждения θ:

$$\theta = \frac{T_{газа} - T_{металла}}{T_{газа} - T_{воздуха}}$$

С транспирационным $\theta = 0.8\text{-}0.85$

С традиционным конвективно-пленочным $\theta = 0.6\text{-}0.65$

ВИАМ обеспечивает: производство и поставку автоматизированных комплексов литья монокристаллических лопаток (УВНК-9А)

УВНК-9А

Всего с 1998 г. изготовлено 29 установок для литья лопаток и 9 установок для выплавки сплавов

5

Материалы нового поколения для перспективных двигателей

ОБЪЕДИНЕННАЯ ДВИГАТЕЛЕСТРОИТЕЛЬНАЯ КОРПОРАЦИЯ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИЯ

ЗА РУБЕЖОМ – ДВИГАТЕЛЬ LEAP-X (SAFRAN):
- УЛУЧШЕНИЕ ТОПЛИВНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ – НА 16%;
- СНИЖЕНИЕ УРОВНЯ:
  - ЭМИССИИ NO_x – НА 50–60%;
  - ШУМА – НА 10–15%.

В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ:
- СНИЖЕНИЕ УРОВНЯ ЭМИССИИ – НА 70–80%;
- УВЕЛИЧЕНИЕ НАГРУЖЕННОСТИ ТУРБИНЫ – НА 50%;
- СНИЖЕНИЕ МАССЫ – НА 20%.

ВЕСОВАЯ ДОЛЯ МАТЕРИАЛОВ В ГТД

ЛЕГКИЕ СПЛАВЫ (Al, Mg) – 4%
ПКМ – 6%
МКМ – 4%
ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ – 6%
Ti СПЛАВЫ – 30%
СТАЛИ – 18%
Ni СПЛАВЫ – 32%

Развитие двигателестроения обеспечит:
- сохранение и развитие оборонно-промышленного потенциала России;
- технико-экономическую и технологическую независимость и защиту от проникновения на российский рынок зарубежных двигателей.

Проводится специальная квалификация 20 новых и более 50 серийных материалов и полуфабрикатов, организовано производство необходимой номенклатуры продукции.

ПД-14 - 20 новых материалов ВИАМ, включая ПКМ, и более 50 доработанных серийных марок материалов

9

Современная промышленность начинает достаточно широко использовать новые конструкционные материалы – титановые сплавы, алюмокремниевые сплавы (силумины), титан-алюминиевые сплавы, жаростойкие накелевые сплавы. Эти материалы, обладая низкой плотностью, обладают высокими прочностными и вязкостными характеристиками. В то же время, высокая вязкость существенно затрудняет обработку этих материалов, что предъявляет повышенные требования к инструменту. Эти требования могут быть достигнуты за счет многофункциональных покрытий, полученных методом магнетронного распыления.

Новым и одним из наиболее перспективных методов является окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) разработка которого успешно ведется в **Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова** Российской академии наук. Суть подхода ОКТК заключается в предварительном формировании, из отдельных тонкостенных или волокнистых металлических фрагментов (толщина стенки или отдельно взятого волокна не более 1мм), исходных преформ и последующем их прямом окислении, с целью получения монолитного керамического изделия, сохраняющего исходную геометрию заготовок.

Возможность использования в качестве исходных преформ массивных металлических заготовок в рамках подхода ОКТК даёт возможность для получения широкого спектра изделий с разнообразными физико-химическими свойствами и фазовой композицией, которые будут зависеть от используемых материалов, реакционной среды и температурно-временного режима синтеза.

Таблица 3.4. Области применения некоторых металлов

Металл	Применение
Li	Батареи, стекла, составные части аэрокосмических систем
Na	Красители, пигменты, лампы, фотоэлектрические ячейки
K	Ядерные реакторы, дыхательное оборудование
Be	Рентгеновские трубки, навигационные системы
Mg	Части автомобилей, покрытия, фотогравировка
Ca	Кремни зажигалок, лампы, стабилизатор пластмасс
Sr	Стекла, керамики, краски, телевизионные трубки
Sc	Высокосветные лампы, ядерные реакторы
Y	Покрытия, конденсаторы, сверхпроводники, лазеры
Ti	Двигатели самолетов, хирургические имплантанты
Zr	Протезы, ядерные реакторы
V	Инструменты, керамики, батареи, магниты
Nb	Теплозащитные экраны, электромагниты, спутники
Ta	Турбины самолетов, сопла ракет
Cr	Коррозионно-устойчивые покрытия, инструменты
Mo	Смазки, нити ламп, интегральные схемы
W	Нити, покрытия, ракеты, инструменты, краски
Mn	Стали, краски, батареи
Fe	Автомобили, инструменты, конструкционные материалы
Ru	Покрытия, сверхпроводники, электроды
Os	Кардиостимуляторы, космические устройства
Co	Магниты, батареи, устройства записи
Rh	Катализаторы, покрытия, тигли
Ir	Высокотемпературные тигли, запальные свечи
Ni	Батареи, покрытия, монеты
Pd	Хирургические инструменты, ювелирные изделия
Pt	Катализаторы, ювелирные изделия, имплантанты
Cu	Электропроводка, трубы, монеты
Ag	Фотография, ювелирные изделия
Au	Интегральные схемы, теплозащитные экраны, ювелирные изделия, покрытия
Zn	Покрытия, трубы, ограждения автострад
Cd	Сплавы, батареи, ядерные реакторы
Al	Автомобильная промышленность, керамики, покрытия, электропроводка
Sn	Сплавы, покрытия, стекла
Pb	Высокотемпературные сосуды, звукопоглощающие материалы, трубы
Ce	Керамические конденсаторы, магниты
Eu	Экраны телевизоров, ядерные реакторы
Er	Лазеры, катализаторы

Глава 4.
Конструкционные материалы. Стекла, цемент, бетон, полимеры

Неправо о стекле те думают, Шувалов,
Которые стекло чтут ниже Минералов,
Приманчивым лучем блистающих в глаза:
Не меньше пользы в нем, не меньше в нем краса.

Михаил Ломоносов

По определению, стеклом называется не специфический материал, а общий **структурный тип** – аморфное твердое вещество, охлажденное до твердого состояния без кристаллизации. Начало использования стекла ученые относят к 3500 г. до н.э. еще со времен древнего Египта. Знаменитый римский писатель Плиний Старший в своем труде «Естественная история» в I веке изложил красивую легенду. Однажды древние финикийские купцы, остановившись на отдых на песчаном берегу реки, развели костер, оградив его вместо камней кусками селитры, которой они торговали. Наутро в остывшем костре они обнаружили слитки твердого, но хрупкого материала, неизвестного раньше. Это и было первое стекло. Так, со времен Плиния, считалось, что древняя Финикия, располагавшаяся в Восточном Средиземноморье, и была родиной стеклоделия во II – I тысячелетиях до н.э. Однако новые археологические исследования позволяют считать, что местом рождения стекла был Египет еще в IV тысячелетии.

Остатки самых ранних стекловаренных печей с фрагментами стеклянных предметов обнаружены в Египте на месте древней столицы Ахетатона. Открыв способность стекла окрашиваться в чистые яркие цвета за счет добавки различных металлов, египетские мастера уподобляли его драгоценным камням.

Стекловары времен Римской империи умели вводить коллоидные частицы золота в свои стеклянные изделия для улучшения их качества. Прекрасным примером является знаменитая «чаша Ликурга» (IV век н.э.) хранящаяся в Британском музее. Чаша имеет темный зеленоватый цвет при освещении отраженным светом, но при освещении изнутри бокал становится красным вследствие оптических эффектов частиц коллоидного золота, диспергированных в стекле, оптимальный размер которых для получения яркого рубинового цвета составляет 5 – 60 нм. Эта технология дожила до наших дней и была использована, в частности, для окраски кремлевских звезд «кассиевым пурпуром», представляющим собой наночастицы золота, «растворенные» в стекле (назван по имени гамбургского стекловара Андреаса Кассия, XVII век).

Источник их яркого цвета оставался тайной до середины XIX века, когда Фарадей в 1857 г. предположил, что этот замечательный цвет определяется металлическим золотом в коллоидной форме, но первым объяснение зависимости цвета стекла от вещества металлических включений и их

размера смог дать Густав Ми в "Анналах Физики" в 1908 году. Им было установлено, что несферические наночастицы золота и серебра адсорбируют и рассеивают свет различной длины в зависимости от размера и формы наночастиц.

Самые первые стекла, которые использовал человек, были природного происхождения. Например, обсидиан легко образует острые грани, что позволяло делать ножи, наконечники стрел и другие режущие инструменты.

4.1. Стеклообразное состояние

Все известные стекла характеризуются двумя основными свойствами.
Во-первых, стекла не обладают упорядоченным расположением атомов.
Во-вторых, что более важно, любое стекло характеризуется температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние.

Таким образом, стекло можно определить как **аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной периодической атомной структурой и характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние**. Любое вещество (неорганическое, органическое или металлическое, полученное любым способом), характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом.

В настоящее время признано, что, в сущности, *любое вещество* может образовывать стекло, будучи охлажденным настолько быстро, чтобы не оставалось времени для перестройки структуры в периодическую, необходимую для кристаллизации. Вопрос заключается не в том, какое именно вещество образует стекло, а в том, как быстро оно должно охлаждаться, чтобы была предотвращена кристаллизация.

Термин "кристаллизация" по сути относится к сочетанию двух процессов: *нуклеации (зародышеобразования) и роста кристаллов*. Центры кристаллизации могут быть как гомогенные, т.е. образующиеся самопроизвольно в расплаве, так и гетерогенные, т.е. возникающие на уже существующих поверхностях раздела.

Уточним еще раз, что переход в стеклообразное состояние происходит в **интервале** температур и не может быть охарактеризован какой-либо определенной температурой. Для удобства в*водится понятие температуры перехода в стеклообразное состояние* – T_g , которая полезна для указания *приблизительной температуры,* при которой переохлажденная жидкость переходит в твердое состояние.
Температуры стеклования различных стекол приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Температура стеклования

Материал	Тип межмолекулярного взаимодействия	T_g (°C)
SiO_2	Ковалентная связь	1430
Боросиликатное стекло	Ковалентная связь	550
$Pd_{0,4}Ni_{0,4}P_{0,2}$	Металлическая связь	580
BeF_2	Ионная связь	570
As_2S_3	Ковалентная связь	470
Полистирол	Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	370
Поливинилхлорид	Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	81
Полиэтилен	Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	-30

Стёкла являются неорганическими рентгеноаморфными термопластичными материалами, обладающими рядом специфических свойств. Свойства стекла, как и любого другого материала, можно разделить на группы, важнейшими из которых являются механические, термические, электрические, оптические и химические. В технологии стекла важную роль играют формовочные свойства расплавленной стекломассы и, в частности, вязкость, поверхностное натяжение, скорость затвердевания.

Обычно промышленные стёкла имеют плотность порядка $2{,}5 \cdot 10^3$ кг/м^3. Стёкла, содержащие значительное количество оксидов металлов с низкой молекулярной массой (B_2O_3, Li_2O) имеют пониженную плотность. Стёкла, содержащие оксиды тяжёлых металлов, свинца, висмута и др. имеют высокую плотность (до $8 \cdot 10^3$ кг/м^3).

Результаты современных исследований химических свойств стёкол и их структуры с помощью прямых методов анализа (электронная микроскопия, рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, релеевское рассеяние света) показывают, что многие стёкла, в тои числе и промышленные, нельзя считать вполне однородными системами.

Стеклообразное состояние присуще обширному классу неорганических веществ, - от отдельных элементов до сложных многокомпонентных систем. Стекло, как искусственный продукт, может включать в свой состав почти все элементы периодической системы.

Установлено, что способность элементов образовывать стекло связана со структурой их электронных оболочек.

Стеклообразующие свойства возникают в тех случаях, когда взаимодействующие атомы имеют во внешней электронной оболочке *p*-электроны. Наиболее благоприятным является наличие четырёх p-электронов (s^2p^4), что свойственно элементам 16 группы периодической системы O, S, Se, Te. Последние соединяются ковалентными связями лишь с двумя другими соседними атомами, образуя таким образом цепочки и более сложные сплетения. Элементы 16 группы образуют стёкла с элементами тринадцатой (B, Al, Ga, In, Te – оболочка s^2p), четырнадцатой (C, Si, Ge, Sn,

Pb – оболочка s^2p^2) и пятнадцатой (N, P, As, Sb, Bi – оболочка s^2p^3) групп периодической системы.

С точки зрения фундаментальной науки проблема структуры аморфных тел и стекол является одной из основных в материаловедении. Из всех состояний вещества своим геометрическим порядком в расположении атомов на достаточно больших расстояниях резко выделяется только кристаллическое состояние. Это позволило достичь крупных успехов в познании кристаллического состояния экспериментальными методами и создать удовлетворительные теоретические модели. Однако некристаллические материалы (а это огромное множество используемых в практике аморфных тел и стекол) не обладают такой упорядоченностью. В то же время хорошо известно, что все аморфные материалы с самыми различными типами ближнего порядка имеют ряд общих свойств, например правило 2/3 для соотношения между температурами стеклования и плавления.

Отсутствие дальнего порядка и периодичности не исключает существование структуры на том уровне, который определяет свойства вещества. Естественно, что прежние дискуссии о строении стекол были посвящены в основном силикатным стеклам, особенно стеклообразному оксиду кремния и щелочносиликатным стеклам.

Основой для новых подходов к теоретическому описанию аморфных тел и стекол может стать осознание того факта, что беспорядок в аморфных телах и стеклах не абсолютный – присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается.

Основной структурной единицей силикатных стекол служит образованный четырьмя анионами кислорода тетраэдр SiO_2. В стеклообразном состоянии соседние тетраэдры соединены атомами кислорода, расположенными в вершинах. В результате возникает неправильная трехмерная сетка – каркас (рис.4.1).

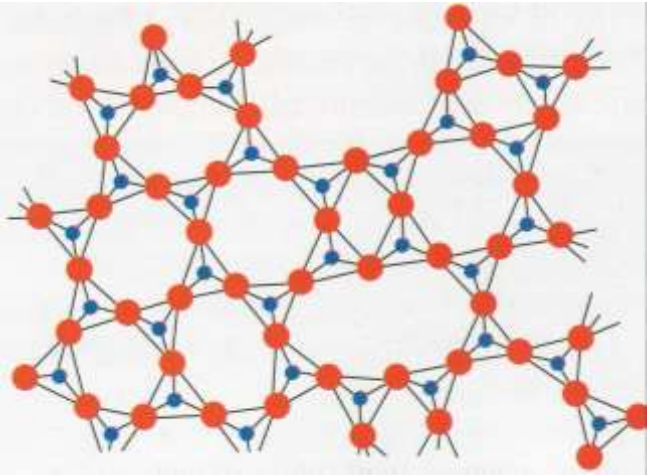


Рис.4.1. Нерегулярная трехмерная сетка стекла

Введение оксида – модификатора приводит к изменениям структуры. Большие ионы металлов (например кальция) не присоединяются к сетке, а удерживаются в междуузельях (рис.4.2).

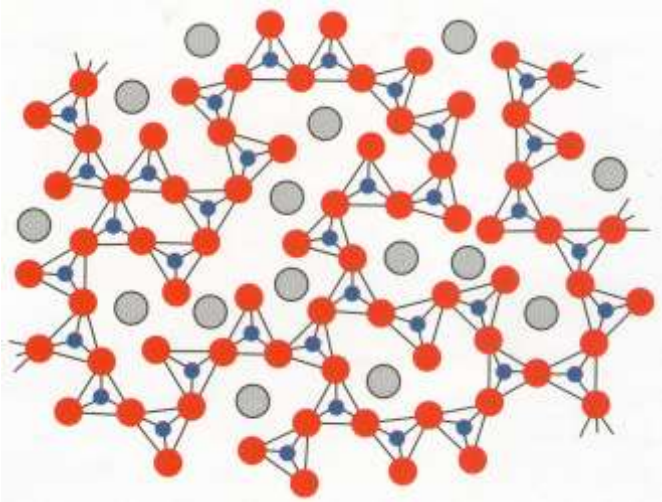


Рис.4.2. Сетка стекла с модификатором

Физические свойства и «геометрия структуры» аморфных материалов тесно связаны между собой. Беспорядок в аморфных телах является топологическим, а топологические дефекты невозможно ликвидировать малыми перемещениями атомов – для этого требуется глобальная перестройка структуры. Расстояние, на котором еще сохраняется упорядоченность, можно характеризовать *радиусом корреляции структуры* $\boldsymbol{R_c}$**.** По различным оценкам в аморфных и стеклообразных материалах величина R_c составляет примерно 1 нм.

4.2. Структура стекол

На первый взгляд, термин "структура стекла" может показаться некорректным. Как могут вещества, по определению не имеющие дальнего порядка и периодической структуры, обладать структурой, характерной для *конкретного состава.* В то же время известно, что свойства трех разных образцов стекла *одного* состава, полученных независимо в трех разных лабораториях и отожженных в одном режиме, в *разумных пределах будут одинаковыми*.

Отсутствие дальнего порядка и периодичности не исключает существование структуры на том уровне, который определяет свойства вещества.

Жидкость, образующаяся при варке шихты, в некоторых случаях самопроизвольно разделяется на две очень вязкие жидкости или фазы. Поскольку вначале эти жидкости представляют собой однородную смесь, их полное разделение на два слоя происходит очень медленно. Охлаждение расплава до температуры ниже температурного интервала перехода в стеклообразное состояние похоже на замораживание смеси масла с водой. Полученное стекло окажется *разделенным на фазы* (неоднородным).

Несмешиваемость жидкостей или разделение фаз – обычное явление в жидких системах, в том числе и в стеклообразующих расплавах.
Существует два механизма, по которым происходит фазовое разделение.
Первый механизм называется *"нуклеация и рост"*, при этом, многие из факторов, которые контролируют формирование кристаллов, влияют также на фазовое разделение.
Второй механизм называется "*спинодальный распад" (спинодальное расслоение).* Он заключается в постепенном изменении состава обеих фаз, до тех пор пока не будет достигнута граница несмешиваемости.

Механизмы нуклеации и роста и спинодального расслоения расслоения приводят к совершенно разной микроструктуре в образующемся стекле. Нуклеация и рост сходны с кристаллизацией, поэтому формирующаяся структура стекла имеет некоторые общие черты со структурой кристаллов. Рост происходит на отдельном изолированном зародыше, а область образования второй фазы четко определена. Поскольку вторая фаза представляет собой жидкость, а поверхностная энергия минимальна для сфер, вторая фаза представляет собой совокупность изолированных сферических частиц равновесного состава, равномерно распределенных в матрице другого равновесного состава. Такой тип микроструктуры называют *сферы в матрице*. В микроструктуре, возникающей при спинодальном распаде, каждая фаза представлена в виде длинных образований по всему объему структуры, распространенных во всех трех направлениях, т.е. она является *взаимосвязанной* (рис.4.3).

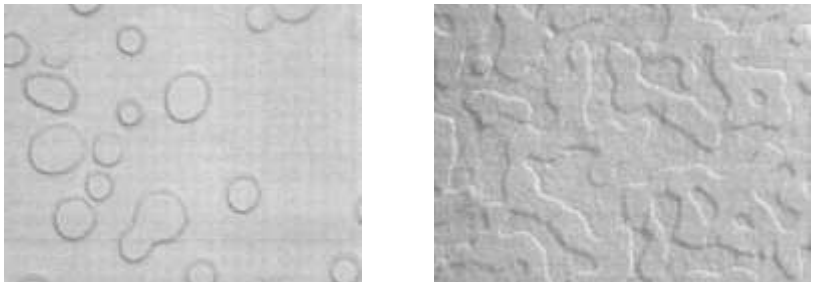


Рис. 4.3. Микрофотографии неоднородного стекла: с микроструктурой типа "сфера в матрице" (слева); с взаимосвязанной микроструктурой (справа)

Несмешиваемость жидкостей характерна для столь многих стеклообразующих расплавов, что фазовое разделение в стеклах следует считать нормой, а не исключением. Степень фазового разделения может меняться от субмикронного уровня, определяемого только с помощью электронного микроскопа, до макроскопического уровня, когда происходит разделение расплава на два слоя. Скорость массопереноса в расплавах определяется вязкостью, поэтому именно вязкость оказывает решающее влияние на кинетику фазового разделения.

Установлено, что способность элементов образовывать стекло связана со структурой их электронных оболочек.

Стеклообразующие свойства возникают в тех случаях, когда взаимодействующие атомы имеют во внешней электронной оболочке *p*-электроны. Наиболее благоприятным является наличие четырёх p-электронов (s^2p^4), что свойственно элементам 16 группы периодической системы O, S, Se, Te. Последние соединяются ковалентными связями лишь с двумя другими соседними атомами, образуя таким образом цепочки и более сложные сплетения. Элементы 16 группы образуют стёкла с элементами тринадцатой (B, Al, Ga, In, Te – оболочка s^2p), четырнадцатой (C, Si, Ge, Sn, Pb – оболочка s^2p^2) и пятнадцатой (N, P, As, Sb, Bi – оболочка s^2p^3) групп периодической системы.

Идентификация стекла осуществляется на основе родового названия таких компонентов. Например, если главным стеклообразователем служит оксид кремния SiO_2, то стекло называется силикатным. Если в дополнение к SiO_2 присутствует значительное количество B_2O_3, стекло называется боросиликатным.

Сам оксид кремния превосходно образует стекло, но его широкому применению для изготовления оконного стекла, бутылок и других изделий препятствует высокая температура плавления (более 2000°C).

Для производства силикатного стекла необходимо добавлять *плавни*, снижающие температуру варки до приемлемого значения, т.е. менее 1600°C. В качестве плавней чаще всего используют щелочные оксиды, особенно Na_2O (соду) и оксид свинца PbO. Оксид натрия входит в состав большинства промышленных стекол, включая и те, из которых изготавливают посуду и оконное стекло. Оксид калия K_2O также широко применяется в стеклах промышленных составов; оксид лития Li_2O используется в стеклокерамических материалах (ситаллах).

Большинство современных структурных моделей стекла, объединенных в так называемую *теорию неупорядоченной сетки*, основано на идеях Захариасена. Изначально его работа, уже ставшая классической, предназначалась не для обсуждения структурных моделей, а для объяснения склонности веществ к стеклообразованию, и как таковой термин "неупорядоченная сетка" не применялся. В результате широкого использования и дальнейшего развития идеи Захариасена превратились в *правила Захариасена* для стеклообразования, и в настоящее время применяются для обоснования структурных моделей стекла.

Правила Захариасена для стеклообразования в простых оксидах:

1) Каждый атом кислорода связан не более чем с двумя катионами.
2) Координационное число сеткообразующего катиона по кислороду мало.
3) Кислородные полиэдры связаны только вершинами, но не ребрами или гранями.

4) Для образования трехмерной сетки должны быть связаны по крайней мере три вершины каждого кислородного полиэдра.

4.3. Классификация стекол

Неорганические стёкла подразделяются на несколько типов: элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные и смешанные.

Элементарными называются стёкла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклоподобном состоянии можно получить серу, селен, мышьяк, фосфор, однако они пока не имеют широкого применения.

Оксидные стёкла имеют, безусловно, наибольшее распространение и практическое применение.

Из гологенидных стёкол наиболее важными являются фторбериллатные стёкла, основой которых является фтористый бериллий BeF_2. К наиболее ценным качествам фторбериллатных стёкол относится их высокая устойчивость к действию жёстких излучений и таких агрессивных сред как фтор и фтористый водород.

Халькогенидными называют стёкла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователями в таких системах следует считать серу, селен и теллур. В сочетании с ними в состав стёкол могут входить фосфор, кремний, германий, сурьма, висмут, олово, серебро, свинец, галлий, индий, таллий, цинк, кадмий, ртуть, медь, золото. Халькогенидные стёкла обладают электронной проводимостью, свойственной полупроводникам и обнаруживают внутренний фотоэффект.

Всё разнообразие составов известных **оксидных** стёкол, практически применяемых или имеющих перспективу применения, разделяется на определённые классы и группы. Наиболее целесообразной можно считать следующую классификацию и терминологию.

При определении класса учитывается природа стеклообразующего оксида, входящего в состав стекла в качестве главного компонента. Типичными стеклообразователями являются B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_3. Многие другие оксиды переходят в состояние стекла лишь в условиях скоростного охлаждения в малых пробах (As_2O_3, Sb_2O_3, TeO_2, V_2O_5), либо сами по себе практически не стеклуются (Al_2O_3, Ga_2O_3, Bi_2O_3, TiO_2, MoO_3), однако, в комбинациях с определёнными компонентами в двойных и более сложных системах их скрытные и зачаточные стеклообразующие свойства резко усиливаются и они могут служить основой для синтеза самостоятельных классов стёкол. Таким образом различаются классы силикатных, боратных, фосфотных. германатных, теллуритных, алюминатных и других стёкол.

Каждый из классов, в свою очередь, разделяется на группы в зависимости от природы сопутствующих оксидов, входящих в состав стекла. Большое распространение имеют стёкла, содержащие одновременно два или три стеклообразователя.

Наименование групп стёкол строится следующим образом. Название группы стёкол совпадает с названием класса в том случае, если в

рассматриваемых стёклах не содержится оксидов Me_2O_3, MeO_2, Me_2O_5, MeO_3, кроме одного стеклообразователя. Содержание этих оксидов в количествах, не превышающих 3% (по весу), также не учитывается терминологией. Во всех других случаях к обозначениям "силикатные", "боратные", "фосфатные" и другие стёкла, прибавляются обозначения "алюмо-", "боро-", "титано-" и т.п. соответственно природе учитываемого компонента. Если дополнительно учитываемых компонентов несколько, то они перечисляются в порядке возрастания их молярной концентрации в стекле. Согласно давно установившемуся в практике правилу, в конец термина всегда выносится название главного стеклообразующего оксида. Например, "бороалюмосиликатное стекло" означает, что главным стеклообразующим компонентом в нём является SiO_2.

Кинетическая модель стеклообразования показывает, что зависимость вязкости от температуры является основным фактором, определяющим вязкость стеклообразования в том или ином расплаве. Стекла образуются наиболее легко в двух случаях:

а) если температуре плавления кристаллической фазы соответствует очень большая вязкость расплава;

б) если вязкость очень быстро растет при снижении температуры.

При этом кристаллизации расплава препятствует кинетический барьер атомной перегруппировки, обусловленный высокой вязкостью.

Вязкость не только определяет возможность и легкость стеклообразования, она также важна при определении условий плавления. Кроме того, вязкость определяет верхнюю температурную границу эксплуатации любого стекла и условия, при которых может произойти девитрификация - расстеклование или спонтанная кристаллизация (рис.4.4).

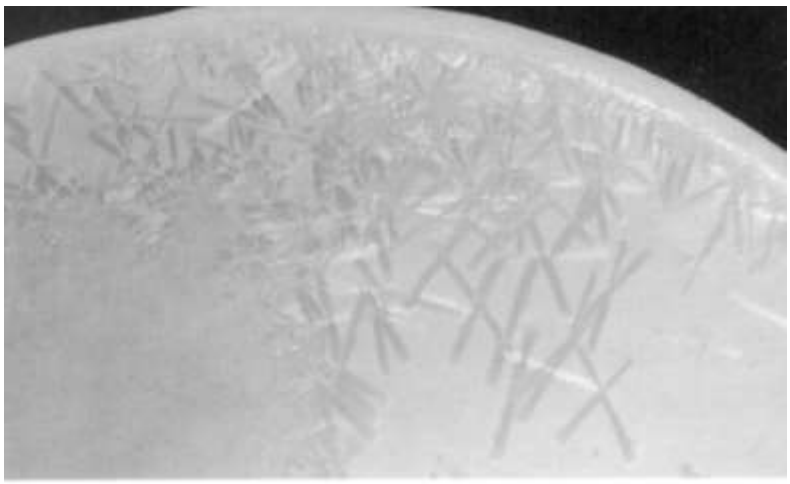


Рис.4.4. Спонтанная кристаллизация стекла

Самый важный компонент любой стекольной шихты – стеклообразователь. Обычно их также называют *сеткообразователями*, если стекло оксидное. Каждое стекло содержит один или более компонентов, образующих структуру стекла. Самый простой способ изготовления

обычного кварцевого стекла – плавление речного песка при температуре 1800 - 2000°С. В отличие от других стекол, образование которых требует быстрого охлаждения, кварц самостоятельно будет формировать стеклообразное вещество при низких скоростях охлаждения, что является следствием его сложной кристаллической структуры. По некоторым оценкам формирование натурального кварца занимает 100 000 лет!

4.4. Эмали и глазури

Эмаль – это стекло сложного состава, преимущественно легкоплавкое, которое в виде тонкого слоя наносится на металлические изделия, в результате чего поверхность защищается стеклом от окисления. Как и стекло, техника производства и нанесения эмалей возникла в Древнем Египте. Первым появилось эмалирование драгоценных металлов, в частности, эмаль наносилась на золотые украшения, а впоследствии эмалировались изделия из бронзы.

Началом *технического эмалирования* считается вторая половина XVIII века, когда в Германии стали покрывать бытовую посуду из чугуна, а затем из стали.

Состав эмалей (табл.4.2) подбирается с учетом функционального назначения эмалированного изделия.

Таблица 4.2. Составы эмалей, массовых процентов

Компонент	Однослойная эмаль для стали	Эмаль для бытовой посуды из алюминия	Ситалловое покрытие для нихрома
SiO_2	30,47	-	37,90
Na_2O	17,19	21,15	-
K_2O	7,08	5,50	4,80
Li_2O	8,36	2,00	7,30
MgO	-	-	2,00
CaO	0,55	-	9,10
ZnO	-	-	4,00
BaO	-	-	2,00
Al_2O_3	3,68	24,84	26,60
B_2O_3	13,81	11,25	-
TiO_2	16,61	2,50	6,30
P_2O_5	1,70	32,78	-
Fe_2O_3	0,20	-	-
CoO	0,50	-	-
NiO	0,10	-	-
MnO	0,10	-	-

Глазурь – тонкое стекловидное покрытие на поверхности керамических изделий, образующееся в результате нанесения и плавления на их поверхности легкоплавких соединений.

Появление глазури на керамических изделиях археологи относят к IV тысячелетию до н.э. в Египте и концу II тысячелетия в Месопотамии. В бронзовом веке для этого применялась технология, основанная на низкой температуре плавления щелочи, содержащейся в золе растений, которая смешивалась с измельченным кварцем. Для глазурованных изделий был характерен синий или зеленый цвет, который получался благодаря присутствию оксидов железа и меди. В I тысячелетии в Ассирии глазурование достигло высокого уровня, техника приготовления цветных глазурей фриттованием была записана на глиняных обожженных плитках библиотеки царя Ассирии в VII веке до н.э.

Хотя цвет глазури в какой-то степени зависит от цвета покрываемого керамического изделия, основными красителями в ней являются оксиды металлов. До XVII века самыми распространенными были кобальт для получения синего, медь – для зеленого (или красного при восстановительном обжиге), олово для белого, марганец – для красного, сурьма – для желтого и железо для красных и коричневых тонов.

Рис.4.5. Китайская керамика, покрытая кобальтовой глазурью

Эффект мягкого блеска декоративных изделий достигается отражением света от металлических частиц, добавленных в глазурь. Изделия, покрытые *люстром*, превосходная альтернатива золотым и серебряным предметам, при этом, они, безусловно, дешевле.

При умелом обращении с глазурью, соответствующей температурой и атмосферой обжига в печи можно добиться неожиданных эффектов. Например, переливчатые глазури *чун* из северного Китая обладают мерцающим эффектом за счет включения кварцевых зерен, полученных из золы рисовой соломы. При обжиге в кислородной среде глазури *чун* имеют кремовый оттенок, а при уменьшении в печи кислорода приобретают оттенки

синего – от лавандового до фиолетового. Корейские мастера в период правления династии Коре (918 - 1392) благодаря восстановительному обжигу в печи получили селадоновые зеленые изделия. Название изделий происходит от персонажа французского театра Месье Селадона, всегда одетого в зеленое. Добавление оксида олова в свинцовую или щелочную глазурь делает ее белой и матовой, таким образом, получается идеальная поверхность для росписи по глазури. Этот метод был известен еще в Вавилоне в VI веке до н.э., где в свинцовую глазурь добавляли сурьму, но за тысячи лет, истекшие с тех пор, секрет был практически утрачен.

Глазури классифицируют по различным признакам.

По составу глазури делятся на поливошпатные, циркониевые, стронциевые, борно-свинцовые и другие. Некоторые составы глазурей приведены в табл.4.3.

Таблица 4.3. Некоторые составы глазурей, масс. %

Компонент	Глазурь для твердого фарфора	Глазурь для майолики
SiO_2	74,01	36,80
Na_2O	1,09	1,32
K_2O	3,31	0,54
CaO	4,65	1,81
MgO	2,93	1,23
Al_2O_3	13,71	4,90
B_2O	-	11,90
TiO_2	0,10	0,26
Fe_2O_3	0,20	0,22
PbO	-	39,80

По температуре плавления различают глазури тугоплавкие с температурой разлива 1100°С и выше и легкоплавкие.

По способу приготовления глазури могут быть сырыми (нефриттованными) и предварительно сплавленными (фриттованными). Сырыми глазури используются в том случае, если в их составе нет компонентов, растворимых в воде. Сырые глазури, как правило, тугоплавки, применяются для покрытия фарфора и полуфарфора.

По просвечиваемости глазури бывают прозрачные и глухие. Глушение глазури базируется на явлениях кристаллизации при введении ряда добавок (ZrO_2, TiO_2, SnO_2) и ликвации в стекловидной фазе. Прозрачные и глухие глазури могут окрашиваться в различные цвета путем введения красящих оксидов или солей, растворимых в расплаве (рис.4.6, 4.7).

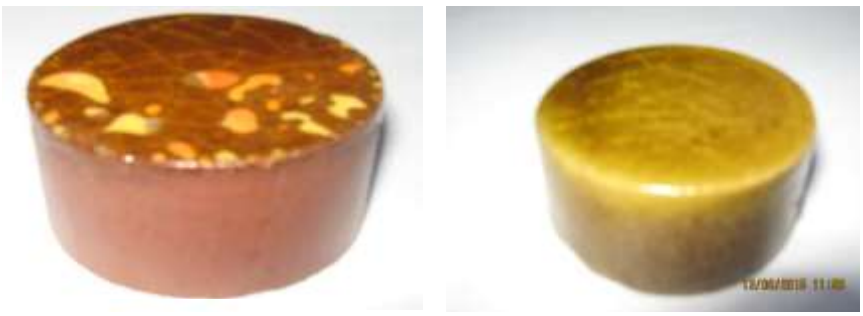


Рис.4.6. Широкая цветовая гамма глазурей

Рис.4.7. Фото глазури до обжига (слева) и после обжига (справа)

Методы нанесения глазури определяются видом изделия, состоянием черепка (высушенный, обожженный, обожженный дважды) и характером производства. Керамические изделия могут подвергаться однократному обжигу, когда глазурь наносится на высушенный сырец. Как правило, водопоглощение перед глазурованием у фарфоровых изделий составляет 16 – 19 %, у фаянсовых изделий соответственно 9 – 16 %. Наряду с однократным обжигом в промышленности используется двукратный обжиг, когда глазурь наносится на уже обожженное изделие, а после нанесения глазури подвергается обжигу при более низкой температуре. Керамическая промышленность Италии выпускает изделия и с трехкратным обжигом, когда на повторно обожженное изделие наносится слой другой глазури, после чего изделие вновь обжигается. В этом случае достигается своеобразный объемный эффект восприятия рисунка.

При нанесении глазури на черепок, естественно, возникает вопрос о том, насколько прочно соединение глазури и черепка. Правильно подобранная и соответствующим образом нанесенная глазурь достаточно глубоко проникает в черепок (4.8, слева), что обеспечивает ее долговечность. В других случаях на границе черепка и глазури может сформироваться промежуточный слой (4.8 справа), что со временем приводит к отслоению глазури. Последнее часто происходит, если в керамическом сырье отмечается повышенное содержание карбонатов.

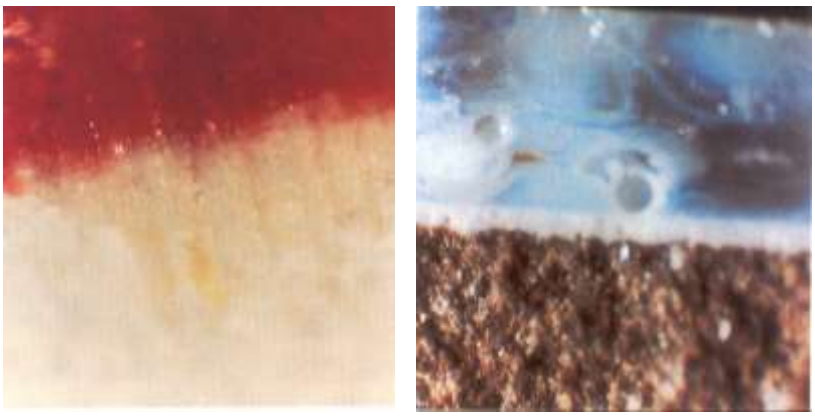


Рис.4.8. Глазурь глубоко проникает в черепок (слева), резкая граница глазури и черепка (справа)

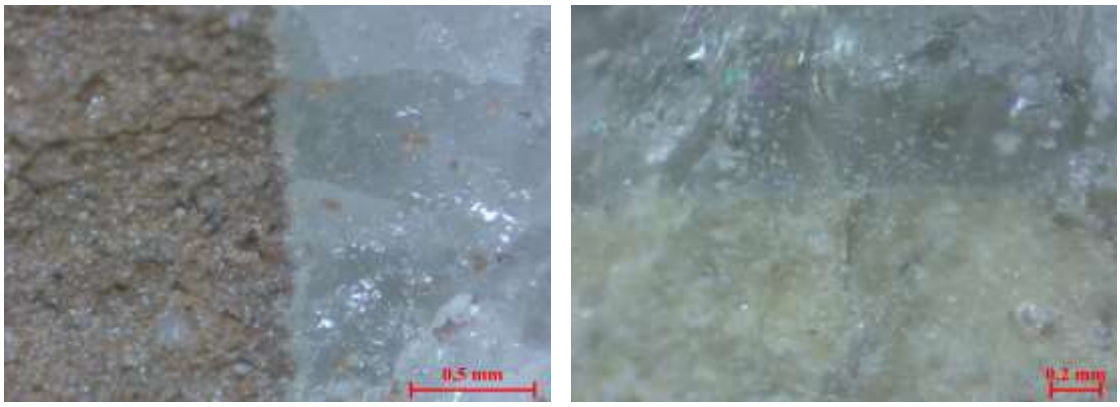


Рис.4.9. Граница глазури и керамического черепка

Границу глазури и черепка удобно исследовать методом электронной микроскопии (рис. 4.10 – 4.14).

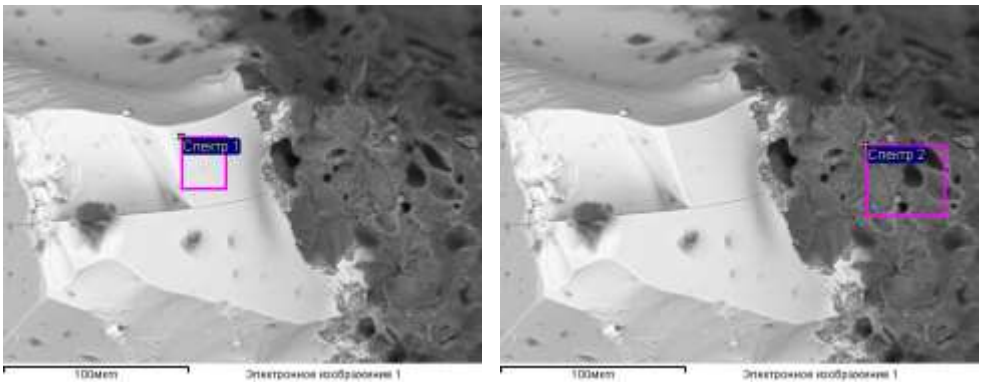


Рис.4.10. РЭМ изображение границы раздела свинцовой глазури и черепка. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 67, Na – 1, Mg – 1, Al – 3, Si – 19, K – 1, Ca – 1, Fe – 1, Pb – 7%
«Спектр 2»: O – 67, Na – 1, Mg – 1, Al – 7, Si – 19, K – 2, Ca – 1, Fe – 1%

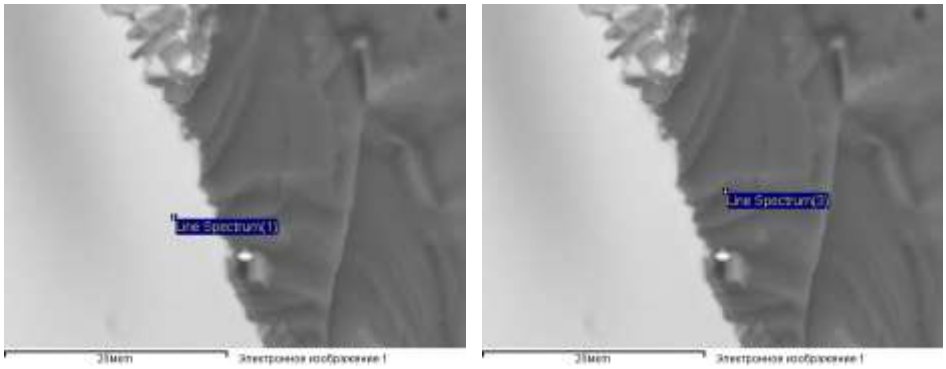


Рис.4.11. РЭМ изображение границы раздела свинцовой глазури и черепка. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Линейный спектр 1»: O – 66, Na – 1, Mg – 1, Al – 3, Si – 20, K – 1, Ca – 1, Fe – 1, Pb – 6%
«Линейный спектр 3»: O – 69, Na – 1, Al – 6, Si – 20, K – 4%

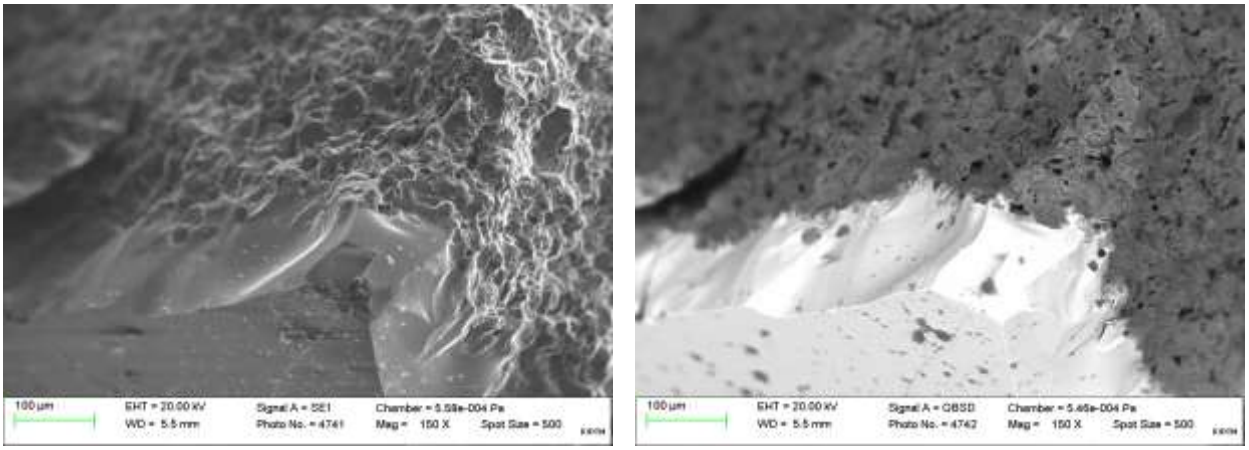


Рис.4.12. РЭМ изображение границы раздела свинцовой глазури и черепка

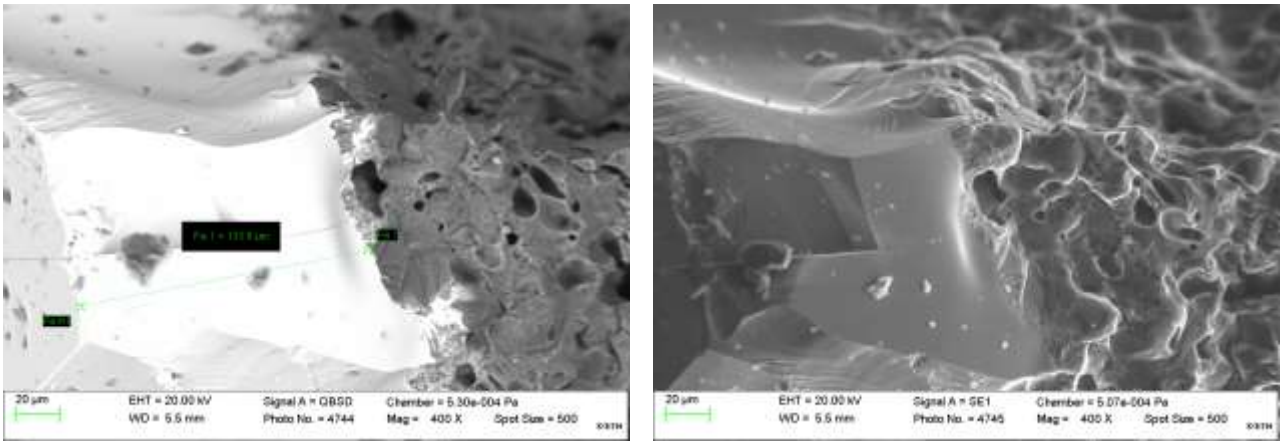


Рис.4.13. РЭМ изображение границы раздела свинцовой глазури и черепка

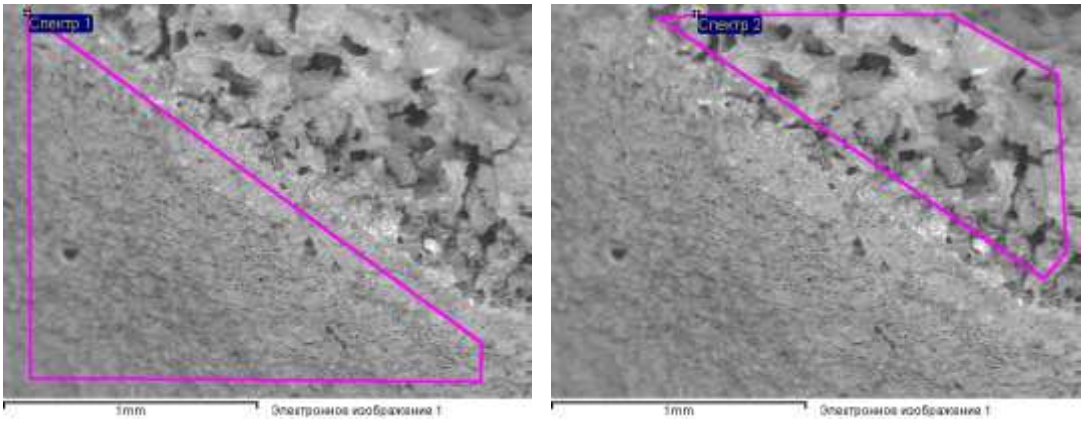


Рис.4.14. РЭМ изображение границы раздела медной глазури и черепка. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 67, Mg – 1, Al – 5, Si – 22, K – 1, Ca – 2, Fe – 3, Cu– 2%
«Спектр 2»: O – 66, Al – 3, Si – 21, Ca – 5, Cu– 5 %

В зависимости от элементного состава отдельные фрагменты глазури могут кристаллизоваться (рис.4.15).

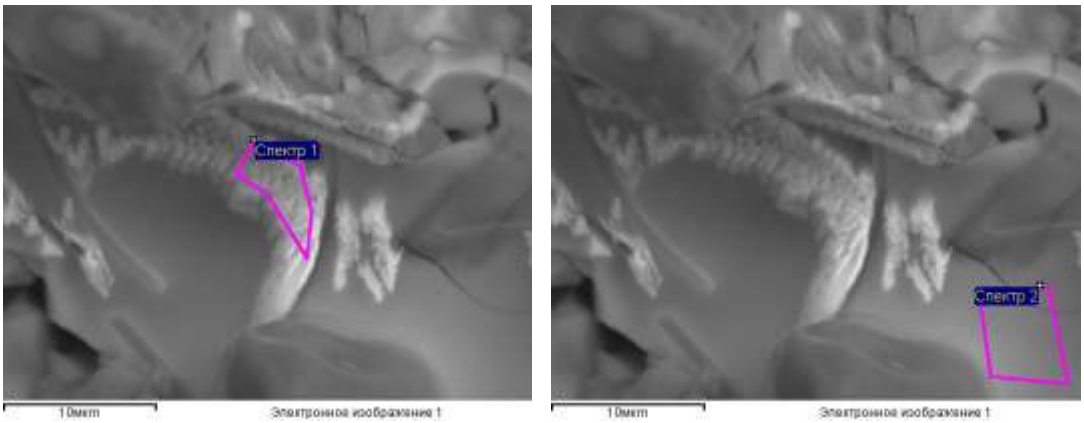


Рис.4.15. РЭМ изображение медной глазури. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 45, Al – 1, Si – 10, K – 1, Ca – 1, Cu– 42%
«Спектр 2»: O – 46, Al – 3, Si – 21, Ca – 13, Cu– 16 %

4.5. Характеристики стекол

Плавленый кварц термически стабилен до 1665°C, коэффициент линейного расширения кварца – $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ см/см· К. Для сравнения, температура размягчения и коэффициент линейного расширения оконного стекла составляют соответственно 500°C и $9{,}0 \cdot 10^{-6}$ см/см · К.

Хотя механические свойства кварца являются востребованными в высокотемпературных приложениях, этому стеклу сложно придать требуемую форму традиционным выдуванием. Кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолетового излучения (λ = 190 – 300 нм), что говорит о том, что

диапазон расстояний в его разупорядоченной структуре меньше, чем в стеклах, которые содержат добавки.

Благодаря развитию технологии стекла появилась возможность получать различные типы стекол при комбинации оксидов. Для снижения температуры плавления SiO_2 в песок добавляют около 18% карбоната натрия (соды, Na_2CO_3). Ионы Na^+ губительны для готового стекла, так как они легко сольватизируются водой, что приводит к коррозии. Для предотвращения сольватизации часть ионов Na^+ замещают на Ca^{2+}, для чего добавляют 10% известняка. При нагревании этой смси до температуры плавления (1000°С) формируется смесь силикатов кальция ($CaSiCO_3$) и натрия (Na_2SiO_3). При охлаждении образуется стекло, называемое оптическим или *натриево-кальциево-силикатным* стеклом. Этот тип стекол составляет 90% всех стекол, используемых в мире.

Есть много других способов получения стекол с заданными свойствами. Например, европейцы первыми открыли, что K_2O, получаемый из пепла растений, можно комбинировать с известью и кварцем для получения стекла, из которого позже изготавливали окна из цветного стекла. Другой популярный заменитель извести и соды – оксид бора (B_2O_3), используемый для получения боросиликатного стекла. По физическим свойствам это стекло близко к кварцевому, коэффициент его температурного расширения составляет $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ см/см ·К, однако температура его размягчения – всего лишь 700° С. Боросиликатное стекло продается в магазинах под маркой кухонного и лабораторного оборудования Pyrex™.

Твердость оксидных стекол по шкале Мооса составляет 5 – 7 единиц, нитридных стекол – существенно выше. Боратные, германатные и фосфатные стекла обычно мягче силикатных.

Сопротивление стекол разрыву обычно намного меньше их теоретической прочности, что объясняется поверхностными трещинами, которые значительно ослабляют стекло. Эту проблему подробно изучил Гриффитс, который установил, что реальная прочность зависит от твердости стекла, которая определяет сопротивление образованию трещины, т.е. сопротивление царапанию.

Каким образом в стекле появляются критические трещины или трещины Гриффитса? Очевидно, что причиной этого может быть контакт стекла с любым более твердым веществом, Таким образом, истирание под действием твердых веществ уменьшает прочность стекла. Воздействие на образец стекла такого же стекла или металлического предмета, использующегося при ручной обработке стекла, достаточно для возникновения трещин. Химическая обработка также может быть причиной растрескивания. Прикосновение к стеклу способствует образованию трещин за счет действия NaCl, попадающего на стекло с кожи. Растрескивания вызывают термические напряжения. Возникающие в результате быстрого охлаждения стекла. Длительное нагревание стекол также снижает их прочность из-за образования на поверхности некоторого количества кристаллов или внедрения мельчайших частичек пыли в поверхность стекла.

Задача защиты поверхности стекла от растрескивания – задача весьма не простая. Свежая поверхность только что полученного стекла обладает очень большим коэффициентом трения при соприкосновении с другими материалами. Вероятность образования трещин может быть уменьшена, если на свежую поверхность стекла нанести смазку.

Трещины могут быть устранены путем удаления внешнего поверхностного слоя при химическом травлении или механическом полировании. Травление затупляет вершину трещины и уменьшает ее длину. Огненное полирование устраняет трещины за счет вязкого течения в поверхностном слое.

Упрочнение стекла. Прочность стекол может быть повышена двумя способами. Прежде всего, путем предотвращения образования трещин и устранения тех, которые уже образовались. Устранение трещин эффективно только в течение короткого времени, так как быстро образуются новые трещины; кроме того, использование покрытий для предотвращения образования трещин имеет ограниченное применение. Таким образом, согласившись с присутствием трещин, следует приложить усилия для предотвращения их роста. Поскольку разрушение стекла происходит под действием растягивающего напряжения, то на концах трещины ему будет препятствовать напряжение сжатия поверхностного слоя.

Сжатие поверхностного слоя может быть получено в результате ионного обмена, *термической закалки* или применения сжимающего покрытия. Термическая закалка заключается в создании сжатого слоя вследствие быстрого охлаждения стекла, начиная с верхней границы перехода в стеклообразное состояние или несколько выше. Внутренние слои стекла охлаждаются медленнее, поэтому неравновесная плотность их выше. Поскольку внутренние слои и поверхность связаны между собой, для компенсации различий в их равновесной плотности должно возникнуть упругое напряжение.

Термическая закалка для тонкостенных сосудов и стекловолокна нецелесообразна, так как существует лишь небольшое отличие в скорости охлаждения. То же относится и к стеклам с низким коэффициентом термического расширения (КТР) – кварцевому стеклу и многим промышленным боросиликатным стеклам, для которых изменение объема в зависимости от изменения температуры мало.

Сжатие поверхностного слоя возникает тогда, когда удается создать тонкий слой вещества, где КТР меньше по сравнению с КТР стекла в целом.

Кристаллизация поверхностного слоя путем замены натрия на литий – еще один способ упрочнения стекла. При охлаждении произойдет сжатие закристаллизованной области и растяжение остальной массы стекла.

Многие другие методы упрочнения основываются на создании композитов с использованием волокон, штапеля или путем кристаллизации. На упрочнение может влиять фазовое разделение, изменяющее механизм распространения разрушения. Кроме того, необходимая прочность может быть достигнута, если в стекле образуется небольшое количество кристаллов оксида циркония.

Усталость стекла. Со временем под действием окружающей среды прочность стекла снижается. Это явление, известное как *статическая усталость*, возникает при постоянной нагрузке. Более значительные разрушения возникают, когда нагрузка растет со временем. Причем чем быстрее она растет, тем сильнее разрушения. Поскольку это явление наблюдается под действием меняющейся нагрузки, оно называется *динамической усталостью*.

Усталость силикатных стекол обычно связывают с протеканием реакций, *повышающих напряжение*, а именно взаимодействием воды с силикатной сеткой на концах трещин:

$$Si - O - Si + H_2O \rightarrow 2SiOH \qquad (4.1)$$

Увеличение влажности увеличивает усталость стекла за счет повышения концентрации реагента (воды).

Существуют различные модели объяснения усталости стекол. Согласно одной из них, называемой моделью *химического расклинивания*, реагирующие молекулы на самом деле не достигают вершин трещин. Движение молекул, проникающих в трещину, происходит за счет капиллярных сил. Расклинивающее действие этих молекул увеличивает напряжение в вершинах трещин до такого уровня, что происходит разрыв связей Si – o – Si.

Известно, что стекло наиболее безопасная и экологически чистая тара для хранения пищевых продуктов. Среди силикатных стекол наиболее химически устойчивые высококремнеземистые составы стекол. Свинцовосодержащие стекла, в том числе хрусталь, менее химически устойчивы даже по сравнению с листовым или тарным стеклом.

Уникальной способностью стекол является *способность пропускать световое излучение.* Стоит объяснить, почему такой неупорядоченный материал, как стекло, чаще всего прозрачен. Известно, что монокристалл прозрачен, если расстояние между узлами решетки меньше длины волны видимого света. Таким образом, прозрачными будут и стекла когда расстояние, покрываемое беспорядком (d) меньше длины волны ($d < \lambda$). Однако стекло, содержащее дефекты и/или включения металлов или частиц большего размера, становится менее прозрачным. Для листового стекла толщиной в 1см интенсивность излучения, пропущенная стеклом, составляет 88 – 90% от интенсивности падающего в зависимости от содержания примесей. В общем виде, интенсивность света $I_{прон}$, прошедшего через образец стекла, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, экспоненциально зависит от коэффициента поглощения (k), концентрации красящих примесей (c) и толщины образца (l):

$$I_{прон} = I_0 \exp(-kcl) \qquad (4.2)$$

Листовое стекло пропускает всю видимую область спектра, его светопропускание снижается УФ-области вследствие наличия примесей Fe(III), а в ИК-области вследствие наличия примесей Fe(II).

Цвет, которым обладает стекло, вызывается легирующими примесями, которые добавляются в процессе его производства (табл.4.4).

Таблица 4.4. Цвет стекла в зависимости от добавок

Добавка	Цвет	Добавка	Цвет
Co_2O_3	Синий	SnO_2	Белый
Fe_2O_3	Желто-зеленый	Sb_2O_3, As_2O_3	Белый
FeO	Сине-зеленый	TiO_2	Желто-коричневый
Коллоидный Se	Красный	UO_2	Флуоресцентный желтый
Коллоидный Au	Красный	$AgNO_3$	Оранжево-красный
Коллоидный Cu	Красный	PbO/Sb_2O_3	Желтый (матовый)
CuO	Бирюзовый	$K_2Cr_2O_7$	Темно-зеленый
NiO	Синий/фиолетовый/черный	Mn_2O_7	Пурпурный

4.6. Новые виды стекол

Ситаллы – это поликристаллические материалы, получаемые из стекла путем направленной кристаллизации. Они характеризуются тонкозернистым строением и повышенными, по сравнению со стеклом, физическими и химическими свойствами.

Ситаллы по своей поликристалличности и некоторым свойствам сходны с керамикой, но отличаются от нее практически полным отсутствием пористости, так как ситаллы получают из расплава.

Одна из главных особенностей ситаллов – их тонкозернистость, размеры составляющих их кристаллов 1 – 3 мкм и менее. Между кристаллами имеются прослойки остаточной стекловидной фазы, количество которой может колебаться от 5 до 70 процентов.

Самопроизвольный переход стекла в кристаллическое состояние с точки зрения термодинамики вполне закономерный процесс, так как стеклообразное состояние является нестабильным. Еще в начале XX века были попытки получить новый материал на основе закристаллизованных стекол, которые в отличие от обычного стекла являются многофазными. Началом получение стеклокристаллических материалов принято считать 1955 год, когда румынскими учеными был получен стеклокристаллический материал, который стали называть «румынский фарфор». Новый материал в 2 раза превышал прочность исходного стекла, из него производили посуду, облицовочные плитки, электроизоляционные изделия.

В 1957 году американская фирма «Coming glassworks» получила новый материал «пирокерам», его разработчиком был П. Стуки, который с 1947

года работал по свето- и фоточувствительным стеклам. Составы таких стекол находятся в системе Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 и содержат незначительные количества меди, серебра или золота, которые могут выпасть в виде мельчайших кристалликов в ходе термообработки стекол. Фотографическое изображение в стекле создается путем избирательного облучения через негатив. По этой технологии и сегодня получают изображения на стеклах. П. Стуки нагрел фоточувствительное стекло до температуры, превышающей обычную температуру термообработки, стекло при этом не плавилось, а превращалось в непрозрачный поликристаллический материал, по своей прочности намного превосходящий исходное стекло.

Наличие множества центров кристаллизации, их равномерное распределение по всему объему обеспечивало равномерный рост кристаллов и создание каркаса, сохраняющего жесткость изделий при повышенных температурах в процессе последующей кристаллизации.

Новые стеклокристаллические материалы получили в разных странах различные наименования:

- ситаллы, фотоситаллы в России,
- пирокерам, фотокерам в США,
- витрокерам, керакс, робакс, церадур, дюран в Германии,
- кристон в Чехии.

К настоящему времени разработаны сотни составов ситаллов, при классификации их *по химическому составу* выделяют следующие стеклообразующие системы:

- $Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2$
- $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$
- $CaO – FeO – SiO_2$
- $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$
- $MgO – CaO – SiO_2$
- $CaO – SiO_2 – P_2O_5$.

При классификации по типу основной кристаллической фазы выделяют эвкриптовые, сподуменовые, кордиеритовые, волластонитовые, анортитовые, пироксеновые, геденбергитовые и апатитовые ситаллы.

Ситалловая шихта в отличие от стекольной содержит дополнительные компоненты – катализаторы кристаллизации, которые разделяются на следующие группы:

- металлические,
- оксидные,
- комбинированные.

Металлы обычно кристаллизуются очень быстро, но идея получения «замороженного» металла в виде стеклообразной массы увлекала многих исследователей, и в 1957 г. Сол Дьюес из Калифорнийского технологического института сумел быстро заморозить каплю расплава из смеси золота и кремния на пластинке из меди, предварительно охлажденной жидким азотом. Полученное в результате вещество нового типа получило название **металлического стекла.** Благодаря достижению скорости охлаждения 10^5 – 10^7 *К/с* удалось перевести некоторые металлические

расплавы в аморфное состояние, т.е. получить металлические стекла, обладающими уникальными свойствами.

В настоящее время металлические стекла выпускают в промышленных масштабах. За некоторыми исключениями, эти стекла получают только в виде тонких лент или пленок, поскольку для предотвращения кристаллизации необходимо очень быстрое охлаждение. Примерами таких стекол могут служить композиции $Pd_{80}Si_{20}$ и $Ni_{80}P_{20}$. Наиболее распространенный промышленный метод их получения состоит в распылении капель расплавленного металла на вращающийся и непрерывно охлаждаемый барабан, в результате чего металлическое стекло образуется в виде ленты необходимого размера. Скорость формирования таких лент достаточно велика, около 27 метров в секунду.

Структурные модели металлических стекол включают элементы теории неупорядоченной сетки, кристаллитной гипотезы строения стекла и теории плотной неупорядоченной упаковки сферических частиц.

Две уникальные особенности этих интересных материалов обеспечивают неослабевающий интерес к ним в различных отраслях промышленности.

Как известно, деформации в твердых кристаллических телах связаны с дислокациями. В то же время, характерной особенностью металлических стекол является полное отсутствие порядка, в результате чего в них вообще не могут существовать дислокации. Поэтому эти материалы отличаются исключительной прочностью, что позволяет их применять, в частности, при изготовлении головок клюшек для гольфа.

Отсутствие границ между кристаллическими зернами приводит к возникновению магнитной переориентации в металлических стеклах при совсем небольших затратах энергии. Неудивительно, что важной отраслью промышленного применения металлических стекол стало производство магнитных сердечников для мощных трансформаторов и других электромагнитных устройств.

Оптоволокно представляет собой очень длинные одномерные цилиндрические структуры, которые позволяют проводить свет из одного конца в другой. Волокно состоит из ядра, окруженного оболочкой.

Нами были проведены исследования Елабужского завода стекловолокна (рис.4.16 – 4.19).

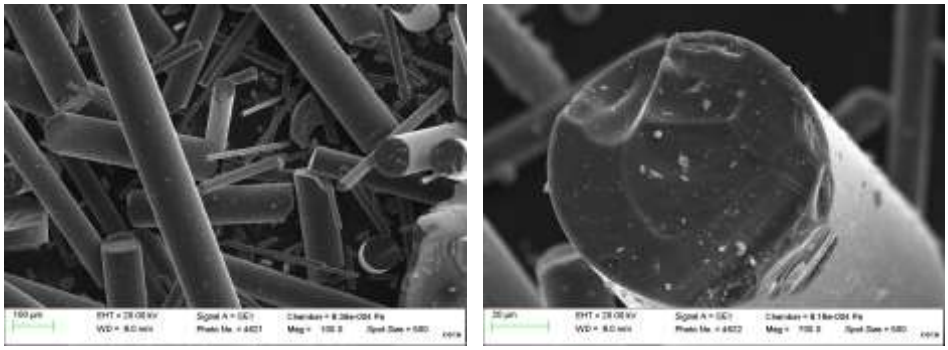


Рис. 4.16. РЭМ изображение ядра стекловолокна

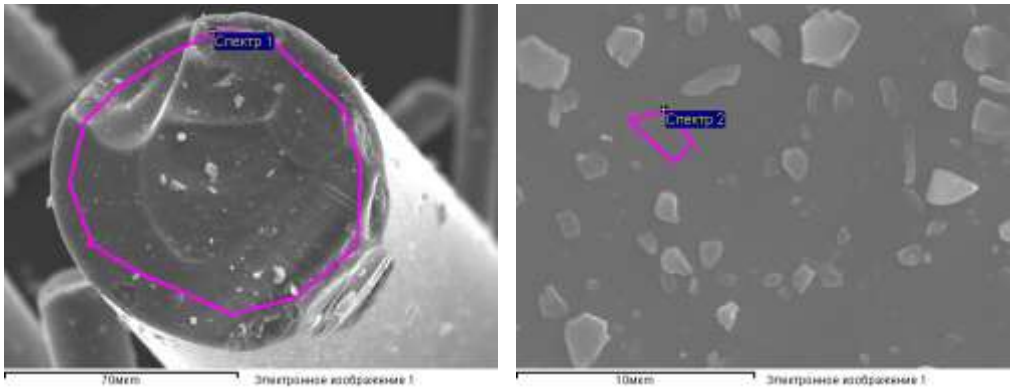


Рис. 4.17. РЭМ изображение ядра стекловолокна. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 65, Al – 6, Si – 24, Ca – 6%,
«Спектр 2»: O – 54, Al – 6, Si – 24, Ca – 16%,

При температуре 800°С ядра стекловолокна начинают терять форму (рис.4.18), а при температуре 870°С они уже сливаются в монолит (рис.4.19).

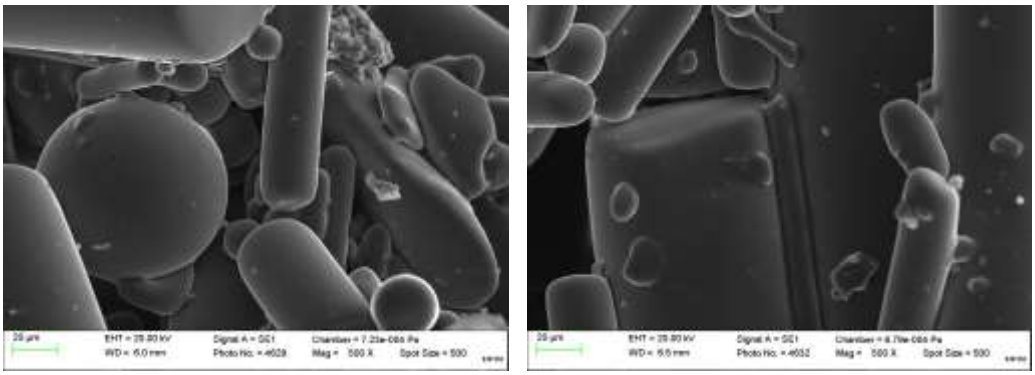


Рис. 4.18. РЭМ изображение ядра стекловолокна после обжига при 800°С

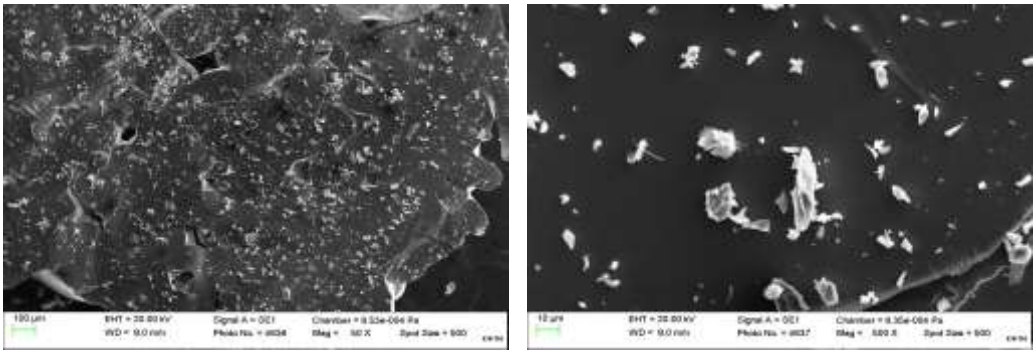


Рис. 4.19. РЭМ изображение ядра стекловолокна после обжига при 870°С

Согласно международному стандарту *CCITT (International Telegraph and Telephone Consultative Committee)* внешний диаметр обкладки составляет около 125 мкм, ядра 8 – 50 мкм. В ряде случаев кварцевое ядро легируют

другими оксидами, например, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, что увеличивает коэффициент преломления по сравнению с оболочкой.

Оптоволокна можно разделить на одномодовые и многомодовые, что соответствует одновременной передаче одного или нескольких лучей света одновременно. Многомодовые волокна используются для передачи света на короткие расстояния (например, в локальных сетях), одномодовые волокна используются для передачи с высокой скоростью на большие расстояния кабельного телевидения, например, три получасовых телевизионных сериала можно передать за 1 секунду.

Отметим, что еще в 1920 г. было установлен эффект увеличения прочности на разрыв волокон стекла при их утончении. Так, для стеклянных волокон диаметром 2,5 мкм предел прочности на разрыв составляет 3500 МПа, в то время для обычного стекла он не превышает 100 МПа.

Многие стекломатериалы, особенно разработанные во второй половине 20 века, являются по существу нанокомпозитами, так как содержат наноразмерную составляющую. Есть сведения, что рубиново-красные стёкла, содержащие наночастицы золота, уже получали в Древнем Египте. Древнеримские стекловары делали стекло, содержащие наночастицы различных металлов. Огромное многообразие прекрасных витражей из цветных стёкол в средневековых храмах объясняется присутствием наночастиц в стёклах.

В наши дни для придания широкой цветовой гаммы стёклам в них включают также наночастицы меди, серебра, платины, висмута и других металлов. В зависимости от размера наночастиц, например золота, стёкла приобретают различные спектральные характеристики.

Различные цвета можно получить и при окраске стекла частицами серебра, регулируя этот процесс количеством вводимого красителя, их размерами и режимами варки. Так, при размерах наночастиц серебра до 25 нм стекло имеет синий цвет, при размерах 25 – 55 нм зелёный, а при размерах 70 – 80 нм – коричневый.

Перспективы использования стекломатериалов с наносоставляющей обусловлены рядом обстоятельств.

Известно, что образование нанообъектов, их длительность жизни зависят от среды. Ведь сколько бы не проводили помол материала, его дисперсность уменьшается только до определённого предела, дальше начинается обратный процесс – агрегация, так как наночастицы метастабильны и очень активны. Принимая во внимание, что расплав стекломассы – высоковязкая среда, препятствующая агрегации образовавшихся в ней наноструктур, можно говорить об их относительной стабильности.

Во-вторых, составы стёкол чрезвычайно разнообразны, практически нет такого элемента таблицы Д.И.Менделеева, в том числе газообразных, галоидов и редкоземельных, которые не использовались бы в составе стекла и не обеспечивали заданных свойств. Это определяет широкое поле деятельности, так как наночастицы формируют не только свойства наноматериала, но и особенности включающих их матрицы.

В-третьих, стекло во всём диапазоне температурно-временного интервала от расплава до твёрдого состояния очень чувствительно к внешним воздействиям на уровне "нано", особенно к различным излучениям.

Развитие нанотехнологии заставляет по-новому подходить к технологии даже известных материалов. Сегодня уже с элементами нанотехнологии разработаны нелинейно-оптические нанокомпозиты на основе оксидных стёкол, стекловолокно, армированное наноструктурами, и другие стекломатериалы. Получают широкое распространение огнезащитные стекла (рис.4.20).

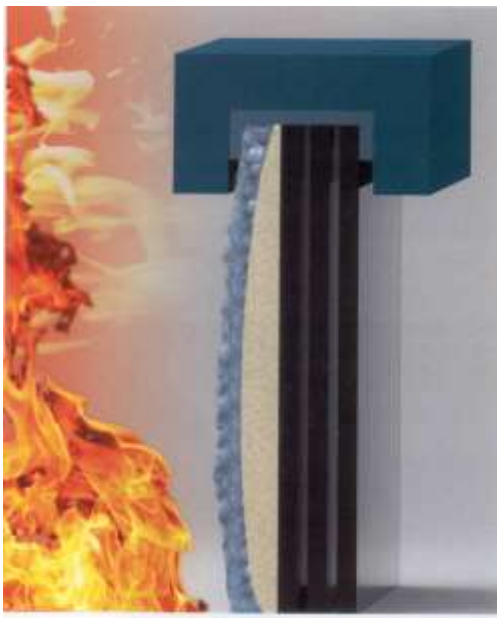


Рис.4.20. Огнезащитное стекло

4.7. Цемент и бетон

4.7.1. Известковые вяжущие

Строительная воздушная известь (оксид кальция CaO) является продуктом обжига и происходящей при этом диссоциации известняка при температуре 1000 – 1200 градусов. На предприятиях температура обжига устанавливается в зависимости от плотности известняка, наличия примесей, типа печи и ряда других факторов. При обжиге более плотных известняков удаление из обжигаемых кусков углекислоты затруднено и требует более высокой температуры. Наличие глинистых и магнезиальных примесей в известняках способствует при обжиге выделению углекислого газа и снижению температуры обжига.

Вредное действие пережога при надлежащей тонкости помола уменьшается. Однако даже очень тонкий помол не может полностью устранить влияние пережога.

Большое значение при производстве воздушной извести имеет структура используемого сырья. Мраморовидные известняки, например, обжигаются

благодаря большей плотности труднее, чем обычные. Если сырьё имеет рыхлую структуру, например мел, то обжиг его в шахтных печах затруднителен, так как куски легко крошатся и затрудняют тягу. Поэтому легко рассыпающееся сырьё целесообразнее обжигать во вращающихся печах. В шахтных печах лучше всего обжигаются куски чистых и пористых известняков размером 60 – 200 мм с пределом прочности при сжатии 10 – 50 МПа.

При слишком высокой температуре обжига возможен пережог извести, при котором появляется крупнокристаллический оксид кальция. Пережог ухудшает качество извести, подвергающейся гашению, так как вызывает медленное гашение частиц пережжённой извести, которые могут полностью погаситься уже в сооружении и вызвать не только образование в нём трещин, но даже его разрушение.

Продукт обжига используют в строительстве либо непосредственно в виде негашеной комовой извести – кипелки или же в виде гашённой (гидратной) извести – пушенки, образующейся в виде дисперсного порошка в результате гашения (обработки кипелки водой).

Кипелка перед употреблением может быть подвергнута помолу, а при гашении её избытком воды получается известковое тесто пластичной консистенции, состоящее из гидрата оксида кальция $Ca(OH)_2$ и воды.

Гашение комовой извести с превращением её в тончайший порошок – уникальный технологический приём химического диспергирования. Оно производится в специальных гидраторах периодического или непрерывного действия. Реакция гашения протекает с выделением большого количества теплоты:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + q \qquad (4.3)$$

где q – количество теплоты, равное 1,16 МДж на 1 кг оксида кальция.

В зависимости от содержания в исходном известняке глинистых примесей различают две разновидности воздушной извести: *жирную известь*, легко гасящуюся и образующую пластичное, жирное на ощупь тесто (не более 3 процентов примесей) и *тощую известь*, гасящуюся более медленно и дающее менее пластичное тесто с мелкими, не распавшимися при гашении зёрнами (3 – 6 процентов примесей).

При наличии более 6 процентов глинистых примесей мергелистый известняк обжигается при более низкой температуре, а продукт обжига обладает гидравлическими свойствами, т.е., будучи затворён на воздухе, продолжает твердеть и под водой и называется гидравлической известью. Смотря по количеству примесей различают слабо и сильно гидравлическую известь.

При обжиге сырья примеси (глинистые минералы, кремнезём, оксиды железа) могут образовывать с оксидом кальция легкоплавкие соединения, которые могут существенно влиять на характеристики продукта.

4.7.2. Портландцемент

Во всем мире строительство основывалось на использовании известковых цементов вплоть до 1824 г., когда каменщик по имени Джосев Аспдин (Joseph Aspdin) получил патент на изобретение «цемента превосходного качества, напоминающего портландский камень» (белый известняк с острова Портланд). Именно эта форма цемента является основным компонентом бетона, необходимого для возведения практически всех строений и большинства дорог во всем мире. В действительности цемент – самый интенсивно используемый материал, созданный человеком. В 2005 г. было подсчитано, что ежегодно на каждого мужчину, женщину и ребенка в мире выпускается по 1 тонне цемента.

Портландцемент – гидравлическое вяжущее, твердеющее в воде или на воздухе. Он представляет собой порошок серого цвета, получаемый тонким помолом клинкера с гипсом и некоторыми другими добавками (микрокремнезем, пуццолан, золы и т.п.). *Клинкер* получают путём равномерного обжига до спекания тщательно дозированной сырьевой смеси. Для получения цемента высокого качества необходимо, чтобы его химический состав, а, следовательно, и состав сырьевой смеси были устойчивы.

Химический состав портландцементного клинкера характеризуется следующими пределами содержания главных оксидов (в процентах): CaO - 62 – 67 ; SiO_2 – 20 – 24; Al_2O_3 – 4 – 7; Fe_2O_3 – 2 – 5; MgO, SO_3 и др. 1,5 – 4 % и обычно содержит четыре главные фазы, называемые ***алит, белит,*** алюминатная фаза и алюмоферритная фаза.

Основной сырьевой базой для производства портландцемента служат горные породы и сходные с ними по составу побочные продукты промышленности. Из горных пород используют:

карбонатные – известняк, мел, известковые туфу, ракушечник, мрамор, доломиты;

мергелистые – известняковые мергели;

алюмосиликатные – нефелин,

глины, глинистые сланцы;

высокоглинозёмистое сырьё – бокситы, корунды и др.;

кремнезёмистые – вулканический пепел (пуццолан), трассы, диатомит, трепел, опоку, кварцевый песок. Из побочных продуктов в качестве сырья применяют в цементной промышленности шлаки металлургические, особенно первичных процессов доменного производства, а также предельных процессов; шлаки цветной металлургии, топливные и др.; золы, обычно кислые.

При столь многокомпонентном сырье важной задачей является получение однородной смеси, что достигается при увеличении степени дисперсности раздельным или одновременным доизмельчением. Благодаря этому возрастает и общая активность продуктов домола, особенно если в

доизмельчаемую смесь дополнительно вводить соответствующие ингредиенты для получения цементного камня необходимых характеристик.

Важнейшим ингредиентом цементного камня является вода. В начальной стадии технологического процесса при изготовлении конгломератной смеси вода выполняет функцию пластифицирующего компонента, в дальнейшем именно с её участием происходит структурообразование. Подобно тому, как вода в породах относится к трём категориям (связанной, переходного типа и свободной), в таких искусственных конгломератах как цементный камень она также только частично остаётся в свободном состоянии. В большей мере она внедряется в кристаллические решётки новых формирующихся фаз. Однако рассмотрим для начала основные этапы производства самого вяжущего.

Принципиальная его технологическая схема состоит из следующих основных операций: подготовка исходных компонентов сырья; дозирование; придание сырью удобообжигаемого состояния с учётом конструкции печи; обжиг; помол продуктов обжига – в смеси с добавками или без добавок. Очевидно, что центральное место в технологии занимает обжиг.

При определённых термических режимах сырьевая смесь претерпевает изменения в химическом составе и структуре. При температурах спекания, когда обжигается сырьё для получения портландцементного клинкера, образуется жидкая фаза, которая ускоряет химические реакции между твёрдыми веществами. Продукт обжига приобретает новое качество, отличное от качества сырья или его компонентов. Оно выражается в появлении вяжущих свойств у продукта обжига после затворения его водой.

Для обжига применяют вращающиеся печи длиной от 150 до 230 м, диаметром 5 – 7 м с различными запечными устройствами (конвейерный кальцинатор, циклонные теплообменники, холодильники и др.).

Вращающуюся печь устанавливают с небольшим уклоном в сторону передвижения сырьевой смеси. Горячие газы направляются навстречу сырьевой массе. По всей длине вращающейся печи условно выделяют ряд зон, которые различают по основным физическим и химическим процессам, происходящими при нагревании.

В технологии цемента химические формулы часто выражаются в виде суммы оксидов: так трехкальциевый силикат, Ca_3SiO_5, можно представить как $3CaO{\cdot}SiO_2$. Это не означает, что составляющие силикат оксиды имеют некое самостоятельное существование внутри структуры. Обычно формулы наиболее распространенных оксидов сокращают до одной буквы, например C для CO, S для SiO_2.

При температуре до 100 градусов испаряется свободная вода.

При температуре около 500 градусов происходит разложение глинистых минералов в связи с удалением конституционной воды:

$$Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O = Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O \qquad (4.4)$$

В интервале температур 600 – 950 градусов происходит диссоциация карбонатов:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2 \qquad (4.5)$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \qquad (4.6)$$

В интервале температур 600 – 1000 градусов происходят реакции между продуктами разложения глинистых минералов и продуктами диссоциации карбонатов:

$$2CaO + SiO_2 = 2CaO{\cdot}SiO_2 \qquad (4.7)$$
$$CaO + Al_2O_3 = CaO{\cdot}Al_2O_3 \qquad (4.8)$$
$$2CaO + Fe_2O_3 = 2CaO{\cdot}Fe_2O_3 \qquad (4.9)$$

В интервале температур 1000 – 1200 градусов происходят реакции образования трехкальециевого алюмината (**C_3A**) и двухкальциевого силиката (**C_2S**):

$$2CaO + CaOAl_2O_3 = 3CaO{\cdot}Al_2O_3 \qquad (4.10)$$
$$2CaO + SiO_2 = 2CaO{\cdot}SiO_2 \qquad (4.11)$$

В интервале температур 1200 – 1250 градусов продолжается образование двухкальциевого силиката, концентрация которого достигает максимального значения:

$$2CaO + SiO_2 = 2CaO{\cdot}SiO_2 \qquad (4.12)$$

В интервале температур 1250 – 1450 градусов начинает формироваться жидкая фаза и трёхкальциевый силикат (**C_3S**):

$$CaO + 2CaOSiO_2 = 3CaO{\cdot}SiO_2 \qquad (4.13)$$

В процессе охлаждения жидкая фаза трансформируется в трёхкальциевый алюминат $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ (**C_3A**) и четырёхкальциевый алюмоферрит $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ (**C_4AF**).

Изменение фазового состава с подъемом температуры представлено на рис.5.8. По достижении температуры 1500°С система подвергается охлаждению (Raffreddamento).

Таким образом, в результате физико-химических процессов при обжиге сырьевой смеси образуется клинкер (рис.4.21, 4.22), в составе которого имеются сложные соединения как в кристаллическом состоянии – C_2S и C_3S, так и стеклообразном – C_3A и C_4AF. Кроме того, присутствуют в нём MgO (главным образом в виде кристаллов периклаза), CaO и R_2O – в стекловидной фазе.

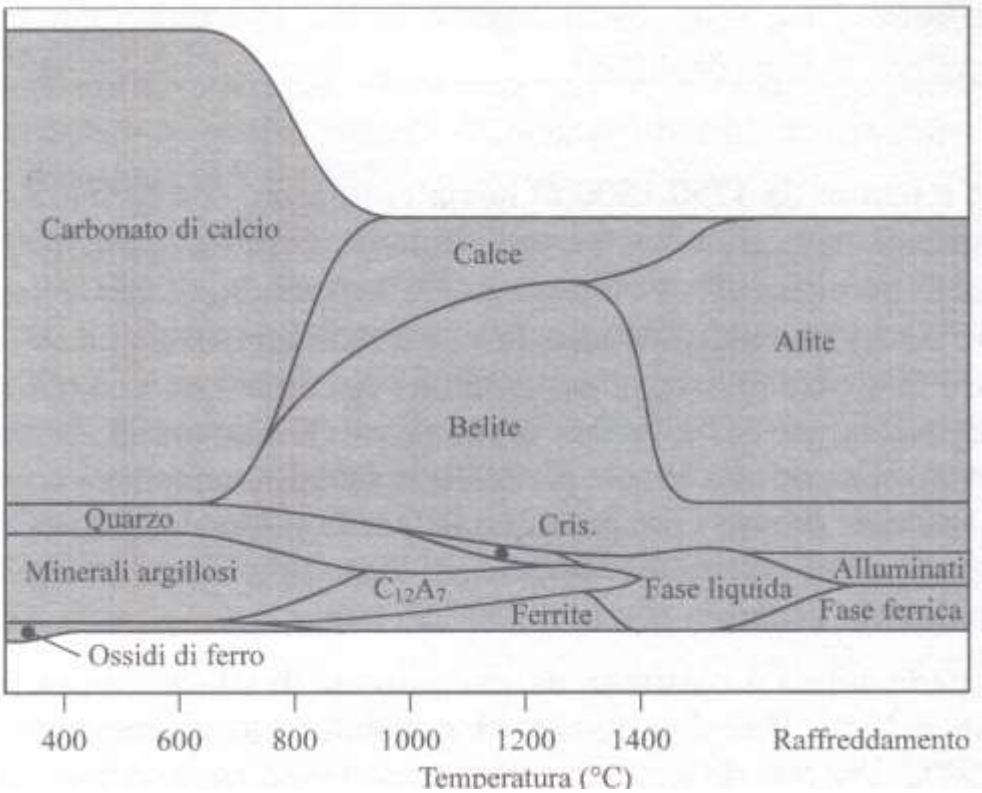


Рис.4.21. Изменение процентного соотношения компонентов клинкера с изменением температуры

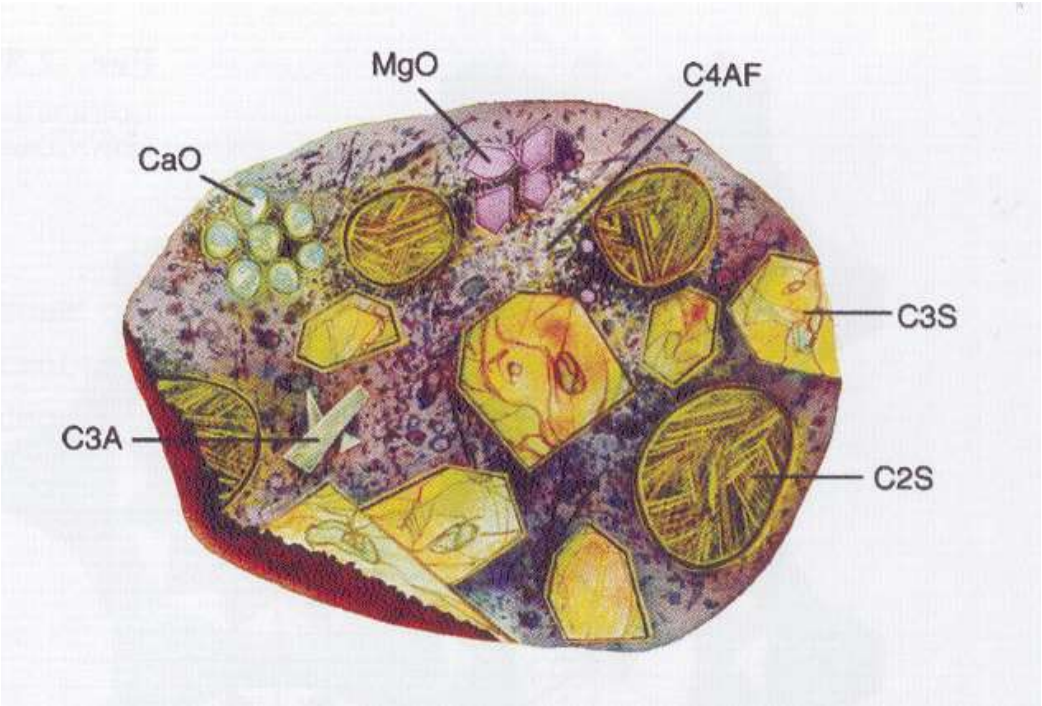


Рис.4.22. Разрез куска клинкера. Кристаллиты:
C2S (Ca_2SiO_4), C3S (Ca_3SiO_4), C3A ($Ca_3Al_2O_6$), C4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

Алит — важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента. В клинкере он содержится обычно в количестве 45—60%. Алит рассматривают как твердый раствор трехкальциевого силиката и

небольшого количества MgO, Al_2O_3, P_2O_5, Cr_2O_3 и др. Хотя содержание этих примесей в трехкальциевом силикате и небольшое (2—4%), но они определенным образом влияют на его структуру и свойства.

Белит второй основной минерал портландцементного клинкера, отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента. Белит, как и алит, представляет собой твердый раствор двухкальциевого силиката и небольшого количества (1—3 %) таких примесей, как Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и др.

Основные кристаллиты, формирующие клинкер:

- двухкальциевый силикат - $2CaO \cdot SiO_2$ (C2S),
- трехкальциевый силикат - $3CaO \cdot SiO_2$ (C3S),
- четырёхкальциевый алюмоферрит - $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C4AF),
- CaO и периклаз – MgO,
- трёхкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C3A).

В реальных системах фиксируются более сложные соединения.

При рентгенографических исследованиях (рис.4.23) цементного клинкера нами выявлены две кристаллические фазы: хатрурит (93%) и браунмиллерит (7%).

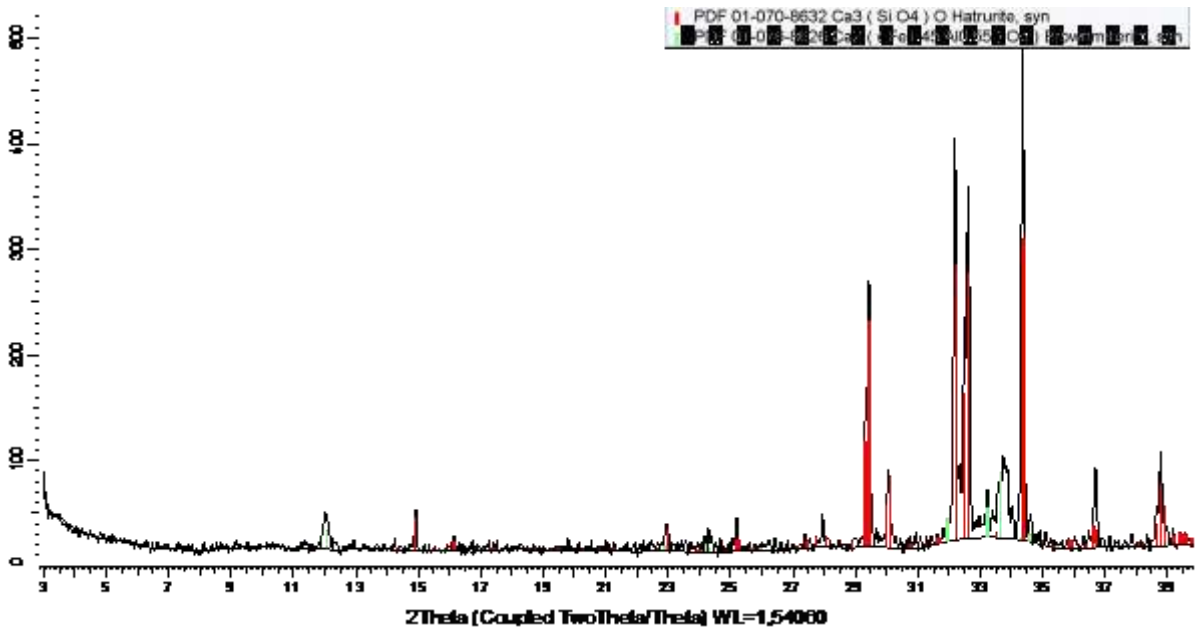


Рис.4.23. Дифрактограмма цементного клинкера

Хатрурит – $Ca[SiO_4]O$ – важнейшая фаза цементного клинкера (алит C3S). Браунмиллирит – $Ca_2(Fe, Al)O_5$ имеет ромбическую кристаллическую решетку.

Процесс твердения цемента весьма своеобразен. Цементный порошок смешивают с водой, через 15 минут в ходе реакции схватывания (рис.4.24) частицы порошка оказываются покрытыми гелеобразной оболочкой. В местах соприкосновения зерен эта оболочка образует непрочные перемычки,

приводящие к утрате пластичности. Эти перемычки разрушаются при перемешивании раствора, однако затем образуются вновь.

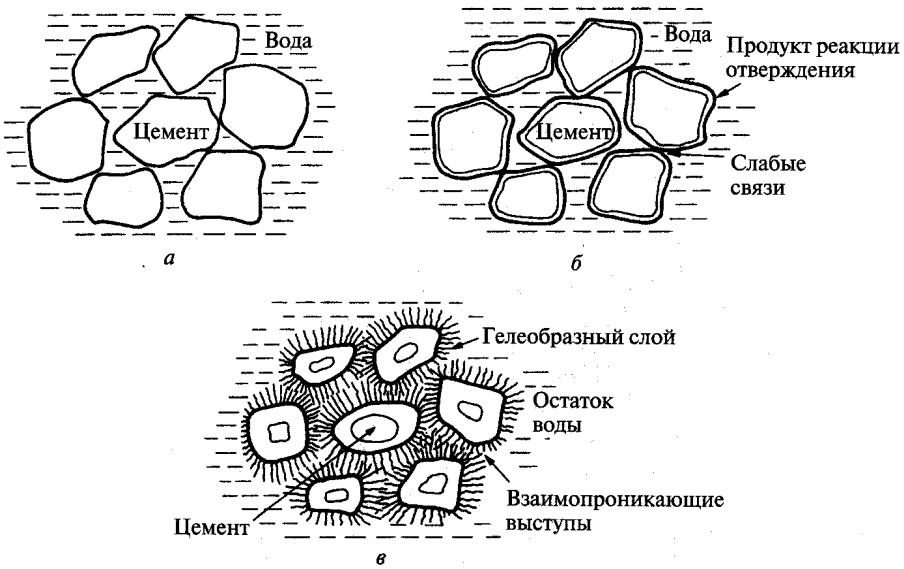


Рис.4.24. Этапы твердения цемента:
а) – цементный порошок смешивают с водой,
б) – в результате реакции схватывания возникают слабые связи,
в) – в ходе твердения формируются прочные связи

Твердение начинается примерно через 3 часа. На поверхности гелеобразной оболочки формируются выступы (рис.4.25 и 4.26), которые перерастают в тонкие, густо расположенные стержни, торчащие из отдельных зерен цемента, подобно шипам морского ежа.

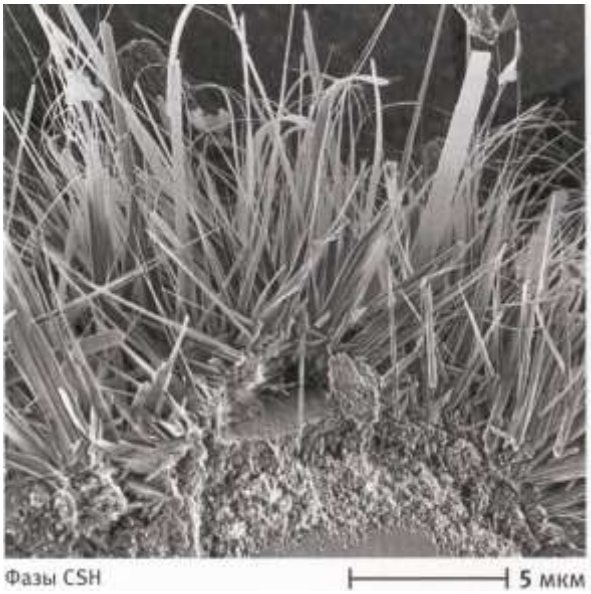


Рис.4.25. Фазы CSH

По мере протекания реакции эти шипы растут, постепенно пронизывая пространство между зернами цемента. В конце концов, образовавшаяся сеть из сцепленных друг с другом шипов затвердевает, формируя твердое тело. Важной характеристикой цементного раствора является то, что сеть

шипов проникает внутрь пористой поверхности кирпича, формируя прочную кладку.

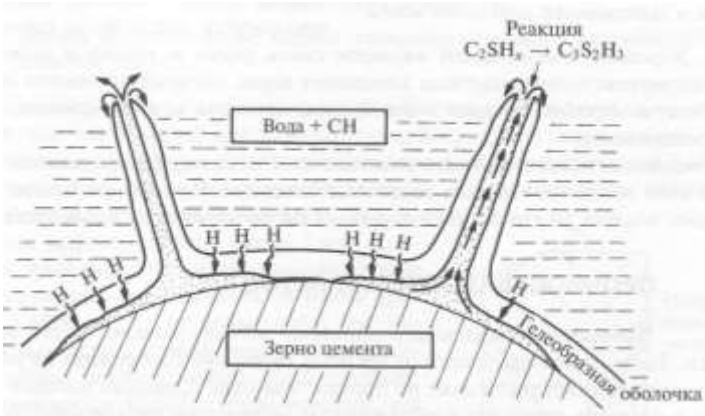


Рис.4.26. Твердение цемента

Чтобы полнее и быстрее проявилась потенциальная вяжущая способность продукта обжига, целесообразно всемерно увеличивать поверхность контакта на границе раздела фаз. Это достигается путём тонкого помола продуктов обжига. Чем выше степень дисперсности порошкообразного продукта, больше его удельная поверхность, тем полнее и быстрее, при прочих равных условиях, протекают реакции.

Основное влияние на качество цемента оказывает высокое содержание трёхкальциевого силиката (алита), который обладает свойствами быстротвердеющего гидравлического вещества высокой прочности. Двухкальциевый силикат (белит) – медленно твердеющее гидравлическое вяжущее средней прочности. Трёхкальциевый алюминат твердеет быстро, но имеет низкую прочность. Изменяя минералогический состав цемента можно варьировать его качество.

При смешивании портландцемента с водой он гидратируется, образуя твердую цементную массу. Цемент твердеет вследствие химической реакции, а не из-за высыхания, поэтому важно сохранять его влажным вплоть до завершения химических реакций.

Основным свойством, характеризующим качество любого цемента, является его прочность (марка).

Прочность цемента при сжатии колеблется от 30 до 60 МПа. Соответственно прочность балочек на изгиб составляет 4,5 – 6,5 МПа.

Основными новообразованиями, определяющими конечные свойства цементного камня, являются гидросиликаты кальция. Размеры кристаллов гидросиликата кальция весьма различны: от 10^{-9} до 10^{-5} м, (от коллоидно-дисперсных до грубодисперсных частиц). Они могут находиться как в гелеобразном состоянии, так и в виде монокристаллов и кристаллических сростков с идеальной кристаллической структурой.

Считается, что основной стабильной морфологической формой существования гидросиликатов в цементном камне являются сростки кристаллов. Такие сростки в зонах контактов обладают идеальной кристаллической структурой.

4.7.3. Бетон

Бетон представляет собой прочный композиционный материал, получаемый путем затвердевания смеси вяжущего и инертных наполнителей; связующим обычно является цементный раствор. Бетоны характеризуются сложной иерархической структурой (рис.4.27).

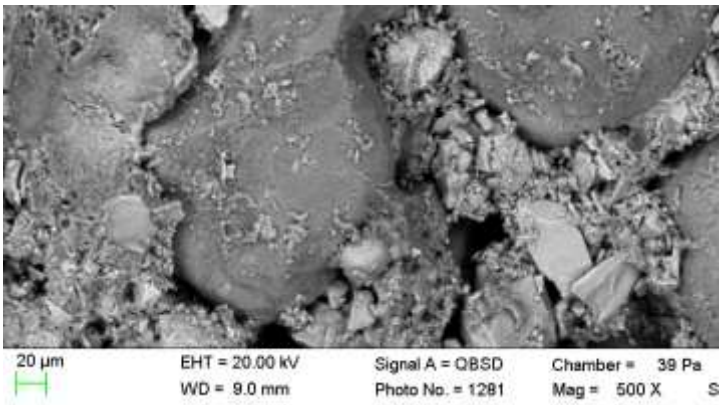


Рис. 4.27. РЭМ изображение бетона. Различные размеры инертных заполнителей

В зависимости от назначения бетоны разделяют на конструкционные, гидротехнические, дорожные, специальные – при устройстве жароупорных покрытий, изготовления кислотоупорных изделий и т.п. Широкое распространение в строительстве получили газобетоны. В качестве газообразователя используют дисперсный алюминиевый порошок, который, ступая в химическую реакцию с гидроксидом кальция, приводит к выделению водорода.

$$3Ca(OH)_2 + 2Al + 6H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3H_2 \qquad (4.14)$$

Выделяемый водород вспучивает цементное тесто. Ячеистое цементное тесто затвердевает, образуя высокопористую матричную часть материала (рис.4.28).

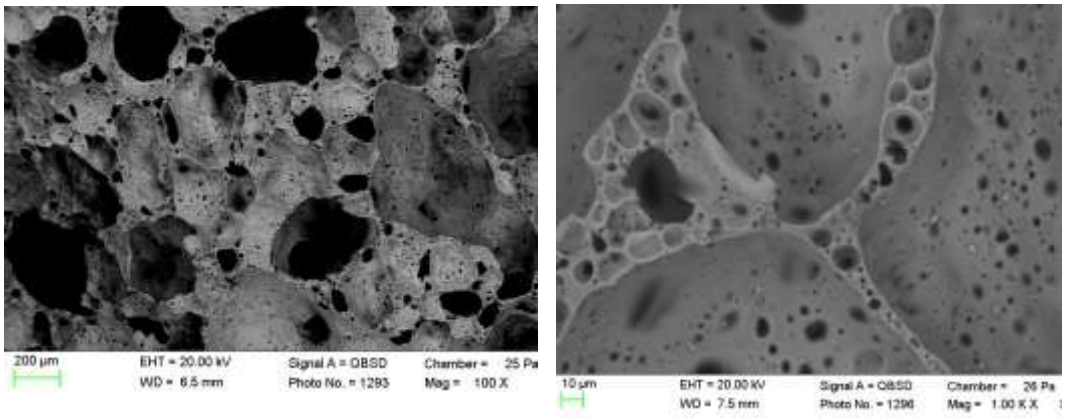


Рис.4.28. РЭМ изображение газобетона

Силикатный кирпич по своей структуре очень близок к бетонам (рис.4.29). Сырьем для его производства служит кварцевый песок (92 – 94%) и известь (6 – 8%), полученную известково-песчаную смесь увлажняют до 7 – 9%. Формование кирпича производится в прессах под давлением 15 – 20 МПа, затем в течении 10 – 14 часов производится автоклавная обработка при температуре 175 - 190°С. Выгруженный из автоклава кирпич выдерживают 10 – 15 дней для карбонизации непрореагировавшей извести углекислым газов.

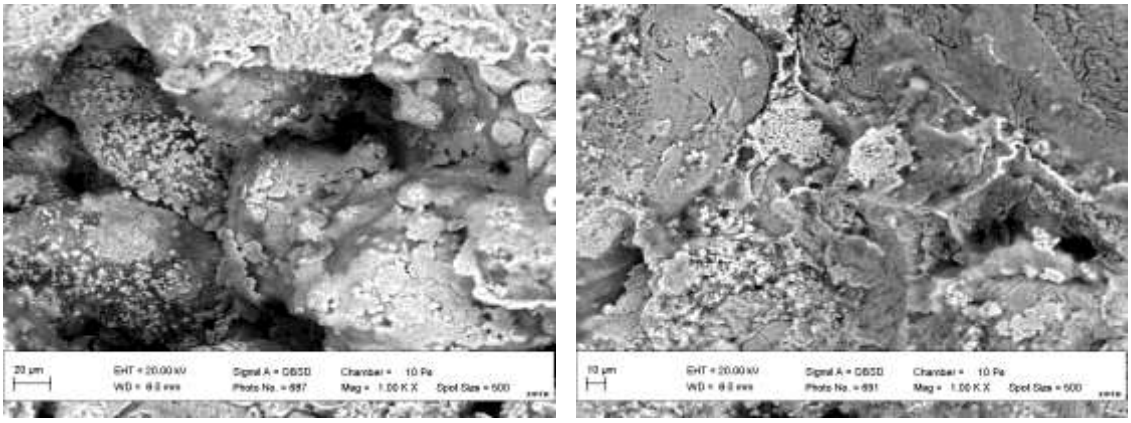


Рис.4.29. РЭМ изображение силикатного кирпича

В ряде профессиональных изданий отмечается, что карбонизация извести способствует повышению плотности, прочности и водостойкости силикатного кирпича. Однако, наблюдение за зданиями из силикатного кирпича показало, что с его водостойкостью есть серьезные проблемы. Кстати, профессионалы знали об этом давно, поэтому не допускали применения силикатного кирпича для устройства фундаментов и цоколей зданий. К сожалению, в ряде случаев, в том числе и в застройке Казани, это правило нарушается, что приводит к разрушению конструкций. Объяснение этому нашлось при фазовом анализе силикатного кирпича (рис.4.30. табл.4.5).

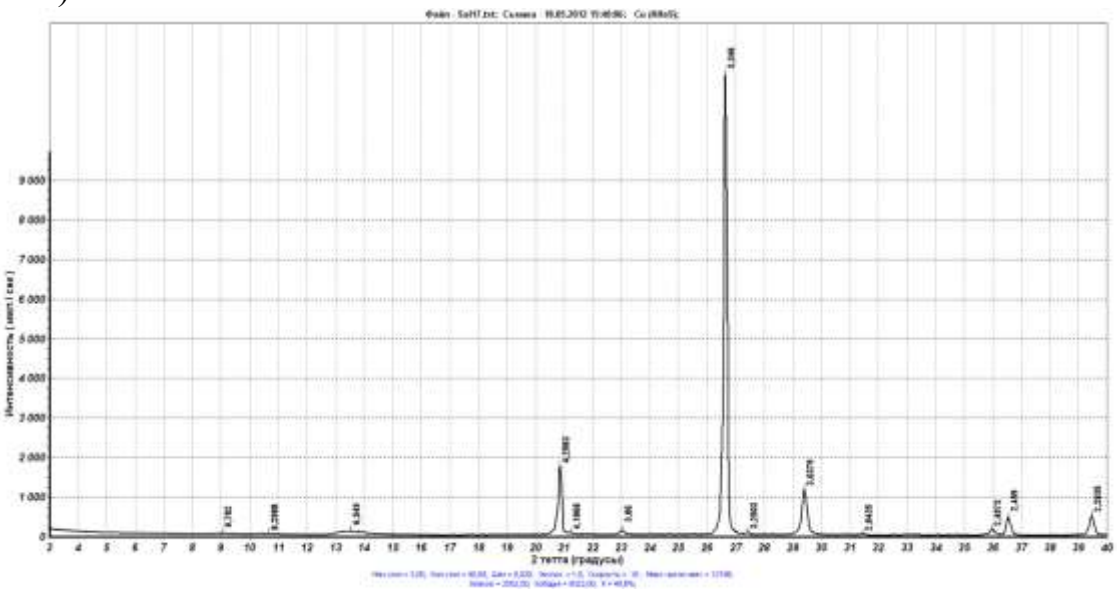


Рис.4.30. Дифрактограмма силикатного кирпича

Таблица 4.5. Расшифровка дифрактограммы силикатного кирпича
(d – межслоевое расстояние в кристаллической решетке0

d, Å	Минерал	d, Å	Минерал	d, Å	Минерал
9,782	Кварц	3,86	Кальцит	2,843	Кальцит
8,298	Кварц	3,346	Кварц	2,497	Кальцит
6,549	Кварц	3,250	Микроклин	2,459	Кварц
4,258	Кварц	3,037	Кальцит	2,283	Кварц + кальцит
4,186	Гетит [FeO(OH)]				

Естественно, основной минеральной фазой является кварц, микроклин и гетит являются характерными примесями кварца в речных песках. Другой минеральной фазой является кальцит, который, как известно, не отличается устойчивостью к атмосферным воздействиям. Ситуация усугубляется тем, что кальцит в силикатном кирпиче представлен в виде высокодисперсных образований с колоссальной удельной поверхностью (рис.4.31).

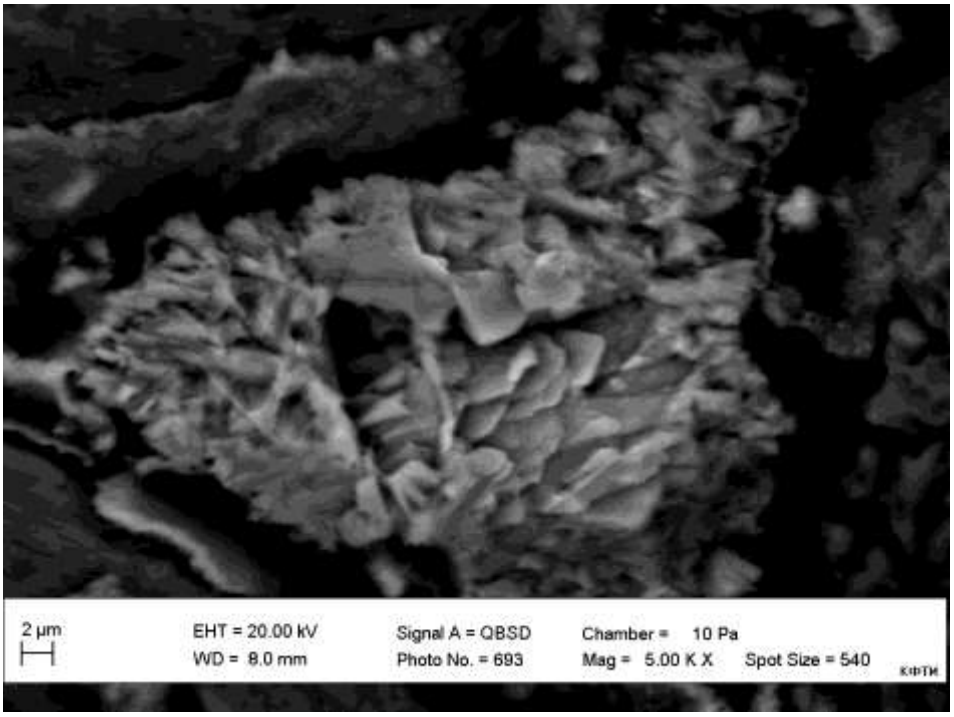


Рис.4.31. РЭМ изображение силикатного кирпича

Само название «силикатный кирпич» не совсем правильно отражает его характеристики и часто вносит недопонимание. В Германии, например, в отличие от керамического кирпича - Ziegel, этот материал называют Kalksandsteine, т.е. камень из песка и извести, что достаточно полно отражает его характеристики.

Учитывая достаточно простую технологию его производства, силикатный кирпич достаточно широко применяется в строительстве. Многолетний опыт эксплуатации зданий показывает, что необходимо учитывать весь комплекс

характеристик используемых материалов, в том числе и их склонность адсорбировать влагу из окружающего воздуха. Например, силикатный кирпич при относительной влажности воздуха 70- 80% интенсивно впитывает влагу из воздуха, приобретает абсолютную влажность до 6 – 8%, а керамический кирпич при тех же условия приобретает абсолютную влажность 0,5 – 0,7% . Все эти характеристики накладывают существенные ограничения на применение силикатного кирпича. В этой связи, несмотря на то, что его широкое внедрение произошло только в XX веке, относить силикатный кирпич к категории современных материалов весьма проблематично.

Наоборот, изделия из гипса, хотя его история насчитывает тысячелетия, вполне могут считаться современными, поскольку в технологии его производства достигнут существенный прогресс. Это дало возможность производить высокопрочные гипсовые изделия, которые находят свое применение не только в строительстве, но и в целом ряде отраслей промышленности. Не будем забывать и такую важную область применения гипса, как стоматология. Гипсовые вяжущие и сегодня остаются незаменимым строительным материалом, прежде всего для внутренних работ. Внутренняя штукатурка решает много задач. Она является "косметикой " для потолков и стен, может также быть основанием для покрытия обоями или облицовочной плиткой. В то же время она служит в качестве звуко- и теплоизоляции и огнезащиты. Кроме этого, она выполняет роль своеобразного регулятора климата жилых помещений, прежде всего по влажности. Эти функции приобрели особенно актуальное значение в условиях борьбы за экономию энергетических ресурсов, когда повсеместно стали герметизировать окна. Жители некоторых старых домов часто не могли понять, почему их сухие "четыре стены" после ремонта и установки герметичных окон вдруг стали покрываться плесенью.

Проведённые комплексные исследования показали, что именно гипс является наиболее предпочтительным материалом для внутренней отделки жилых и общественных помещений, обеспечивая их комфорт. Эти свойства гипсовых материалов обусловлены, прежде всего, их поровой структурой, в результате чего гипсовая штукатурка быстро сохнет в отличие от многих других материалов. Из строительной физики известно, что влажные стены обладают высокой теплопроводностью и по этой причине зимой имеют низкую температуру поверхности. Температура воздуха вблизи влажных стен также понижена вследствие испарения влаги. В результате этого образуется значительный перепад температуры, что часто выступает причиной заболеваний. В помещении с влажными стенами невозможно сохранить тепло, так же как невозможно согреться в мокром свитере.

Развитие гипсовой промышленности в республике Татарстан имеет колоссальные перспективы, поскольку на территории Камско-Устьинского района находится уникальное по чистоте месторождение гипсового камня. Месторождение достаточно крупное, добыча камня ведется на глубине 100 метров под землёй, за 100 лет эксплуатации пройдено свыше 200 км

выработок, по которым сегодня курсируют грузовые автомобили с гипсовым камнем.

4.8. Полимеры

В мировом масштабе уже с середины 50-х годов производство полимеров превзошло производство алюминия. В середине 70-х годов будущее связывали именно с полимерами, их потребление росло высокими темпами и достигало 18% в год, однако затем этот рост замедлился до более скромного уровня. Большинство полимеров вырабатывают из нефти. Технология их получения из каменного угля не разработана до сих пор. Однако не следует думать, что это делает производство полимеров уязвимым перед ростом цен на нефть. Доля добавленной стоимости в цене полимеров, получаемых из сырой нефти, очень велика. В 1998 г. тонна нефти стоила около 150 долл. США, а цена стоимости полиэтилена достигала 800 долл. Таким образом, удвоение цены нефти не приведет к удвоению цены полимера. Отметим, что доля энергозатрат в стоимости металлов весьма высока, причем у алюминия она в два раза больше, чем у большинства полимеров. Можно считать, что полимеры зависят от стоимости энергии не более других материалов.

Среди природных органических материалов важнейшим является древесина, потребление которой (свыше 1 млрд. т) заметно превышает использование стали. Важнейшими видами синтетических полимерных материалов являются пластмассы, эластомеры, химические волокна и полимерные покрытия. Мы ограничимся рассмотрением полимеров конструкционного назначения, они образуют основу для производства лаков и красок, резины, пластиков, синтетических волокон и бумаги.

Синтетические высокомолекулярные материалы выгодно отличаются от металлов высокой устойчивостью в агрессивных средах, низкой плотностью, высокой стойкостью к истиранию, хорошими диэлектрическими и теплоизоляционными свойствами, простотой изготовления деталей и аппаратов сложной конструкции. Для получения волокон и тканей широко используется вискоза (рис.4.32).

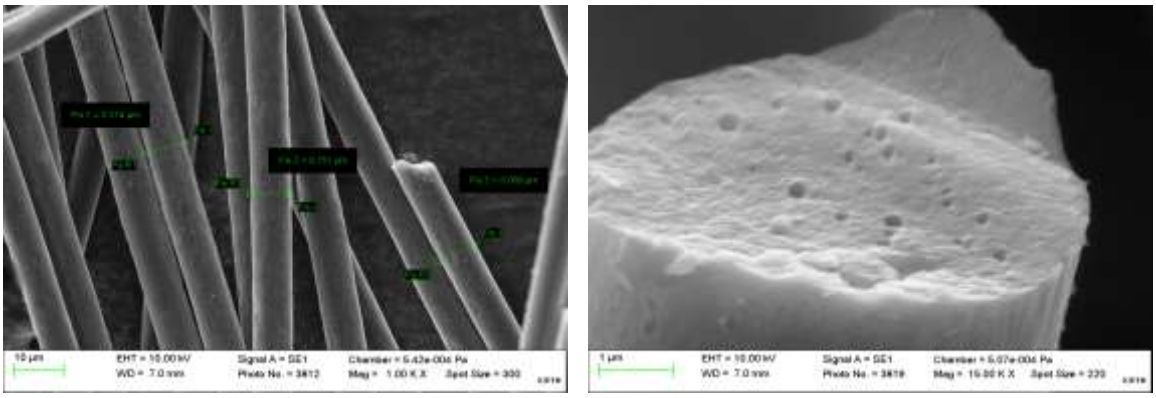


Рис.4.32. РЭМ изображение вискозы
(публикуется с любезного разрешения Н.М. Лядова)

Существенным недостатком многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции – процессу уменьшения длины цепей и размеров макромолекул. Деструкция может быть инициирована механическими нагрузками, действием электромагнитного излучения, ультразвука, тепла, воды, особенно кислорода и озона. Большинство конструкционных материалов на органической основе нельзя применять при температурах выше 150 - 200°С и в контакте с различными агрессивными средами.

Однако самой серьезной проблемой является засорение планеты пластмассовой упаковкой. В США ежегодно производится около 100 млрд. т пластиков и лишь 5 % из них подвергается переработке, оставшиеся 95% формируют горы свалок, более того, попадает в Мировой океан и входит в пищевую цепочку, которая отнюдь не безопасна для здоровья человека.

Конечно, исследователи постоянно работают над созданием новых полимеров, которые обладают весьма привлекательными свойствами. Путем кристаллизации, поперечной сшивки и ориентации создаются полимеры, жесткость которых равна жесткости алюминия. Такие полимеры находят разнообразное применение.

Самая фундаментальная классификация полимеров основана на том, встречаются ли они в природе или получаются искусственным путем. Синтетические полимеры, в свою очередь, можно разделить на два больших класса: *термопластичные* и *термореактивные*. Их названия указывают на поведение при повышенных температурах. Выделяют пять основных классов полимеров (рис.4.33).

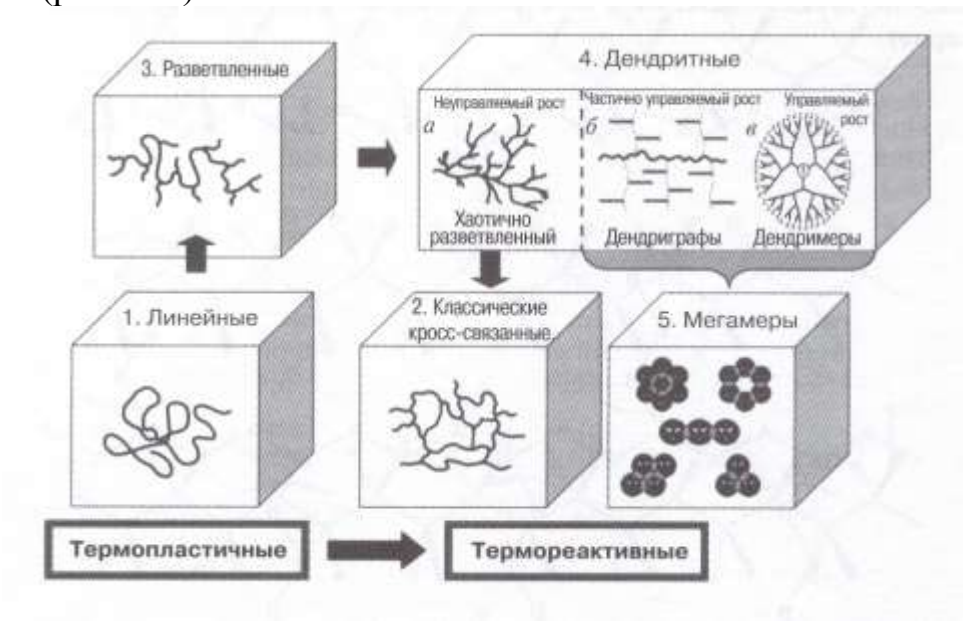
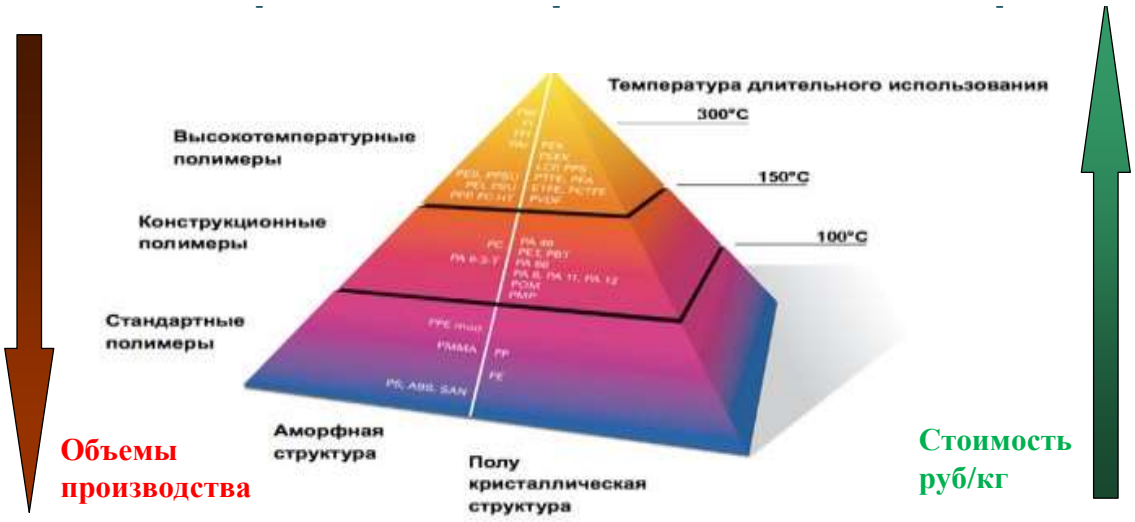


Рис.4.33. Пять основных классов полимеров

Высокотемпературные полимеры (до 300°С) достаточно дороги, объем их производства существенно ниже «стандартных» полимеров (рис.4.34).



ПВХ-поливинилхлорид
СС- сополимеры стирола
ПММА- полиметилметакрилат
ПП – полипропилен
ПК- поликарбонат

ПФЛ – полиформальдегид
ПА- полиамид
ПФО – полифениленоксид
ПБТ- полибутилентерефталат

ВТПА – высокотемпературный ПА
ЖКП – жидкокристаллические полимеры
ПФС – полифениленсульфид
ПЭС- полиэфирсульфон
ПЭК- полиэфирэфиркетон

ПЭИ- полиэфиримид
АБС- акрило-бутадиенстирол
ПЭТ – полиэтилентерефталат
ПВД/ПНД – полиэтилен
ПС-полистирол
ПСФ – полисульфон

Рис.4.34. Одна из классификаций современных полимеров

Самым распространенным термопластом является полиэтилен, производство которого развито и в республике Татарстан.

Если взять каучуковую трубку и охладить ее в жидком азоте, она становится жесткой. Это происходит потому, что каучук состоит из длинных цепей атомов углерода. Эти цепи имеют немногочисленные поперечные сшивки. Так обстоит дело при низкой температуре. По мере нагревания каучука до комнатной температуры Ван-дер-Ваальсовские *межмолекулярные* связи распадаются.

Например, термопластичные полимеры состоят из длинных цепочечных молекул, боковые группы которых не связывают соседние молекулы (т.е. отсутствует *кросс-связывание*). Таким образом, как кристаллические, так и аморфные термопластические полимеры при низких температурах проявляют свойства стекол, а при нагревании приобретают свойства резин (*эластомеры*) или гибких пластиков (при температурах выше температуры стеклования T_g). Величина T_g – наиболее важная характеристика полимеров, аналогичная точке плавления низкомолекулярных соединений.

В отличие от термопластичных, термореактивные полимеры исходно являются жидкими и затвердевают в процессе термического кросс-связывания (залечивания). Поскольку при этом образуется жесткая трехмерная сетка, термореактивные полимеры нельзя расплавить заново и придать им другую форму. Как легко предвидеть, линейные полимеры проще всего упаковываются в периодические (кристаллические) структуры, а разветвленные цепочки укладываются хаотически, приводя к аморфным фазам. Из-за большой длины цепей в кристаллических областях только часть цепей упакована периодически, остальные же располагаются беспорядочно. Такая структурная разнородность оказывает непосредственное влияние на

физические свойства полимеров – прочность на растяжение, гибкость и прозрачность.

Можно ли повысить жесткость полимера, лимитируемую жесткостью Ван-дер-Ваальсовских связей? Ответ на этот вопрос положителен, и для этого в полимер нужно ввести более жесткий материал. Примерами могут служить:

а) стеклопластик, представляющий собой полимер, армированный непрерывными волокнами из натриевого стекла;

б) углепластик, армированный углеродными волокнами;

в) органопластик – полимер, армированный волокнами кевлар-49, в котором полимерные молекулы ориентированы вдоль его оси;

г) дисперсно-наполненные полимеры, в которых для увеличения жесткости добавляют частицы стекла или диоксида кремния;

д) древесина – натуральный композит, состоящий из лигнина (аморфного полимера), армированного целлюлозными волокнами.

По структуре молекулы полимеров можно разделить на пять архитектурных классов – от простых линейных до мегамеров – сложных структур, построенных из упорядоченных разветвленных (дендритных) полимеров. Влияние природы и плотности боковых функциональных групп (т.е. природы цепи) зависит от состава каждого полимерного звена, а также от того, насколько структура «открыта» окружающей среде.

Кристалличность полимера определяется тем, насколько эффективно и плотно можно упаковать цепи друг относительно друга. Как и в случае кристаллов, образованных небольшими молекулами, решающее значение имеют условия процесса кристаллизации полимера – температура и скорость ее изменения.

Как уже отмечалось выше, полимеры в лучшем случае можно рассматривать как частично кристалличные, при этом закристаллизованные области располагаются в сильно неупорядоченной матрице. Типичными примерами кристаллических полимеров служат полиэтилен и полипропилен, нейлоны и большинство термопластичных полимеров. Как правило, кристаллические полимеры обладают высокой усадкой, низкой прозрачностью, четкой точкой плавления и высокой устойчивостью к химическим воздействиям. Напротив, полимеры, содержащие объемистые боковые заместители – полистирол, поликарбонаты, полиакрил и др. обычно аморфны. Из-за неупорядоченной структуры они дают малую усадку, достаточно прозрачны («органические стекла»), обладают широкими диапазонами температур размягчения и мало устойчивы к износу и агрессивным химическим средам.

Хотя свойства полимеров можно изменять достаточно плавно за счет функциональных групп, входящих в состав мономеров, к полимеру нередко добавляют один или несколько компонентов для придания необходимых свойств: цвета (неорганические пигменты или органические красители), гибкости и меньшей горючести. Широкое применение имеют пластификаторы – вещества, улучшающие гибкость.

Мировое производство пластификаторов составляет около 5 млн. т, из которых более 90 % используется для придания мягкости поливинилхлориду. Для этого часто используют фталаты. Напомним, что фталатами называют соли и эфиры фталевой кислоты. В изделиях фталаты маркируются треугольником из стрелок с цифрой 3 внутри. Поскольку эти вещества обладают достаточно высоким давлением пара, они постепенно испаряются, чем и объясняется характерный запах новой мебели или автомобильных салонов, а также образование органического «выпота» на ветровых стеклах. В ряде стран введены ограничения на применение фталатов для производства изделий, предназначенных для детей.

Известны два предположения о механизме действия пластификаторов. Одно из них предполагает, что пластификаторы выступают как смазочные материалы, т.е. при нагревании молекулы пластификатора диффундируют в толщу полимера и разрывают Ван-дер-Ваальсовые связи между полимерными цепями. Поскольку прочность структуры уменьшается полимер становится более гибким. Другая теория полагает, что при диффузии молекул пластификатора происходит «расталкивание» полимерных цепей и полимер становится более гибким.

В обоих случаях предполагается, что молекулы пластификатора не образуют прочных связей с полимерными цепями. Если взаимодействия достаточно слабые, сорбция и десорбция молекул пластификатора на полимерных цепях должна протекать легко. Соответственно, за счет изменения химической природы можно плавно изменять растворимость (смешиваемость) пластификатора в полимере. По мере усиления взаимодействия между полимером и пластификатором температура стеклования будет возрастать; при низких температурах жесткость полимера даже увеличится за счет дополнительных упрочняющих взаимодействий между полимером и пластификатором.

Поскольку полимеры содержат много углеводородных фрагментов, они достаточно огнеопасны. Пожарная опасность материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками:

1) горючестью, то есть способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;

2) дымовыделением при горении и воздействии пламени;

3) токсичностью продуктов горения и пиролиза - разложения вещества под действием высоких температур;

4) огнестойкостью конструкции, то есть способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

В свою очередь, горючесть - это комплексная характеристика материала или конструкции.

До сих пор пожары приносят огромный материальный ущерб, исчисляемый десятками миллиардов долларов в год, в них гибнут десятки тысяч людей. Роль современных полимерных материалов в этом особенно существенна. Поэтому поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров

и уменьшающих выделение дыма и токсичных продуктов при горении, продолжаются во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства.

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло - и массопередачи.

Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение, или тление. В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400 - 650°С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100 - 1200°С и более. При тлении же все тепло выделяется, главным образом, в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800 - 900°С).

Следует отметить, что в большинстве случаев невозможно добиться того, чтобы органический полимер стал абсолютно негорючим материалом и не сгорал в интенсивном огне (пожаре). Однако большинство пожаров возникает от малокалорийных источников тепла и огня - сигарет, спичек, свечей, короткого замыкания. Поэтому очень важно понизить горючесть полимера, чтобы он медленнее загорался, медленнее распространялось пламя, а для загорания требовались бы более жесткие условия (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.).

Были разработаны добавки, благодаря которым изделия из полимеров страдают от огня существенно меньше. Сегодня многие способы ингибирования процессов горения основаны на введении в материал добавок (антипиренов), содержащих атомы хлора или брома, или на химической модификации полимеров также путем введения в них хлора или брома. Наиболее распространенный класс добавок – *бромсодержащие замедлители горения.* По оценкам, они вводятся более чем в 2,5 млн т полимерной продукции ежегодно, основным потребителям их является электронная промышленность. В то же время сейчас уже однозначно установлено, что хлор и бром, попадая в атмосферу, способствуют разрушению озонного слоя Земли. Поэтому одной из главных задач современного полимерного материаловедения является разработка безгалоидных способов снижения горючести.

Из-за ужесточения экологических требований использование бромсодержащих реагентов в последнее время быстро снижается, особенно в европейских странах. Действительно, электронные отходы становятся новой

актуальной экологической проблемой всего человечества. Мобильные телефоны, компьютеры, принтеры, фотоаппараты, игровые приставки "морально" устаревают уже спустя несколько месяцев после покупки. Производители и продавцы с помощью хитроумных рекламных компаний стараются всячески увеличить спрос на свою продукцию, побуждая покупателей отказываться от "старых" гаджетов в пользу новых. Всё это приведёт к тому, что через 10 лет объём токсичных электронных отходов в мире может увеличиться в 500 раз.

Большинство полимеров легко вспенивается. Вспенивание может осуществляться путем перемешивания сжатого газа и расплава полимера. Однако намного эффективнее введение в гранулы полимера химического реагента, который при нагревании выделяет CO_2, что приводит к появлению пузырьков газа при формовании изделия. Подобные реагенты можно вводить и в реактопласты. В этом случае газ будет выделяться при отверждении, в результате чего полимер приобретет пенистую структуру. Если полимер поместить в закрытую форму, он полностью заполнит ее, а поверхность изделия получится гладкой и плотной.

Подобно зернам в металлах, ячейки пенопласта имеют вид многогранников. Стенки ячеек могут быть открытыми (как у губки) или закрытыми (как в флотационном пенопласте).

Республика Татарстан является одним из лидеров по производству современных полимеров. Среди перспективных проектов отметим производство полиуретана, который широко применяется в автомобильной промышленности, в производстве обуви, пенополиуретановые утеплители прекрасно зарекомендовали себя для гидро- и теплоизоляции теплотрасс (рис.4.35).

Рис.4.35. Перспективный проект производства полиуретана

Разработаны и другие перспективные проекты по производству современных полимеров (рис.4.36).

Организация производства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и конструкционных изделий на его основе

Проект предполагает производство следующих продуктов:

- Сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).
- Нанокристаллического высокопрочного высокомодульного полиэтиленового волокна (ВВПЭ)и изделий из него.
- Изделий из композиционного материала, армированного ВВПЭ, активированным неравновесной низкотемпературной плазмой.

Стоимость проекта	2,5 млрд.руб.
Срок окупаемости	5 лет

Рис.4.36. Перспективные проекты развития полимеров в республике Татарстан

Глава 5.
Керамика. Наноструктурированные сырьевые материалы

Способность физического мира
организовывать себя составляет
фундаментальное и глубоко
загадочное свойство вселенной.

Пол Девис, американский физик,
лауреат премии Майкла Фарадея

Среди широкого круга специалистов существует обоснованная точка зрения, что глинистые минералы, в первую очередь смектиты и продукты их модификации, будут признаны материалами XXI столетия. В первую очередь это связано с широкими перспективами применения наноструктурированных и композиционных материалов. Среди таких материалов ведущее положение занимает керамика.

Как известно с глубокой древности, глинистые материалы при обжиге образуют прочный материал, имеющий достаточно сложную структуру, в которой присутствуют частицы различного состава и размеров. Такие материалы стали называть керамическими. В последующем понятие «керамический материал» постоянно расширялось, и к началу XXI века сформировались целые отрасли промышленности, производящие керамические изделия чрезвычайно широкого назначения – от радиоэлектроники, лазерной и ядерной техники до машиностроения, металлургии и стройиндустрии.

Атомная структура керамических материалов обеспечивает их стойкость к разрушающему воздействию окружающей среды, в том числе и растворителей. Кроме того, поскольку большинство керамических материалов состоит из оксидов металлов, дальнейшее их окисление (при горении или других химических реакциях), как правило, невозможно. *Керамика – это материал, который уже «сгорел» и «прокорродировал» и будучи продуктом этих реакций, уже не подвержен разрушениям такого типа.*

Сегодня международной научной общественностью принято следующее определение керамики, изложенное в современных, в том числе американских (Michel Barsoum "Fundamentals of Ceramics") , изданиях:
"**Ceramics** can be definite as solids compounds that are formed by the application of heat, and sometimes heat and pressure, comprising at least two elements provided one of them is a non-metal or a nonmetallic elemental solid". (**Керамика** может быть определена как твердое соединение, которое формируется при тепловой обработке, а иногда и при давлении, состоящее не менее чем из двух химических элементов, из которых, как минимум, один является неметаллом.)

Мы будем рассматривать **конструкционную керамику** на основе глин и кремнистых пород. Отличительной особенностью таких материалов является повышенная сложность строения – они являются **многофазными, многокомпонентными, гетерогенными полидисперсными** системами.

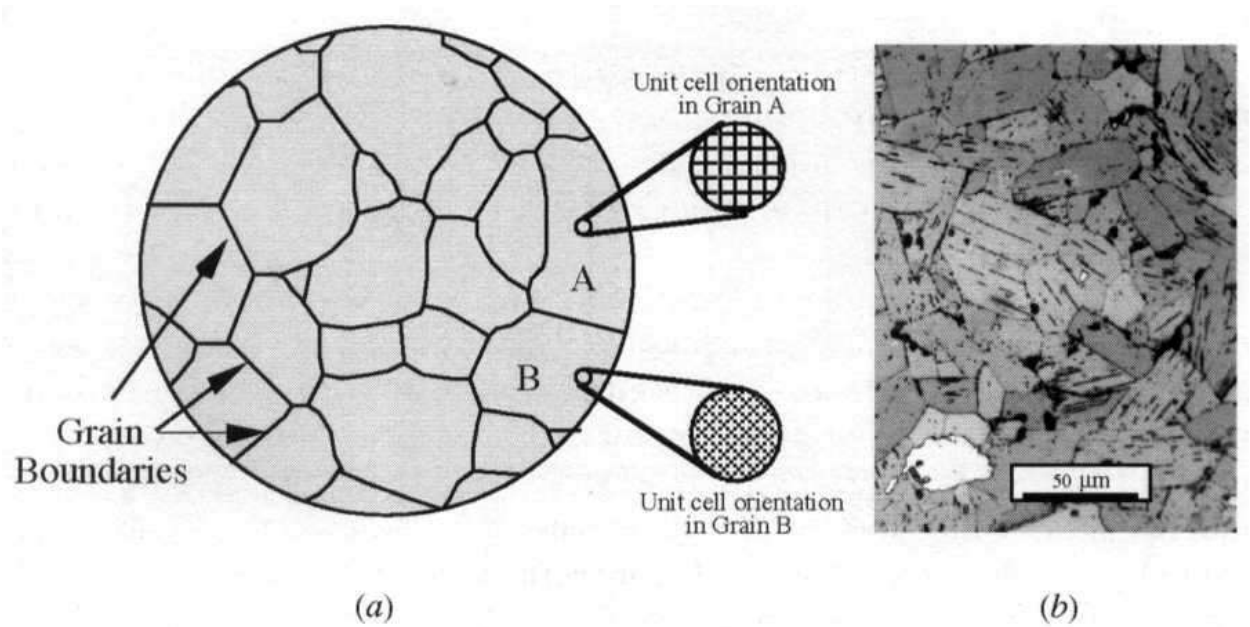


Рис.5.1. Многофазный керамический материал включает в себя различные зерна (А и В), разделенные границами зерен

Наличие многих фаз в керамических материалах, естественно, связано с фазовым разнообразием исходного сырья.

5.1. Силикаты

Два элемента "близнецы" 14 группы Периодической системы химических элементов (таблица Д.И.Менделеева) – углерод и кремний – имеют идентичное строение внешней электронной оболочки, что позволяет им иметь по 4 пространственно ориентированных ковалентных связи. Углероду мы обязаны многообразием органического мира, а кремнию – всему многообразию неорганического мира. Последнее обусловлено высоким содержанием в земной коре кремния (25,8%), который образует химические соединения – силикаты и алюмосиликаты – с также широко распространенными элементами – кислородом и алюминием.

Силикаты и алюмосиликаты представляют собой обширную группу минералов. Для них характерен сложный химический состав и изоморфные замещения одних элементов и комплексов элементов другими. Главными химическими элементами, входящими в состав силикатов, являются кремний, кислород, алюминий, железо, магний, марганец, кальций, натрий, калий. Именно эти элементы являются самыми распространенными в земной коре. Общее количество минеральных видов силикатов около 800. По распространённости на их долю приходится *более 90 % минералов*

литосферы. Силикаты и алюмосиликаты являются породообразующими минералами, из них сложена основная масса горных пород.

Многообразие силикатов связано со способностью атомов кремния соединяться между собой через атомы кислорода, образуя кремнекислородные или алюмокремнекислородные радикалы различного строения – островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, каркасные.

Как правило, силикаты являются тугоплавкими и химически пассивными веществами, плохо или практически нерастворимыми в воде, однако, они также могут образовывать высокодисперсные (коллоидные) системы с размерами частиц силикатов 1000 – 1 нм. В отличие от истинных растворов в коллоидах имеется поверхность раздела между частицами силикатов и дисперсной средой. Характерными коллоидами как раз являются халцедоны и опалы ($SiO_2 \cdot nH_2O$), в которых вода представлена дисперсной средой.

Хотя история развития человеческого общества тесно переплетена с использованием силикатов как природного, так и искусственного происхождения, научный подход к изучению этих соединений сформировался относительно поздно – в конце 18 – начале 19 столетия вместе со становлением химической науки. Это объясняется и специфическими особенностями силикатов: сложностью строения, вариациями химического состава, нерастворимостью и химической пассивностью, способностью к переходу в нестабильные состояния и высокой температурой плавления.

Несмотря на обширный экспериментальный материал, накопленный к началу 20 века, и ряд провидческих гипотез относительно структурной роли SiO_2 и Al_2O_3, полимеризации атомов кремния через атом кислорода, отнесение силикатов к разряду сложных оксидов переменного состава, структура силикатов оставалась загадкой. Только открытие в 1912 году явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и создание на его основе нового метода исследования – рентгеноструктурного анализа – оказали решающее влияние на изучение структуры силикатов в 20 веке.

Было установлено, что основным "строительным кирпичом" силикатов и алюмосиликатов является атом кремния (алюминия), окружённый четырьмя атомами кислорода – кремне- (алюмо-) кислородный тетраэдр (рис.5.2).

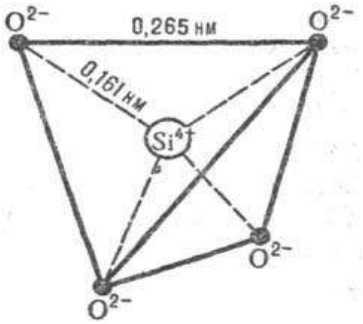


Рис. 5.2. Кремнекислородный тетраэдр

Многообразие же силикатов объясняется разными способами соединения этих тетраэдров, которые обычно сочленяются вершинами с образованием связей Si-O-Si и Si-O-Al. Атомы кислорода, соединяющие тетраэдры, называются мостиковыми, а не соединяющие – немостиковыми.

Рентгеноструктурные исследования выявили следующие общие особенности строения силикатов:

во всех силикатах атомы кремния имеют по отношению к кислороду четвертную координацию, они образуют вместе с кислородом кремнекислородные тетраэдры. Связи кремния с кислородом смешанные ионно-ковалентные, с разной степенью ионности в минералах разной структуры;

кремнекислородные тетраэдры могут быть одиночными, но могут и полимеризоваться, образуя различные анионные группировки;

алюминий в силикатах может играть роль катиона, занимая позиции в октаэдрических пустотах между кислородом, и может входить в тетраэдры $(AlO_4)^{5-}$, занимая в структуре минералов позиции, адекватные с кремнием;

размер тетраэдра $(AlO_4)^{5-}$ и его конфигурация иные, чем у групп $(SiO_4)^{4-}$, характер химических связей тоже отличен, поэтому в силикатах может замещаться алюминием не более половины кремния в тетраэдрах.

Большой вклад в развитие систематики силикатных радикалов внесли академик Н.В.Белов и его школа (1955–1965 годы) и немецкий кристаллохимик Ф.Либау. Согласно взглядам Н.В.Белова, главенствующая роль в формировании структуры силикатов принадлежит катионкислородным полиэдрам, образующим цепи, ленты, колонки. Кремнекислородная составляющая структуры, несмотря на большую энергию связей, обладает большой гибкостью связей Si-O-Si (Si-O-Al) и за счёт этого приспосабливается к основному катионному остову и как бы обволакивает его. Структура кремнекислородных радикалов очень многообразна и зависит от природы катионов.

Для силикатов (по Н.В. Белову) определяющим критерием формирования типа кристаллической структуры является принцип "приспособляемости" кремнекислородных анионных группировок к полиэдрам катионов. В целом, силикаты могут быть подразделены на два класса: соединения с конечными размерами кремнекислородных группировок (островные структуры) и с бесконечными повторениями кремнекислородных тетраэдров при самых различных способах их сочленения.

Выделяют следующие структурные разновидности силикатов.

Ортосиликаты (изолированные тетраэдры SiO_4 или сдвоенные тетраэдры с одним общим атомом кислорода) (рис.5.3).

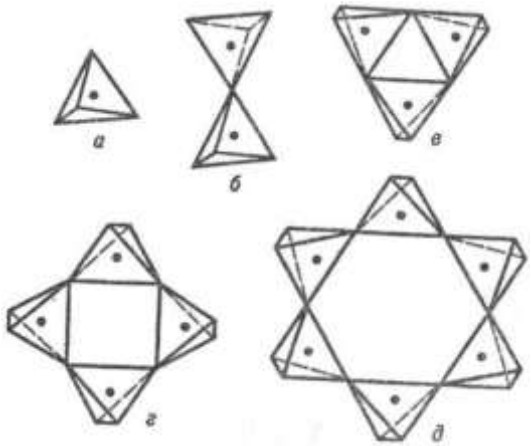


Рис.5.3. Простейшие типы островных кремнекислородных анионных группировок: а) - SiO_4, б) - Si_2O_7, в) - Si_3O_9, г) - Si_4O_{12}, д) - Si_6O_{18}.

Кольцевые силикаты (замкнутые кольца из тетраэдров, имеющих два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами).

Слоистые силикаты (непрерывные слои из тетраэдров; каждый тетраэдр имеет три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами, а вершины кремнекислородных тетраэдров ориентированы в одном направлении.

Каркасные силикаты (трехмерный каркас из тетраэдров, в которых все четыре атома кислорода являются общими с соседними тетраэдрами) – кварц, цеолиты, полевые шпаты.

Цепочечные силикаты - непрерывные одинарные цепочки из тетраэдров, бесконечные в одном направлении; каждый тетраэдр имеет два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами – энстатит $Mg(SiO_3)$, диопсит $CaMg(Si_2O_6)$.

Ленточные силикаты (амфиболы) - двойная цепочка (рис.5.4); Чередование тетраэдров с двумя и тремя атомами кислорода по отношению к соседним тетраэдрам.

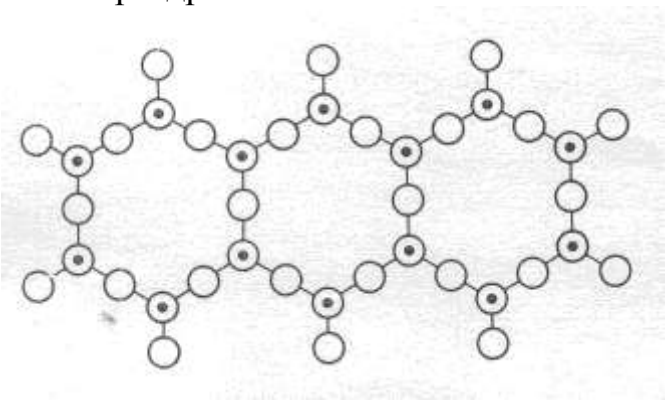


Рис. 5.4. Амфиболовая цепочка

К основным минералам земной коры относятся оливины – ортосиликат магния Mg_2SiO_4, в котором часть катионов магния может быть замещена на железо. Поэтому для оливинов принимается общая формула $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, а их структура образована изолированными тетраэдраэдрами $[SiO_4]^{4-}$, соединёнными между собой катионами. Содержание Fe и Mg варьирует

между двумя конечными членами: форстеритом $Mg_2[SiO_4]$ и фаялитом – $Fe_2[SiO_4]$.

Оливин слагает основные и ультраосновные магматические породы и очень широко распространён в мантии. При увеличении содержания SiO_2 образуются пироксены – метасиликаты натрия, магния, кальция, железа, содержащие метасиликатные цепочки. Главным мотивом структуры пироксенов являются (рис. 5.5) цепочки SiO_4 тетраэдров, вытянутые по оси. В пироксенах тетраэдры в цепочках поочередно направлены в разные стороны.

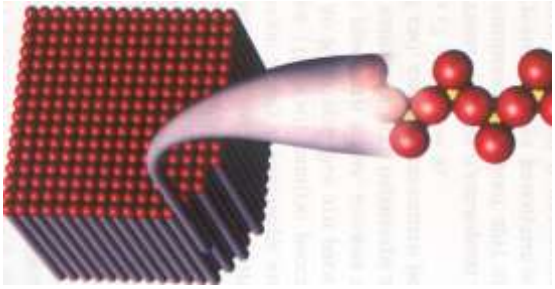


Рис. 5.5. Вытянутая цепочка атомов пироксена

Следующей ступенью полимеризации являются соединения, содержащие ленточные кремнекислородные радикалы.

К ленточным силикатам относятся амфиболы – гидросиликаты кальция, магния, железа. Амфиболы – представители большой группы сложных породообразующих минералов, характеризуемых силикатной структурой с двойной цепью (Si_4O_{11}). Все они содержат воду в виде ионов OH^-. Эти минералы, как считают многие исследователи, возникают при добавлении к веществу мантии обычной воды. Процесс внедрения воды в основные геологические породы мантии Земли происходит постоянно, порождая породы класса серпентина. Английские исследователи отмечают, что даже в полированной каменной облицовке Вестминстерского аббатства (изготовленной из основных горных пород), обнаруживаются частично подвергнутые «серпентизации» участки поверхности, что связано, несомненно, с продолжительными лондонскими дождями. Все минералы класса серпентина сложены из двух сеток. Причем первая состоит из атомов кремния и кислорода, вторая – из атомов магния и кислорода. Вследствие того, что линейные размеры сеток отличаются, они начинают сворачиваться в рулон (рис.5.6).

Рис. 5.6. Структура серпентинита, напоминающая «свернутый коврик»

Дальнейшая конденсация приводит к образованию слоистых силикатов. К их числу относятся слюды и глины.

5.2. Глины – многофазное сырье для производства керамики

Глины – наиболее распространенные горные породы, относящиеся к сложным природным минеральным системам. Термин "глина" употребляется также для обозначения пород, характеризующихся чрезвычайно высокой дисперсностью. Глинами часто называют материалы, в которых глинистые частицы и глинистые минералы составляют значительно меньше половины материала, однако именно *кристаллические глинистые минералы* определяют характерные свойства глин. Ещё на начальном этапе исследований было установлено, что свойства глин меняются в чрезвычайно широких пределах. Оказалось, что глины, сходные по окраске, общему виду и текстуре, могут значительно отличаться по другим свойствам. В последующем выявилась пестрота химического состава глин, однако, было также установлено, что глины одинакового химического состава часто обладают различными физическими свойствами.

С современной точки зрения свойства глинистых материалов определяют следующие факторы:

а) *Состав глинистых минералов.* Свойства глинистой породы определяются составом и относительным содержанием всех присутствующих в её составе глинистых минералов. Кроме того, важно совершенство их кристалличности. Более того, некоторые различия в физических свойствах будут нарастать в том случае, если в глинистом материале несколько глинистых минералов образуют межслойные срастания.

б) *Состав неглинистых минералов.* Неглинистые минералы, присутствующие в глинах, их форма и относительное количество, степень дисперсности оказывают заметное влияние на свойства глин.

в) *Органический материал*. Тип и количество органических веществ, присутствующих в глинах, оказывают существенное влияние на их свойства. Органические включения встречаются в глинах в двух формах: в виде отдельных растительных частиц (обрывков листьев, спор) или в виде органических молекул, адсорбированных на поверхности частиц глинистых минералов.

г) *Обменные ионы и растворимые соли.* Некоторые глины содержат растворимые в воде соли, попавшие в глину во время её накопления или в результате движения грунтовых вод. Физические свойства глинистых материалов в значительной степени зависят от природы и количества адсорбированных обменных ионов. Тот факт, что адсорбированные ионы оказывают значительное влияние на свойства глинистых материалов, подсказывает возможный путь изменения свойств глин.

д) *Микроструктура глинистых пород.* Под микроструктурой здесь будем понимать размер и форму глинистых частиц и микроагрегатов, их взаимную ориентацию и характер связей. Микроструктура глинистых пород

очень чувствительна к изменению условий накопления минерального осадка и его последующих геологических преобразований.

Глинистые минералы являются в основном водными алюмосиликатами, в некоторых из них алюминий полностью или частично замещен железом или магнием. Существенными компонентами отдельных глинистых минералов являются также щелочные и щелочноземельные металлы.

5.2.1. Происхождение глин

Первичные структуры в глинистых породах формируются в результате выветривания и эрозии горных пород, сноса и осаждения минеральных частиц в водных бассейнах преимущественно в зонах тропического климата, получивших название *круговорот геологических процессов* (рис.5.7).

Кругооборот геологических процессов включает в себя:

1 – первичное химическое выветривание и эрозия
2 – седиментация в воде
3 – отложения под воздействием льда
4 – первичный диагенез
5 – изменения под воздействием механических воздействий
6 – первичный метаморфоз
7 – трансформация под действием высоких температур
8 – вторичное выветривание глин.

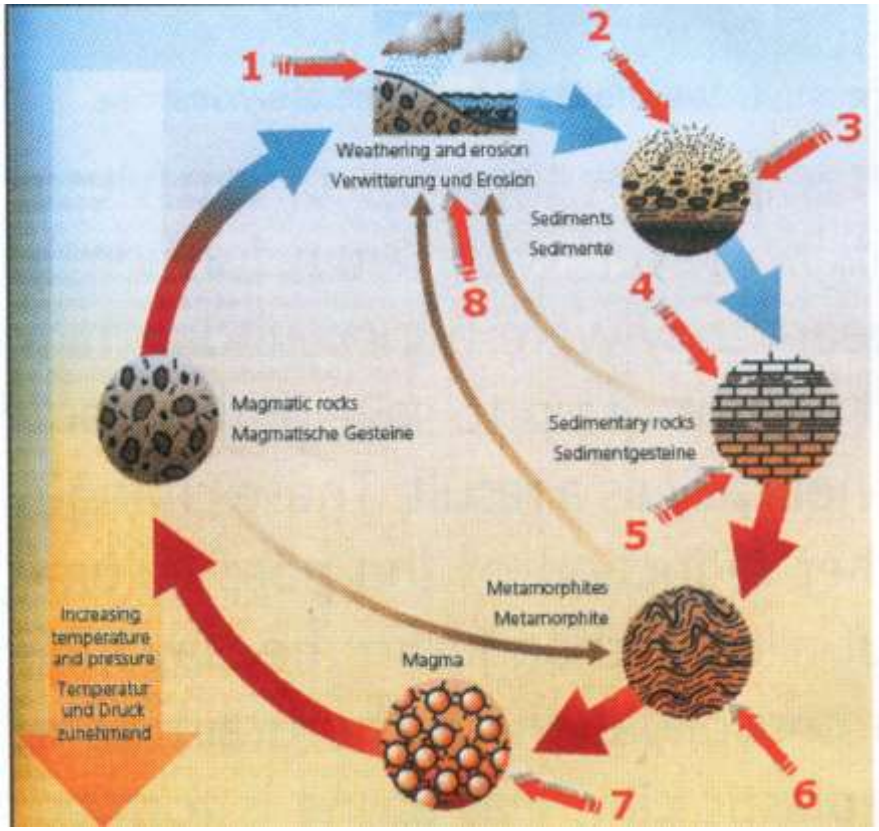


Рис. 5.7. Кругооборот геологических процессов

Бесконечное разнообразие геологических процессов делает эти материалы чрезвычайно сложными. Их минеральная структура на микро и наноуровнях делает их чрезвычайно чувствительными к различным воздействиям.

В ходе геологического развития, когда молодые глинистые осадки погружаются в более глубокие горизонты земной коры и уплотняются, происходят существенные изменения в микроструктуре глинистых пород. Здесь характерно присутствие сплошной неориентированной глинистой массы (матрицы), в которой содержатся беспорядочно расположенные пылеватые и песчаные зёрна, не контактирующие между собой.

На первом этапе из глиняного шлама формируются некоторые структуры. Благодаря отрицательному заряду на плоскостях первичные образования формируют структуры, напоминающие карточный домик. С увеличением глубины залегания возрастает давление. Первичные структуры типа "карточного домика" приобретают преобладающую ориентацию и уплотняются (рис.5.8).

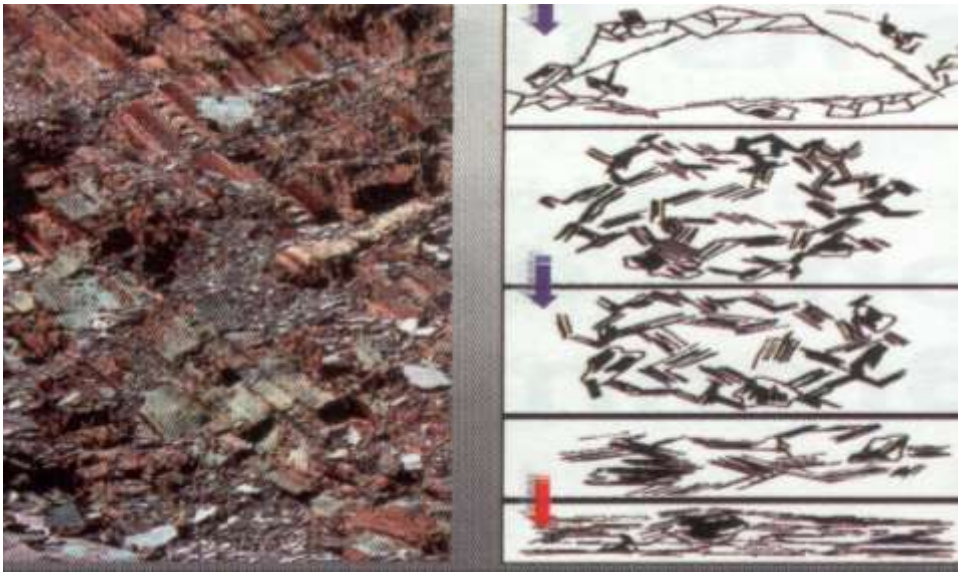


Рис.5.8. Метаморфизм глин

Если глинистые породы попадают на большие глубины, где подвергаются воздействию высокого уплотняющего давления и температуры, то начинается интенсивная перестройка микроструктуры, заключающаяся, прежде всего, в переориентации глинистых частиц в направлении перпендикулярном прикладываемой нагрузке.

Важной стадией является *диагенез глин* – совокупность процессов преобразования водных суспензий и рыхлых осадков в осадочные горные породы в верхней зоне земной коры, за которым следует *метаморфизм глин* – процесс существенного изменения текстуры, структуры и минерального состава под воздействием температуры, давления и глубинных растворов.

Структурообразование в глинистых коллоидных системах начинается с процессов их агрегации и коагуляции в водной среде. Под агрегацией

понимают процесс образования укрупнённых структурных элементов в результате слипания первичных глинистых частиц, потерявших устойчивость. Он развивается в разбавленных глинистых суспензиях и не приводит к их объёмному структурированию. Коагуляция – процесс взаимодействия первичных частиц или их ассоциаций (ультрамикроагрегатов, микроагрегатов и агрегатов) в концентрированных глинистых суспензиях или осадков с образованием сплошной объёмной структуры из твёрдой фазы.

5.2.2. Классификация глинистых минералов и их структура

Предложенная Ральфом Гримом классификация основывается на структурных особенностях глинистых минералов. Подчеркнём, что признак разбухаемости является важным диагностическим критерием при определении глинистых минералов.

К *аморфным глинистым минералам* относятся минералы группы аллофана. Аллофаном назвали материал, заполнявший пустоты в мергеле. Термин аллофан происходит от греческих слов "появляться" и "другой", что указывает на свойство этого минерала изменяться вследствие потери воды.

Кристаллические глинистые минералы подразделяют на двухслойные и трехслойные.

Двухслойный тип (слоистые структуры состоят из пакетов, содержащих один слой кремнекислородных тетраэдров и один слой алюмокислородных октаэдров) в свою очередь подразделяют на следующие:

1) изометрические - группа каолинита (каолинит, накрит);
2) удлиненные - группа галлуазита.

Трехслойный тип (слоистые структуры состоят из двух слоёв кремнекислородных тетраэдров и расположенных между ними диоктаэдрических и триоктаэдрических слоев) в свою очередь подразделяют на следующие:

1) с разбухающей решеткой
а) изометрические
группа монтмориллонита (монтмориллонит, соконит)
вермикулит
б) удлиненные
нонтронит, саронит, гекторит
2) с неразбухающей решеткой
группа иллита

В настоящее время термин **"монтмориллонит"** употребляется для обозначения всей группы глинистых минералов с разбухающей решёткой, за исключением вермикулита. Вермикулит обладает разбухающей решёткой, которая в отличие от решётки монтмориллонита разбухает только в ограниченной степени. Термин "иллит" (от штата Иллинойс) был введён в качестве общего термина, обозначающего слюдоподобные

глинистые минералы, хотя в отечественной литературе для слюдоподобных глинистых минералов чаще используют термин "гидрослюда". Термин "хлорит" был введен для обозначения группы зелёных водных силикатов, которые близки к слюдам, в составе хлоритов весьма важную роль играют оксиды железа.

В кристаллической решетке глинистых минералов выделяют кремнеземистые слои (рис.5.9) и гиббситовые слои, напомним, что гиббсит (рис.5.10) это гидроксид алюминия.

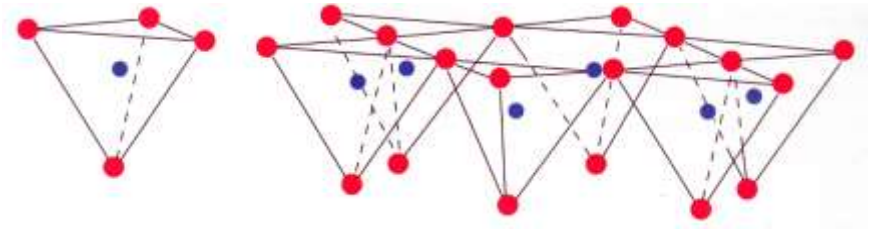


Рис.5.9. Кремнеземистый лист, формирующий гексагональную структуру слоистых глинистых минералов

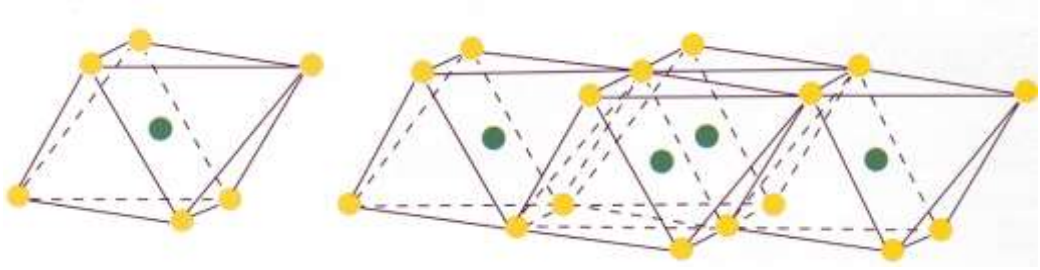


Рис.5.10. Гиббситовый слой глинистых минералов

В тетраэдрическом слое каждые атомы кислорода принадлежат двум центрально расположенным атомам кремния, таким образом, общая формула этого слоя SiO_2 (но не SiO_4). Связь кристаллической решетки обеспечивается тем, что атомы кислорода отбирают электроны у центрально расположенного атома кремния, тем самым достигается равновесие в решетке сил отталкивания и притяжения. В кристаллической решетке расстояние между положительно заряженным ионом кремния и отрицательно заряженными атомами кислорода составляет 1,62 нм. Отрицательно заряженные атомы кислорода в основании тетраэдрического слоя создают достаточно сильное локальное электрическое поле (рис.5.11).

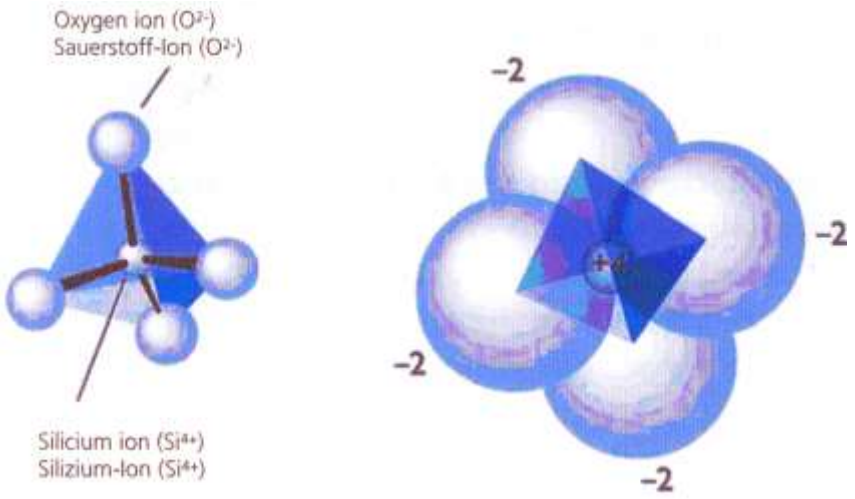


Рис.5.11. Распределение зарядов в тетраэдрическом слое

Особенность кристаллической решетки **каолинита** (рис.5.12) заключается в том, что кремнеземистые листы (слой Т) связаны в ней с *преобразованными* гиббситовыми слоями (слой О).

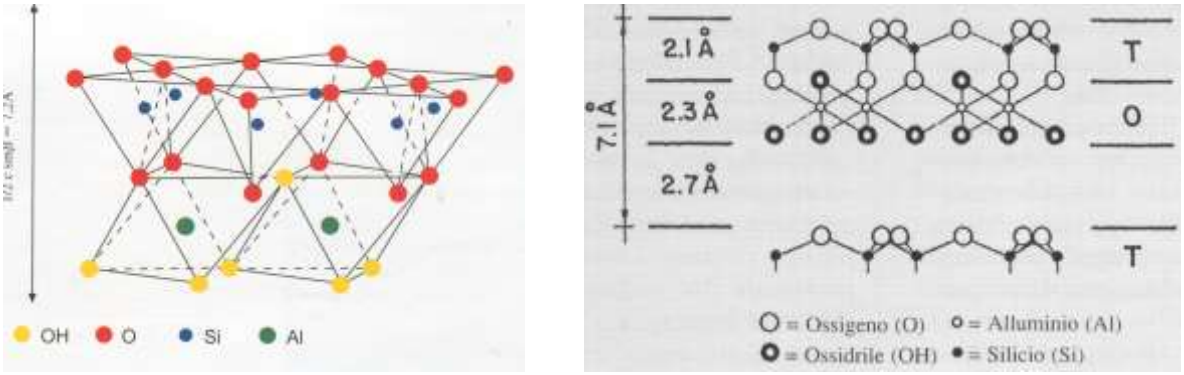


Рис.5.12. Кристаллическая решетка глинистого минерала каолинит (слева) и его структурная модель (справа)

В реальных глинах часто происходят изоморфные замещения атомов алюминия на атомы железа или магния (рис.5.13).

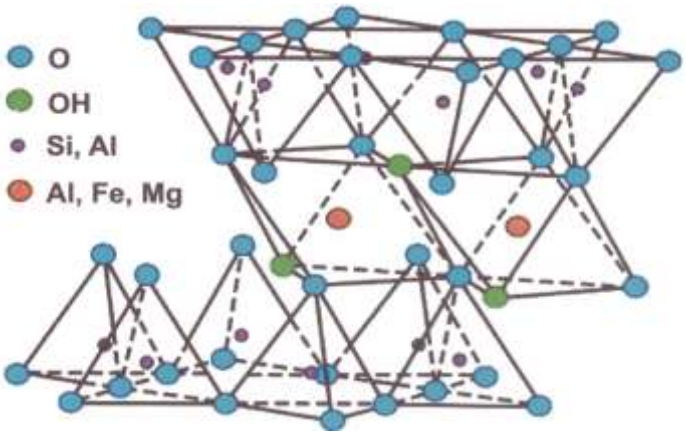


Рис.5.13. Кристаллическая решетка каолинита с учетом изоморфных замещений

В Приволжском федеральном округе в глинах часто присутствует глинистый минерал монтмориллонит. Монтмориллонит имеет достаточно сложную слоистую структуру, в которой связи между слоями обеспечиваются, в том числе взаимодействием атомов натрия и кальция (рис.5.14).

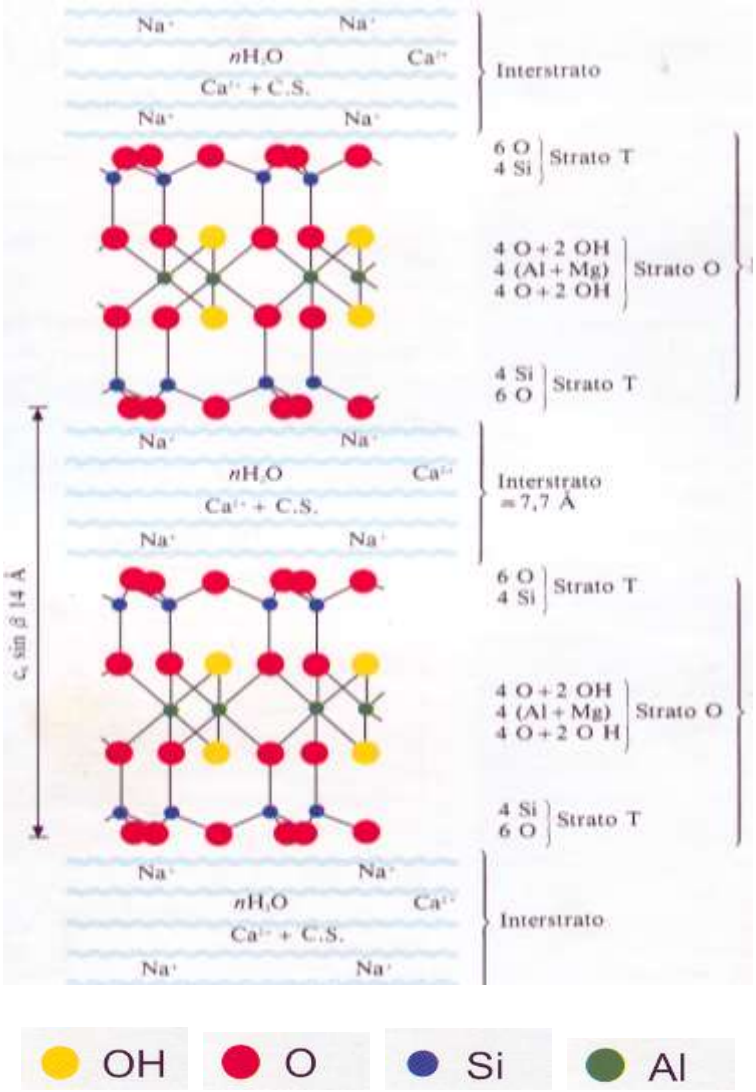


Рис.5.14. Кристаллическая решетка глинистого минерала монтмориллонит

С удивительной способностью монтмориллонита – легко расслаиваться и образовывать в воде тончайшие (всего около 1 нм) «обособленные» слои глины – связано широкое применение этого минерала в самых различных отраслях промышленности.

В кристаллической решетке глинистого минерала клинохлор группы хлорита (рис.5.15) появляется дополнительный бруситовый слой. Заметим, что глинистый минерал хлорит не имеет ничего общего с химическим элементом хлор. Напомним, что хлор был выделен в 1774 г. из породы зеленого цвета, благодаря чему и получил свое название (chloros – зеленый). Соответственно глины с высоким содержанием хлорита имеют зеленый оттенок.

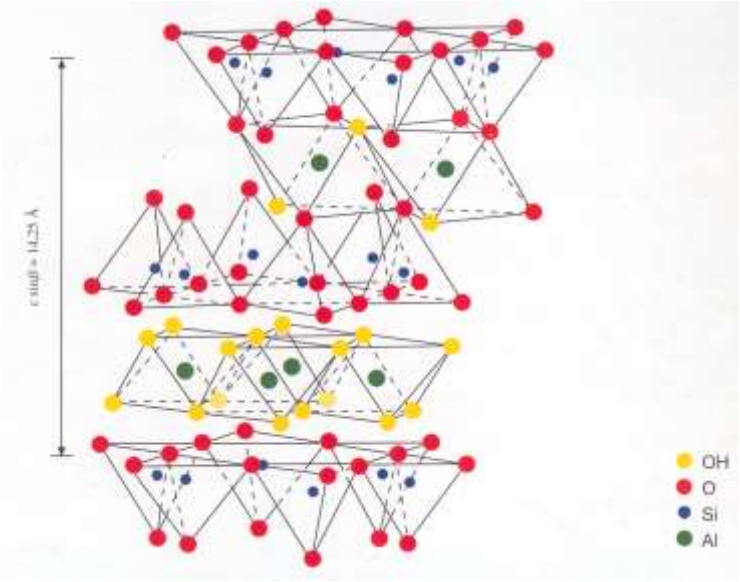


Рис.5.15. Кристаллическая решетка минерала клинохлор

В литературе приводятся данные о *текстуре* глинистого минерала каолинит, которая представлена слоями почти правильных шестиугольников размером 2 – 3 мкм (рис.5.16).

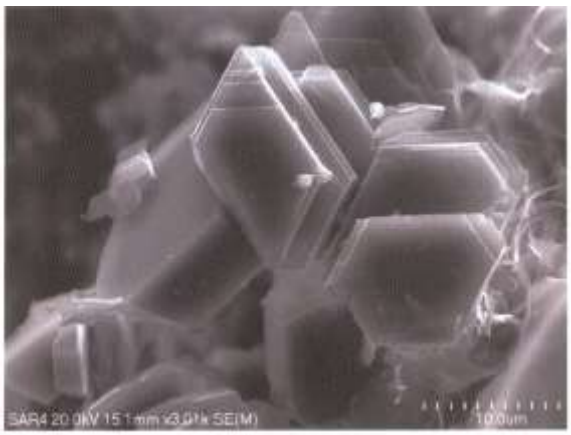


Рис.5.16. РЭМ изображение глинистого минерала каолинит

Напомним, что каолинами называют глины с высоким содержанием минерала каолинит, что находит отражение в их химическом составе. Высокое содержание Al_2O_3 свидетельствует о большом количестве глинистых минералов. Теоретически возможное максимальное содержание Al_2O_3 в каолините составляет 39,5%. Например, в каолините Просяновского месторождения Днепропетровской области содержание Al_2O_3 составляет 37,5%, широко используемый в различных отраслях промышленности Европы каолин марки WBB содержит 37,4% Al_2O_3.

Нами были исследованы каолиновые глины Новоорского месторождения (Оренбургская область) и Власово-Тимонинского месторождения (Московская область) (рис.5.17, 5.18, 5.19).

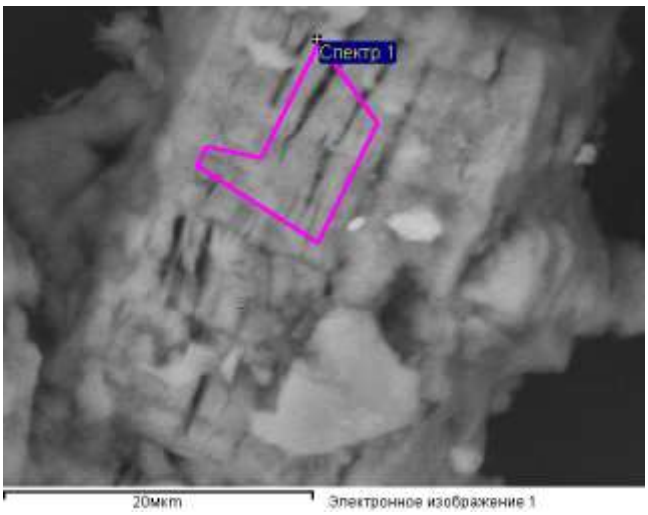


Рис.5.17. РЭМ изображение каолиновой глины Новоорского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 70, Al – 14, Si – 16%

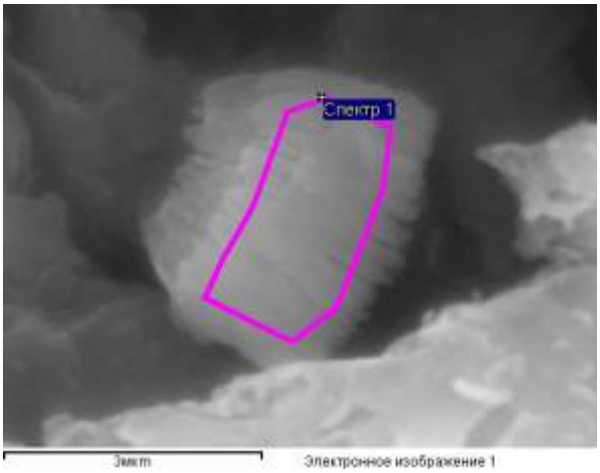


Рис.5.18. РЭМ изображение глины Власово-Тимонинского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 57, Mg - 1, Al – 13, Si – 26, Fe – 2%

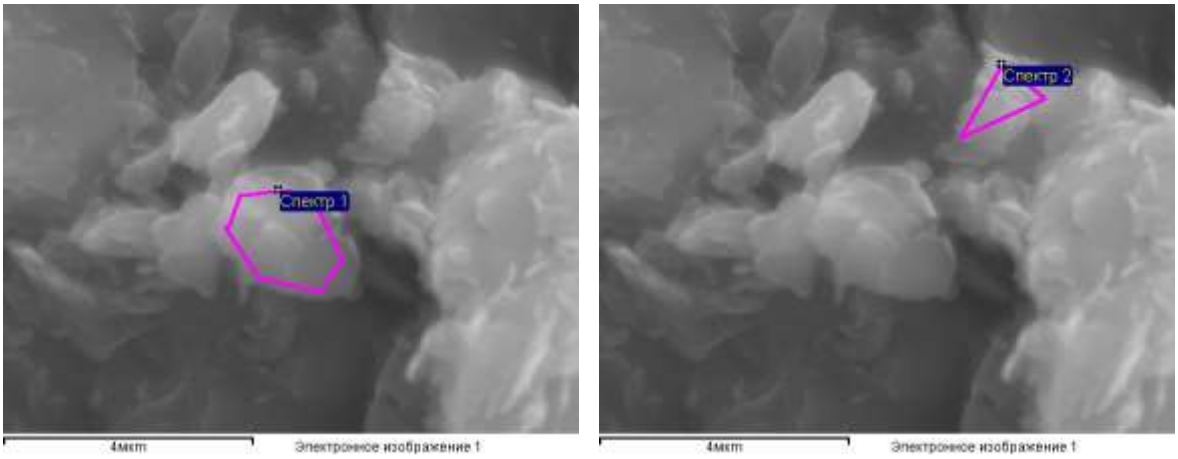


Рис.5.19. РЭМ изображение глины Власово-Тимонинского месторождения. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 63, Mg - 1, Al – 11, Si – 20, K – 3, Fe – 2%
«Спектр 2»: O – 66, Mg - 1, Al – 10, Si – 18, K – 2, Ti – 1, Fe – 2%

Каолин традиционно является основным компонентом производства фарфора, в некоторых изданиях его рассматривают отдельно от глин.

Значительно более сложную форму имеет тесктура монтмориллонита (рис.5.20).

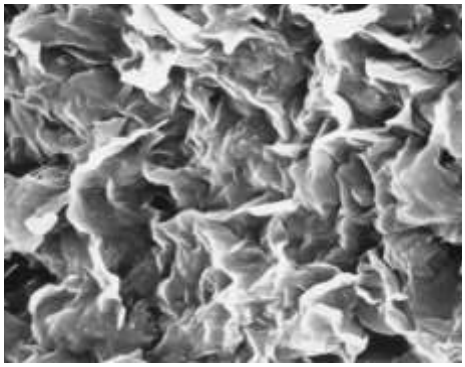


Рис.5.20. РЭМ изображение глинистого минерала монтмориллонит

Некоторые глины состоят из одного глинистого минерала, но многие глины представляют собой смесь глинистых минералов, их называют полиминеральными.

5.3. Другие составляющие глинистых пород

Слюды — группа минералов-алюмосиликатов, обладающих слоистой структурой и имеющих общую формулу

$$R_1(R_2)_3\,[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2, \qquad (5.1)$$

где R_1 *= Na, K,* R_2 *= Al, Mg, Fe, Li.*

Слюда — один из наиболее распространённых породообразующих минералов. Важное значение среди слюд имеет минерал мусковит.

Мусковит - $K_2O{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}\ 2H_2O$. Природный минерал (рис.5.21), представляющий собой продукт первой стадии выветривания полевых шпатов. Встречается повсеместно, в частности в гранитных пегматитах, в гнейсах, в слюдяных сланцах. Плотность $(2{,}7 - 3{,}0)\times10^3$ $^{кг}/_{м3}$, твердость 2,5 – 3. Легко расщепляется на тончайшие гибкие и упругие листочки.

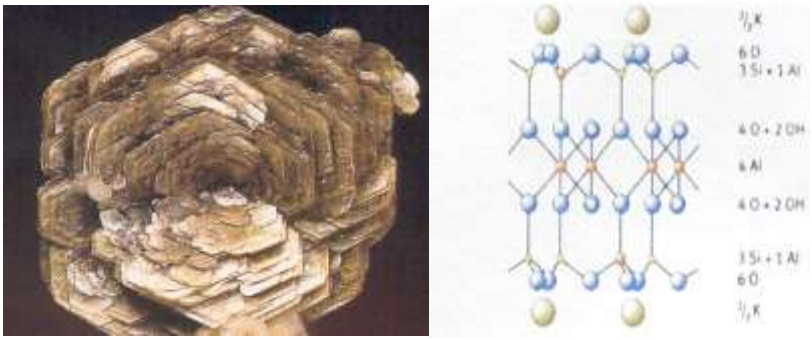


Рис. 5.21. Минерал мусковит: фото и структура

Слюды обладают относительно высоким зарядом, сконцентрированным в одном слое, поэтому катион калия, компенсируя этот заряд, удерживается очень прочно. Другой фактор «фиксации» атома калия – близкое соответствие величины его ионного радиуса величине полости между смежными кремнекислородными гексагональными кольцами, что удовлетворяет условию координации этого иона по кислороду с числом 12, которая необходима для плотнейшей упаковки.

Кварц. Глинистые породы кроме глинистых минералов, как правило, содержат некоторое количество неглинистых минералов, из которых наиболее важными являются кварц, кальцит, полевые шпаты и пирит.

Большая часть свободного кремнезема в земной коре встречается в виде низкотемпературной модификации α-кварца, что связано с широким диапазоном его стабильного существования. В кристаллической структуре кварца (рис.5.22) отсутствует центр симметрии, вследствие чего он встречается в природе в виде двух разновидностей. Структуры кварца, образующие спирали могут иметь левую или правую закрутку.

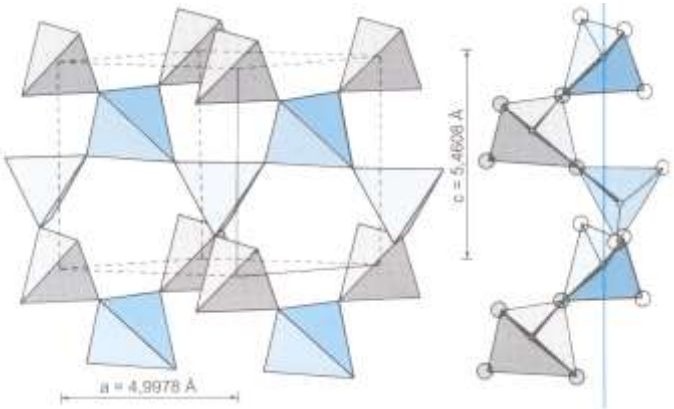


Рис.5.22. Кристаллическая решетка кварца

Известны три кристаллические полиморфные формы диоксида кремния, образующиеся при атмосферном давлении: кварц, тридимит и кристобалит. Они характеризуются кристаллическими решетками, состоящими из кремнекислородных тетраэдров, соединенных друг с другом вершинами. Различие в структурах заключается в разной пространственной ориентации тетраэдров. По этой причине переход из одной полиморфной формы в другую затруднен. При температуре ниже 1470°С кристобалит менее стабилен по сравнению не только с кварцем, но и с тридимитом. При продолжительном нагревании до очень высокой температуры кварц даже в отсутствие примесей начинает постепенно превращаться в кристобалит, причем даже тогда, когда переход протекает при температуре ниже 1470°С, т.е. в области, в которой устойчивым является не кристобалит, а тридимит. Этот результат соответствует известному правилу Оствальда, согласно которому образование вещества, существующему в различных модификациях, протекает ступенчато таким образом, что сначала образуется менее устойчивая модификация, которая затем превращается в более

устойчивую. Кристобалит, как менее устойчивая модификация образуется в первую очередь и может сохраняться потому, что его превращение в тридимит приобретает заметную скорость только в присутствии примесей. Структурные и полиморфные переходы диоксида кремния связаны с изменением его удельного объема (табл.5.1.)

Таблица 5.1. Изменение удельного объема кремнезема при полиморфных превращениях

Модификация	Удельный объем, $см^3/г$	Изменение удельного объема, %
α-кварц	0,3766	4,940
β-кварц	0,3952	9,944
α-тридимит	0,4345	1,956
β-тридимит	0,4430	3,023
α-кристобалит	0,4300	4,186
β-кристобалит	0,4480	1,004
Плавленый кварц	0,4525	-

Халцедон - это скрытокристаллическая разновидность кварца, состоящая из тончайших волокон, различимых лишь под микроскопом. Халцедон с большим количеством примесей в виде тонко рассеянного красящего вещества (в том числе оксидов железа и алюминия) называют яшмой.

Кварц является основной компонентой морских или речных песков, которые, как правило, присутствуют в глинах. В качестве примесей в песках обычно встречаются полевые шпаты, слюда, карбонаты, гипс, магнетит, реже – другие минералы. Это вызывает бесконечное разнообразие песков (рис.5.23 – 5.26). Эти снимки любезно предоставлены доцентом Южного федерального университета Талпа Б.В.

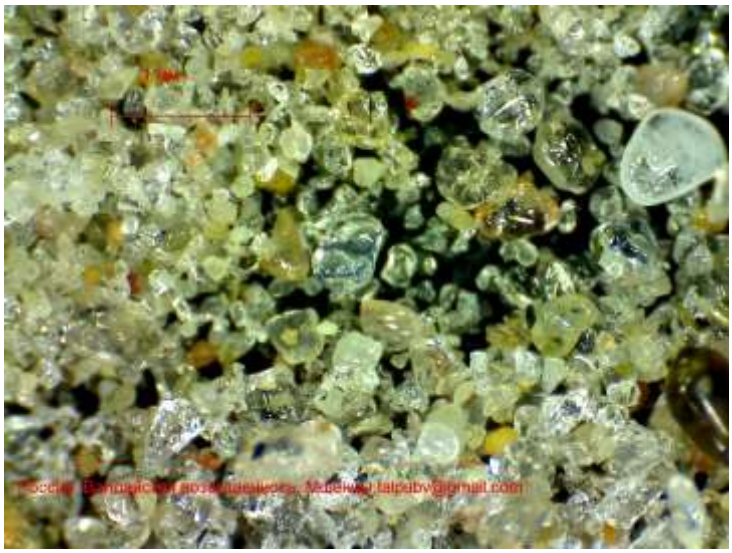


Рис.5.23. Песок. Россия, Валдайская возвышенность

Рис.5.24. Песок эолового происхождения Россия, Куршская коса

Рис.5.25. Песок. Германия, Леверкрузен

Рис.5.26. Песок. ОАЭ, Аравийская пустыня

В глинах часто присутствуют карбонаты, в том числе и кальцит, который отличается достаточно тонкой структурой (рис.5.27).

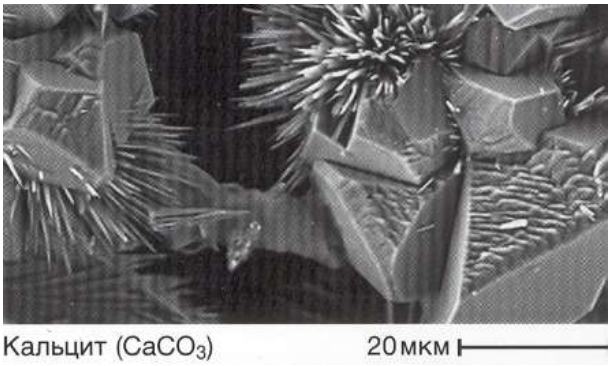


Рис.5.27. РЭМ изображение кальцита

Присутствующие в глинах полевые шпаты делятся на плагиоклазы (непрерывный ряд твердых растворов в системе альбит – анортит) и калиевый полевой шпат (ортоклаз). Плагиоклазы образуют изоморфный ряд минералов, отличающихся содержанием натрия и кальция (рис.5.28).

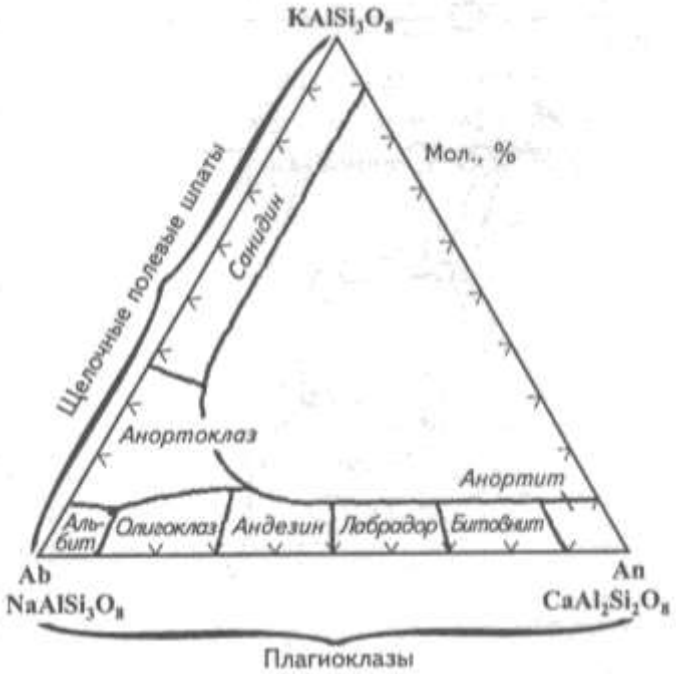


Рис.5.28. Полевые шпаты

Чисто натриевый плагиоклаз— *альбит* имеет химическую формулу $Na[AlSi_3O_8]$, формула чисто кальциевого плагиоклаза — *анортита* $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Между этими конечными членами ряда располагается богатый натрием и кремнекислотой, но бедный кальцием олигоклаз, вслед за которым идут более основные, более богатые кальцием и бедные кремнекислотой *андезин* и *лабрадор*, далее в этом ряду располагаются богатые кальцием основные плагиоклазы — *битовнит* и не содержащий натрия *анортит*.

Альбит - каркасный алюмосиликат группы полевых шпатов – натриевый полевой шпат (рис.5.29). Распространенный минерал, его структурная

формула Na [Al Si_3O_8]. Твердость по шкале Мооса 6 – 7. Температура плавления 1100° С.

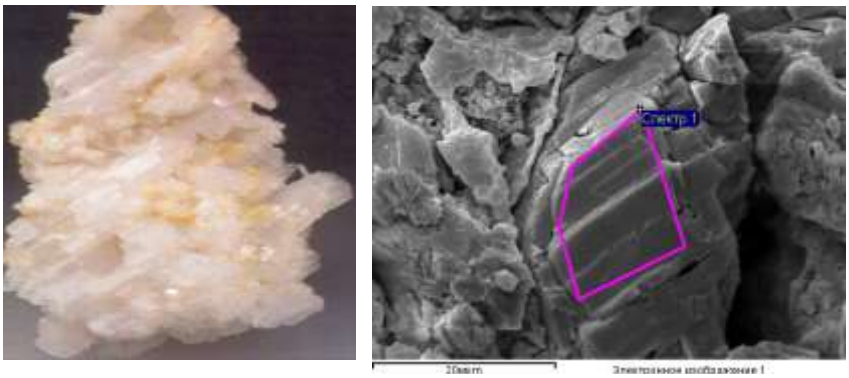


Рис.5.29. Альбит: фото и РЭМ изображение реликтового альбита в образце керамики. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 51, Na – 4, Al – 9, Si – 35%

Анортит - кальциевый полевой шпат, его структурная формула $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Один из распространенных минералов группы полевых шпатов. Твердость по шкале Мооса 6 – 7, температура плавления 1550°.

В глинистых материалах железистые примеси часто присутствуют в виде гематита α-Fe_2O_3, магнетита Fe_3O_4, гетита $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, лимонита гетита $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$, других гидроксидных соединений, а также пирита FeS_2.

Кроме того, определенное количество ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} содержится в глинах в виде изоморфных твердых растворов, в алюминатных и алюмосиликатных соединениях, в том числе в глинистых минералах. Напомним, что само строение глинистых минералов обусловливает возможность образования Fe-содержащих растворов при изоморфных замещениях. Примеси соединений железа являются наиболее характерными и широко распространенными окрашивающими примесями, присутствующими во многих сырьевых материалах для силикатных производств.

5.4. Исследования глин

5.4.1. Гранулометрический состав глин

Резкой границы между размерами глинистых частиц и размерами неглинистых минералов в глинистых отложениях провести нельзя. Однако большое число анализов показало, что глинистые минералы имеют общую тенденцию концентрироваться в виде частиц, не превышающих по размеру 1 мкм. Как правило, частицы глинистого минерала монтмориллонит имеют меньшие размеры, чем частицы каолинита, а средний размер зерен кварца на порядок выше размера зерен глинистых минералов (рис.5.30).

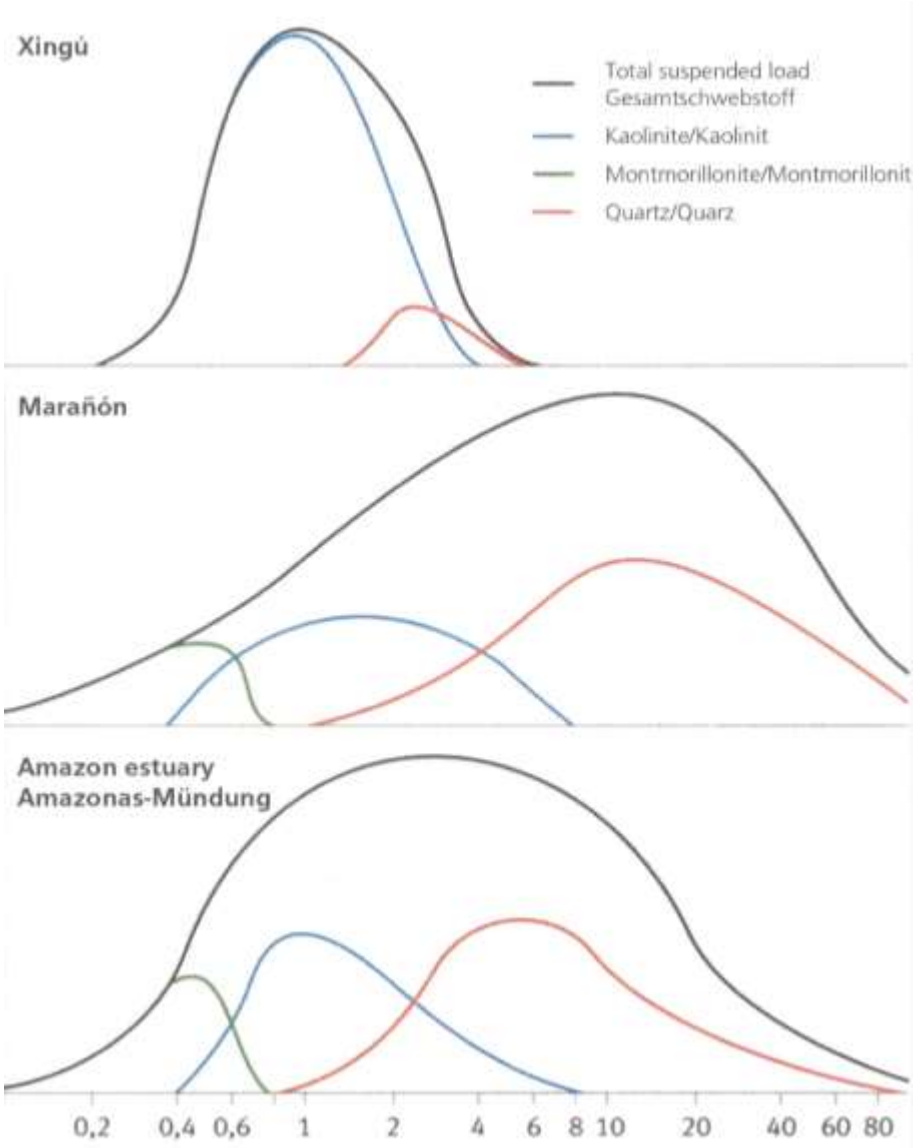


Рис.5.30. Распределение частиц по размерам (в мкм) глин различных месторождений. Синий цвет – частицы каолинита, зеленый – монтмориллонита, красный – кварца, черный – суммарное распределение по размерам различных частиц месторождения

При анализе гранулометрического состава часто строят так называемую диаграмму Винклера - Охотина (рис.5.31).

Точка «А» на диаграмме означает, что в данной глине количество частиц размером менее 2 мкм составляет 30%, количество частиц размером 2 – 20 мкм – 40%, количество частиц размером более 20 мкм – 30%. Исходя из практического опыта, в диаграмме выделяют зоны, наиболее благоприятные для производства той или иной продукции. Отметим, что в процессе совершенствования технологии производства, зоны, благоприятные для производства той или продукции, существенно расширяются.

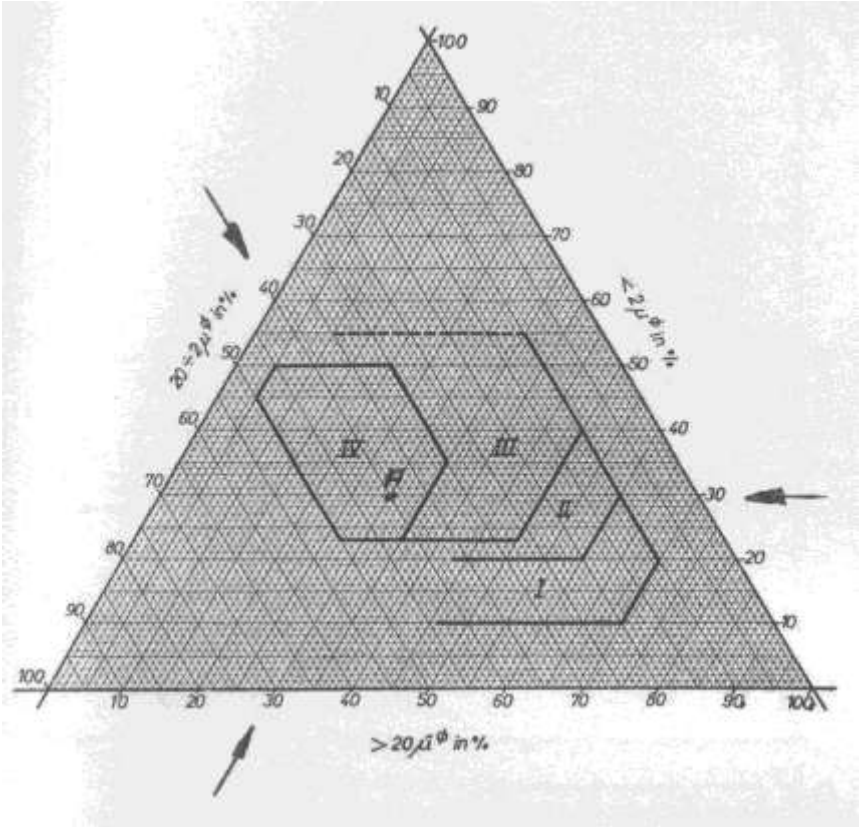


Рис.5.31. Диаграмма Винклера – Охотина

Для проведения гранулометрического анализа в настоящее время широко используется прибор HORIBA LA-950, с помощью которого одновременно можно определить изменение гранулометрического состава под воздействием ультразвука.

Известно, что реакционная способность керамического сырья зависит от его дисперсности. Учитывая, что ультразвуковая обработка является одним из видов механической активации, нами были проведены исследования о влиянии ультразвуковой обработки на дисперсность керамического сырья. Установлено, что традиционное керамическое сырье – полиминеральные глины чувствительны к воздействию ультразвука.

Глины Алексеевского месторождения без воздействия ультразвука (рис. 5.32) имеют средний размер 40 мкм.

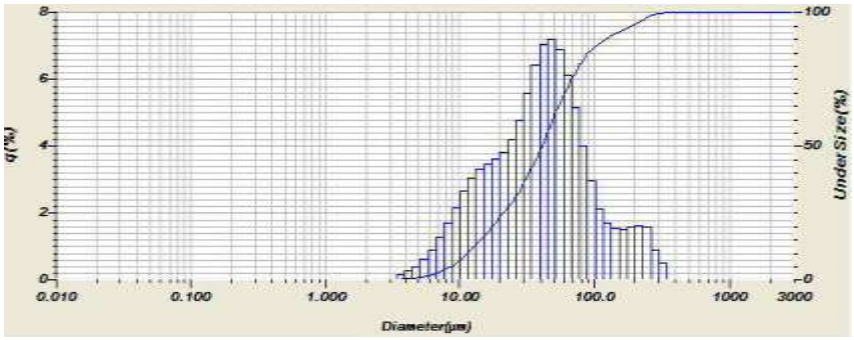


Рис. 5.32. Распределение частиц по размерам глины Алексеевского месторождения (без ультразвуковой обработки)

После минутной обработки распределение частиц по размерам существенно меняется (рис.5.33), их средний размер – 20 мкм.

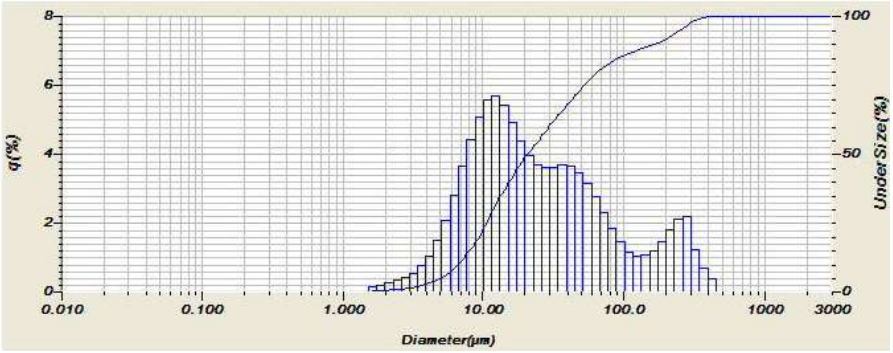


Рис. 5.33. Распределение частиц по размерам глины Алексеевского месторождения (ультразвуковая обработка 1 мин)

После 4 минут обработки ультразвуком (рис.5.34), средний размер частиц 15 мкм, в распределении частиц по размерам выделяются 3 максимума: 10 мкм, 40 мкм и 300 мкм. Отметим, что доля частиц размером более 100 мкм в результате ультразвуковой обработки не меняется и сохраняется на уровне 20%. Доля частиц размером менее 10 мкм, наоборот, существенно возрастает с 10 до 40%.

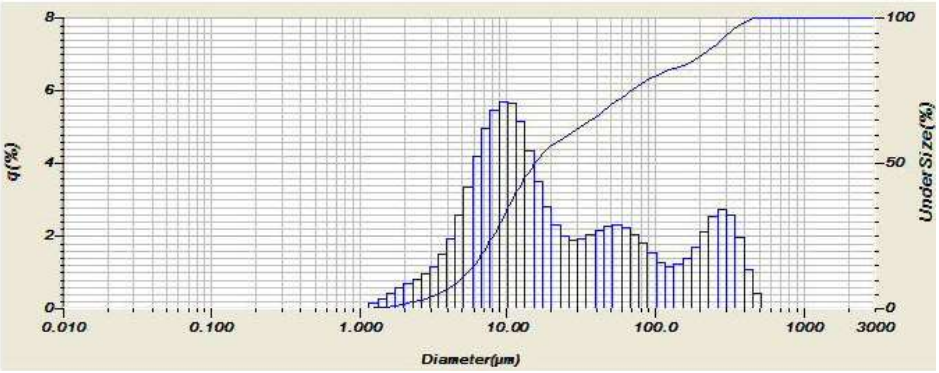


Рис. 5.34. Распределение частиц по размерам глины Алексеевского месторождения (ультразвуковая обработка 4 мин)

Можно предположить, что частицы размером более 100 мкм представляют собой зерна кварца. Снижение среднего размера частиц происходит, прежде всего, за счет разрушения агрегатов глинистых минералов.

Глины Салмановского месторождения, отличающиеся высоким содержанием карбонатов, без воздействия ультразвука (рис.5.35) имеют средний размер 15 мкм. В распределении частиц по размерам присутствуют два «горба» с максимумами 10 мкм и 50 мкм.

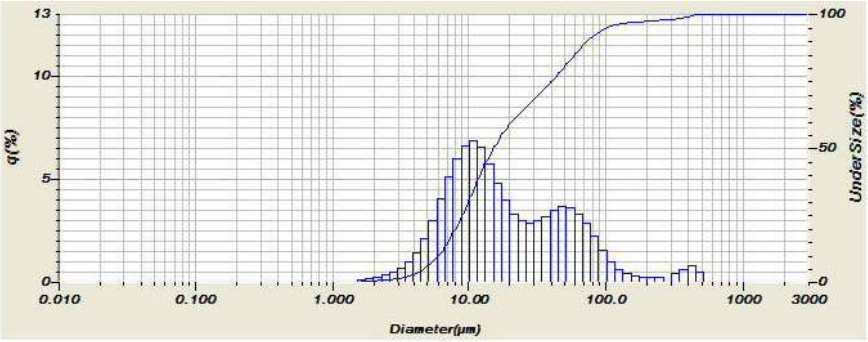


Рис. 5.35. Распределение частиц по размерам глины Салмановского месторождения (без ультразвуковой обработки)

После 2 минут ультразвуковой обработки (рис.5.36) их средний размер – 6,1 мкм.

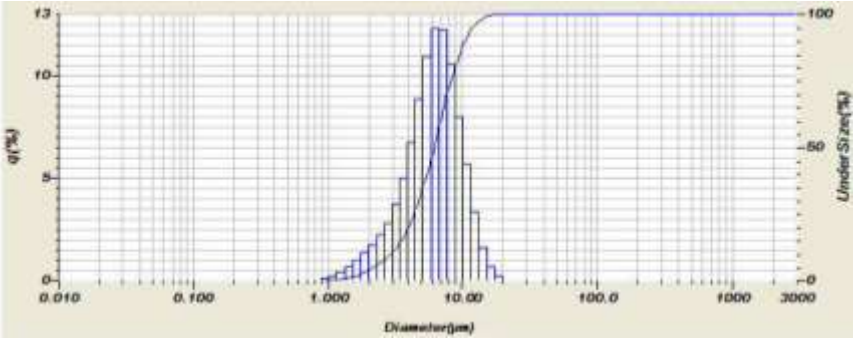


Рис. 5.36. Распределение частиц по размерам глины Салмановского месторождения (ультразвуковая обработка 2 мин)

5.4.2. Структура, химический и минеральный состав глин

Структура глины Сахаровского месторождения достаточно неравномерная, она представлена зернами различных фракций (рис.5.37).

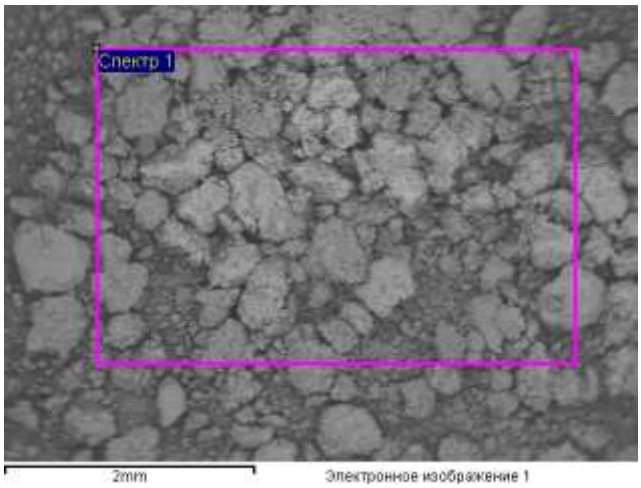


Рис.5.37. РЭМ изображение образца глины Сахаровского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 71, Mg – 1, Al – 4, Si – 18, K – 1, Ca – 3, Fe - 2%

Частицы глины представлены конгломератами, состоящими из более мелких образований. Конгломераты глин имеют различный элементный состав (рис.5.38, 2.4, 2.5).

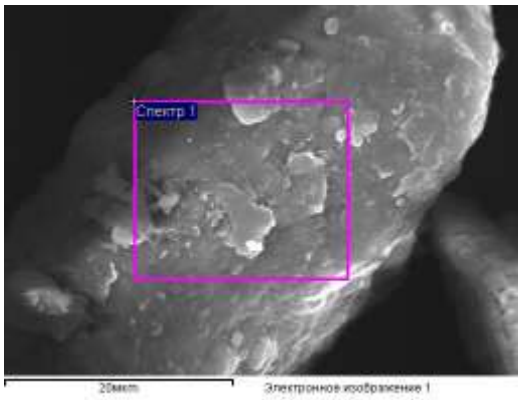


Рис.5.38. РЭМ изображение образца глины Сахаровского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 63, Na – 1, Mg – 1, Al – 8, Si – 21, K – 1, Ca – 1, Fe - 4%

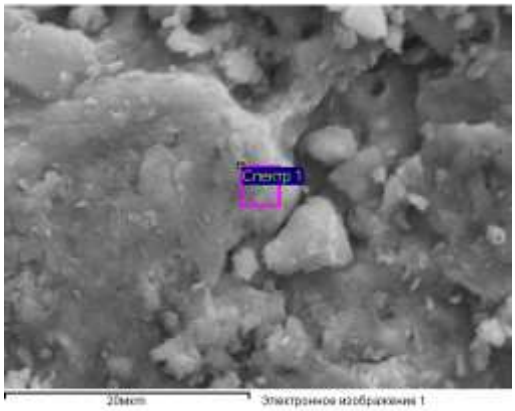


Рис.5.39. РЭМ изображение образца глины Сахаровского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 71, Mg – 3, Al – 7, Si – 14, K – 1, Fe - 4%

Полиминеральные глины исключительно разнообразны по своему химическому составу (табл.5.2).

Таблица 5.2. Химический состав некоторых глин республики Татарстан, в %

Месторождения	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Кощаковское	67,3	0,6	9,6	3,3	0,4	0,1	5,8	1,9	1,2	2,1
Н. Суксинское	69,5	0,7	12,6	5,0	0,2	0,1	1,7	1,5	0,9	2,1
Арское	69,4	0,6	13,1	4,3	0,3	0,1	1,9	1,4	1,4	1,9
Ключищинское	69,1	0,8	11,7	4,8	-	0,1	2,6	1,7	1,0	2,0

Минеральный состав глин на территории республики Татарстан тоже весьма различен (рис.5.40 – 5.43).

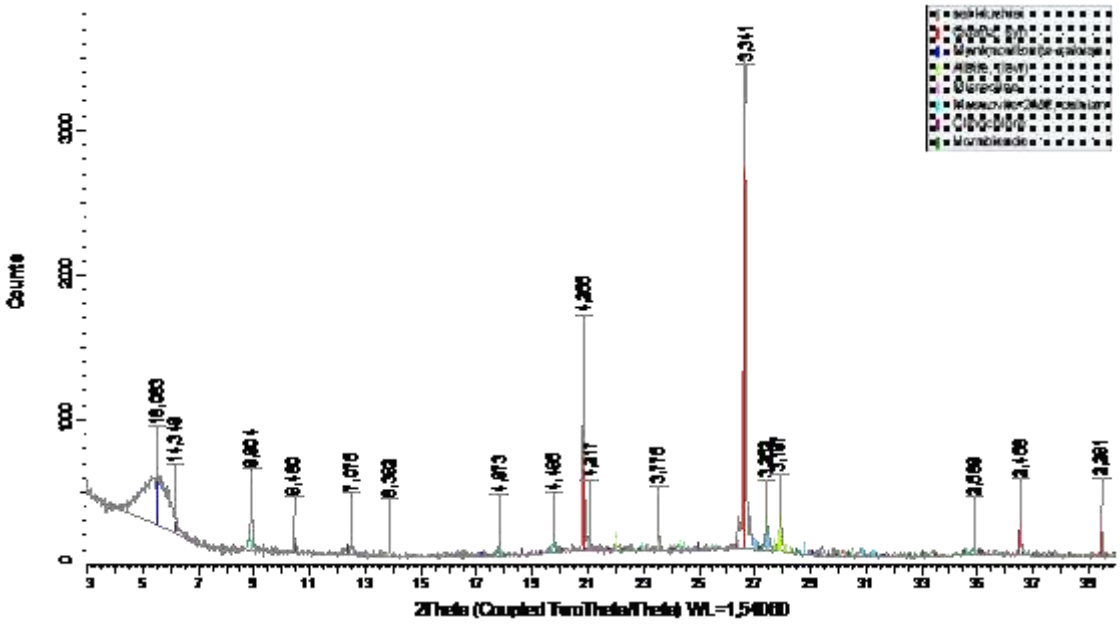


Рис.5.40. Дифрактограмма глины Ключищинского месторождения

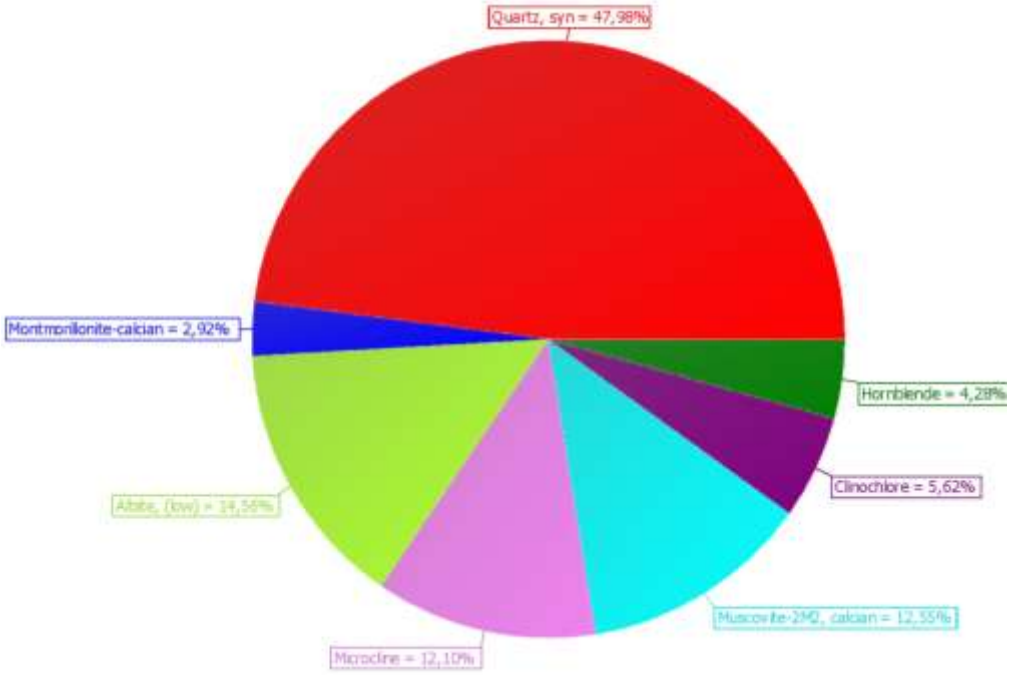


Рис.5.41. Минеральный состав глины Ключищинского месторождения. Количественный анализ выполнен в программе Difrac.eva по пиковым значениям межплоскостных отражений

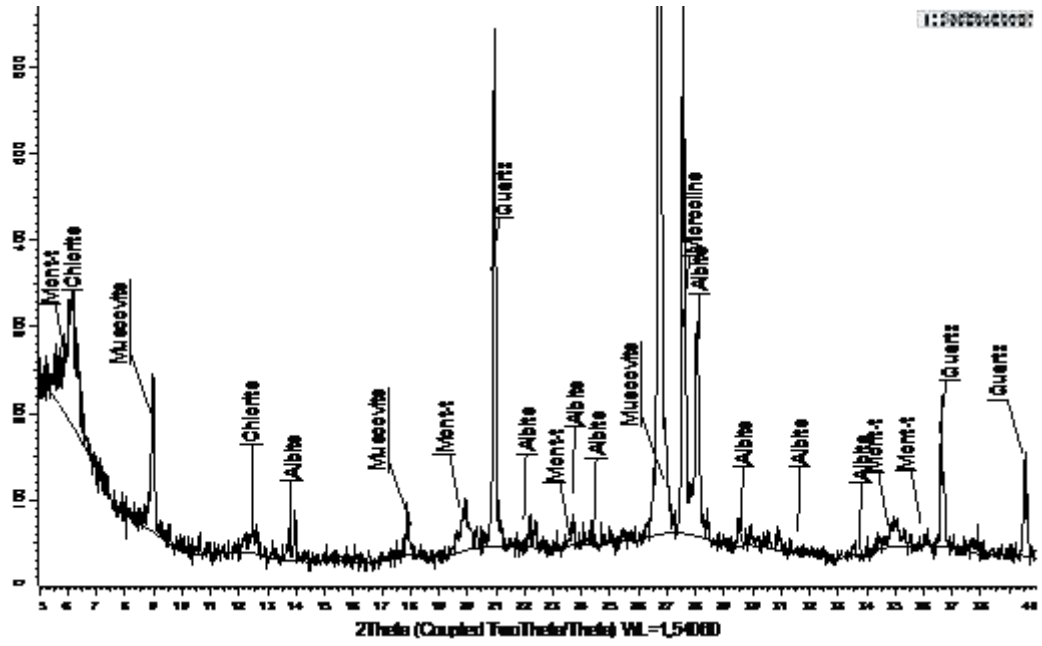


Рис.5.42. Дифрактограмма глины Буинского месторождения

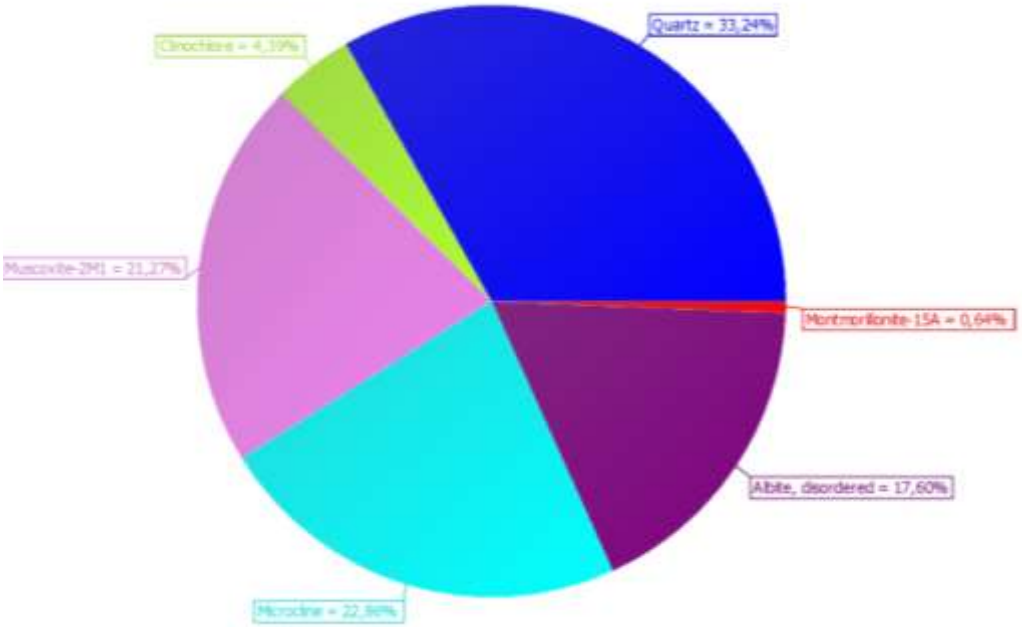


Рис. 5.43. Минеральный состав глины Буинского месторождения. Количественный анализ выполнен в программе Difrac.eva по пиковым значениям межплоскостных отражений

Глины с высоким содержанием карбонатов имеют особенности состава и структуры. В глине Салмановского месторождения содержание атомов кальция выше содержания атомов кремния (рис.5.44).

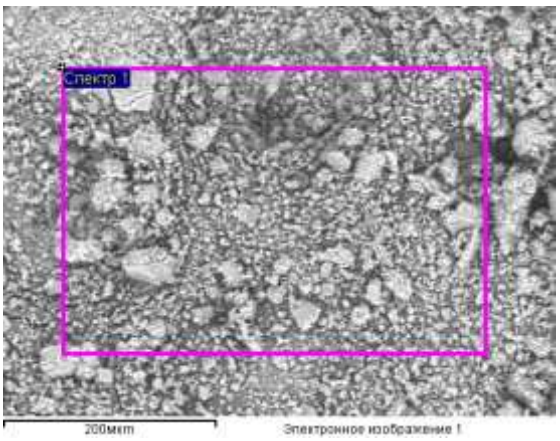


Рис.5.44. РЭМ изображение глины Салмановского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 72, Mg – 1, Al – 4, Si – 10, K – 1, Ca – 11, Fe - 1 %

Карбонаты в глине представлены своеобразными бутонами (рис.5.45). Эти бутоны состоят из еще более высокодисперсных лепестков толщиной в десятки нанометров (рис.5.46).

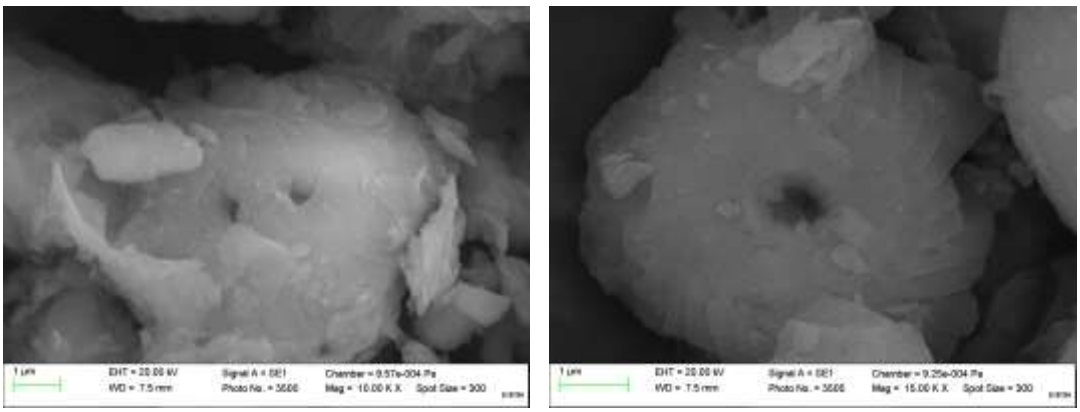


Рис.5.45. РЭМ изображение глины Салмановского месторождения

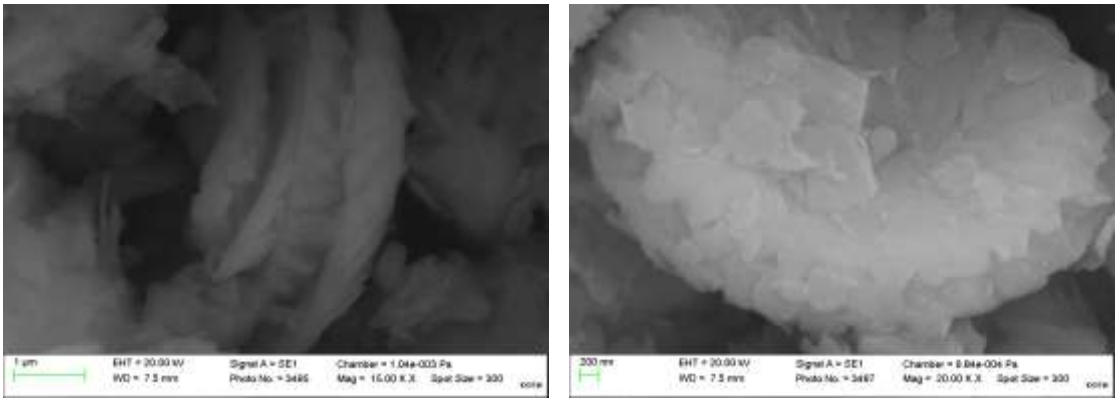


Рис.5.46. РЭМ изображение глины Салмановского месторождения

В глине Старкинского месторождения карбонаты представлены, как и в Салмановской глине, высокодисперсными образованиями (рис.5.47).

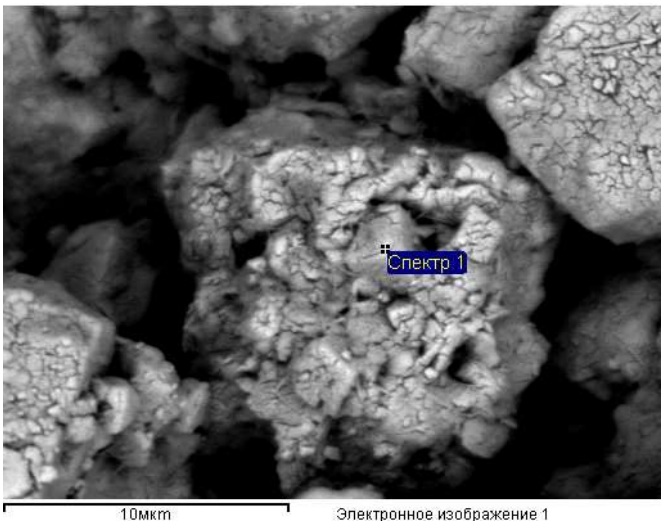


Рис.5.47. РЭМ изображение Старкинской глины. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 74, Mg – 11, Al – 2, Si – 3, Ca - 10%

В структуре глины идентифицируются конгломераты различной дисперсности (рис.5.48).

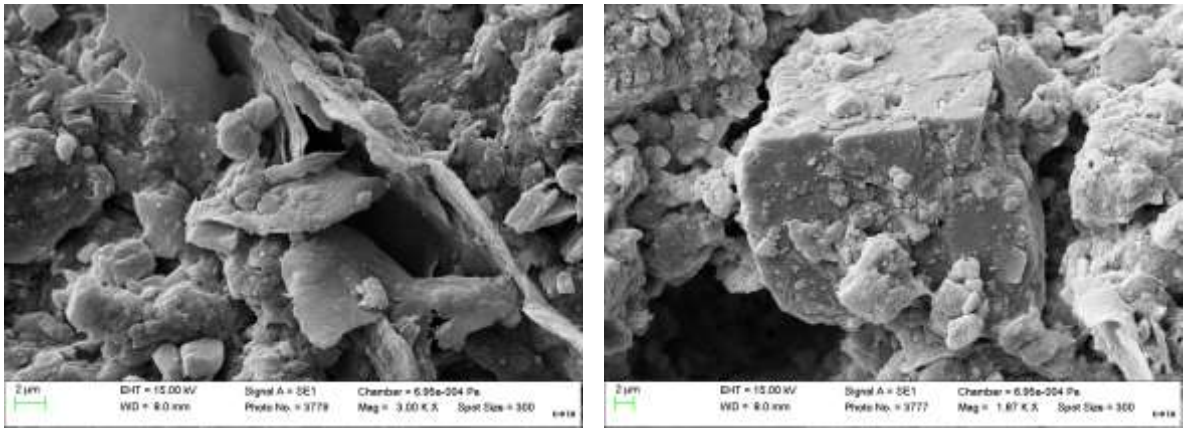


Рис.5.48. РЭМ изображение Старкинской глины

5.5. Кремнистые породы

В зависимости от геологических условий полимеризации кремнекислородных тетраэдров в природных силикатных системах могут синтезироваться различные *метастабильные формы* свободного кремнезема. В основном это низкотемпературные модификации α-кристобалита – от хорошо окристаллизованного до частично раскристаллизованного, который называют опал-кристобалит-тридимитовой фазой. Термином «*опал-кристобалит-тридимитовая фаза*» (ОКТ-фаза) в отечественной литературе принято называть основной полезный компонент **кремнистых пород**. В структурном отношении ее представляют как сочетание рентгеноаморфного опала и микроблоков α-кристобалита и α-тридимита.

Кремнистые породы, несмотря на общее название, могут различаться как по внешним признакам (цвет, структура), так и по условиям образования.

Характерной особенностью кремнистых пород (диатомиты, трепелы, опоки, радиоляриты) является, с одной стороны, наличие аморфной активной кремнекислоты, а с другой – их тонкопористая структура. Совокупность указанных свойств обусловливает их высокую химическую активность, что делает их весьма важным компонентом керамического производства.

Основным источником кремнезема для образования кремнистых пород принято считать его запасы в Мировом океане. Россия располагает крупнейшими месторождениями кремнистых пород, разведанные запасы оцениваются в 2,5 млрд $м^3$.

Трепел, диатомит, опока образуют особую группу кремнистых пород. Общим для всех этих пород является то, что все они в значительной мере сложены опалом. Входящие в состав этой группы породы можно разделить на следующие:

а) породы, сложенные органическими остатками;

б) породы без явно выраженной органогенной структуры (трепелы – рыхлые породы и опоки – плотные породы), сложенные мельчайшими зернышками опала и халцедона и содержащие иногда незначительное количество органических остатков.

Кремнистые породы относятся к числу наиболее распространенных видов наноструктурированного сырья, которое используется во многих отраслях промышленности. Многогранное их использование обусловлено как фазовым, так и структурным разнообразием основных компонентов кремнистых пород. Химический состав кремнистых пород отличается высоким содержанием кремнезема (до 99%).

Высокодисперсное состояние полностью разупорядоченных, *термодинамически неравновесных* форм кремнезема позволяет относить их к природным нанообъектам. Если для кристаллических структур характерно наличие ближнего и дальнего порядка, то особенность строения рентгеноаморфного кремнезема состоит в том, что в его структуре имеется ближний порядок, но отсутствует дальний порядок в расположении координационных групп атомов.

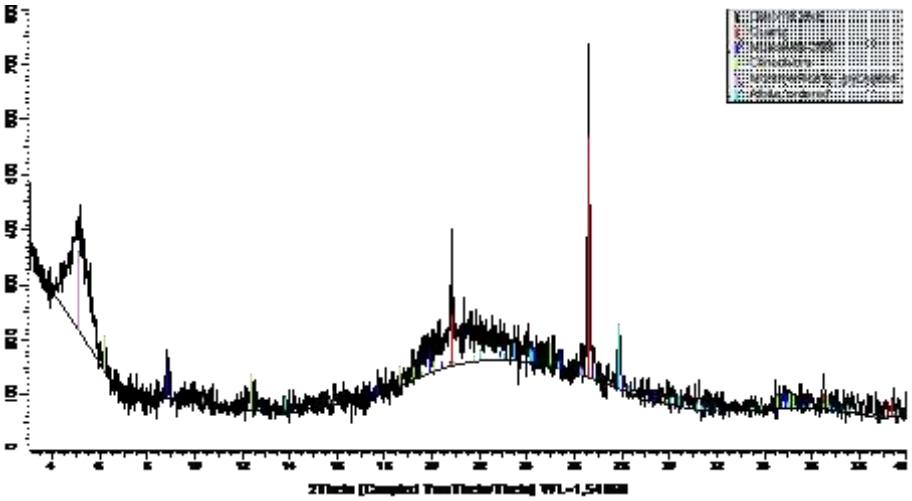


Рис.5.49. Дифрактограмма диатомита Ирбицкого месторождения

При рентгенографических исследованиях диатомита Ирбицкого (Свердловская область) месторождения (рис.5.49) установлено, что рентгеноаморфная фаза в нем составляет 56%. В кристаллической фазе 29% занимает монтмориллонит, 20% мусковит, 17% клинохлор, 11% альбит и 23% кварц.

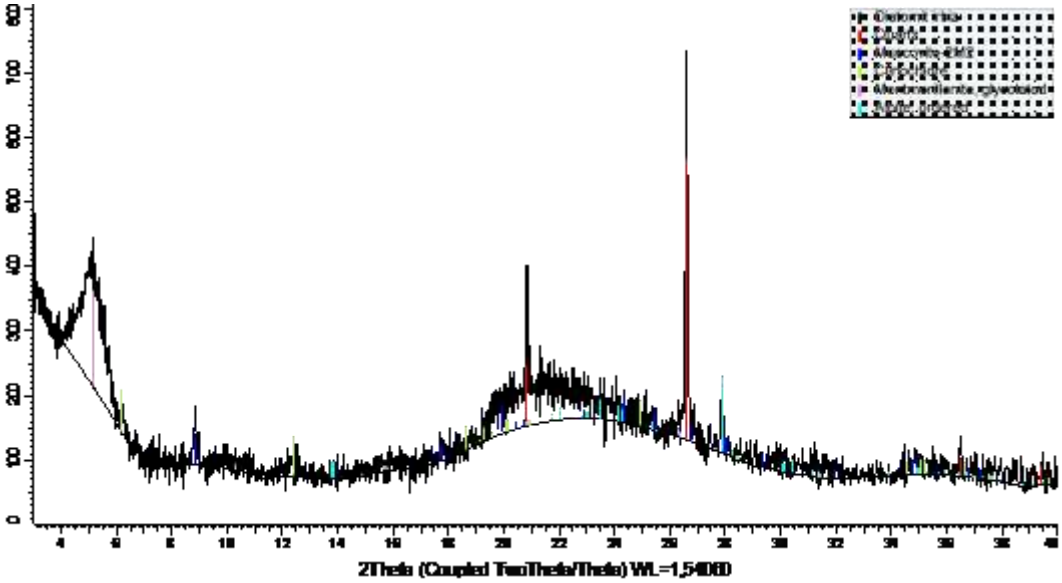


Рис.5.49. Дифрактограмма диатомита Ирбицкого месторождения

В отличие от диатомита Ирбицкого месторождения в фазовом составе диатомита Шарловского месторождения (Ульяновская область) глинистые минералы не зафиксированы (рис.5.50). Содержание аморфной фазы составляет 52%, кварца 43, ортоклаза 4, псевдоволластонита 1%.

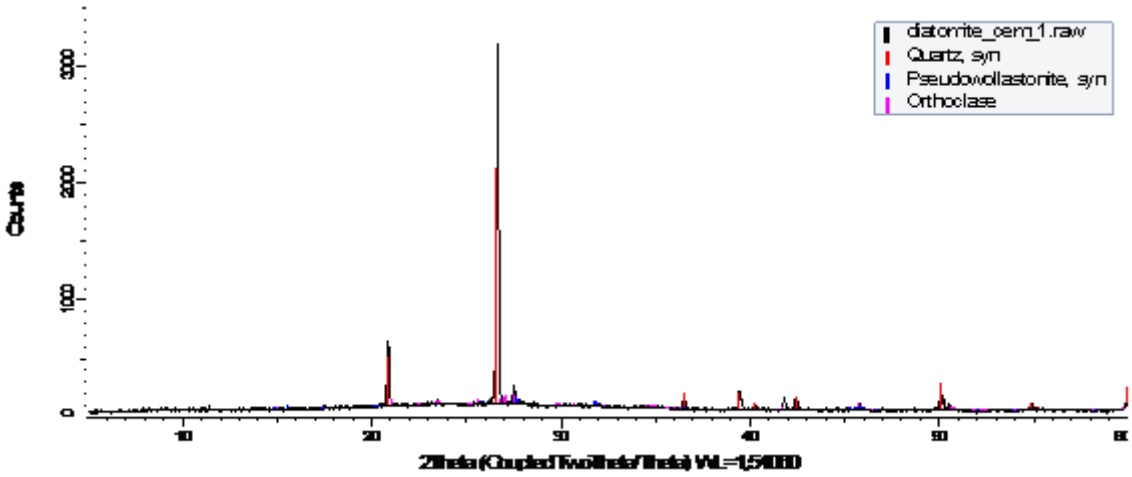


Рис.5.50. Дифрактограмма диатомита Шарловского месторождения

В структуре диатомита отмечаются характерные поры преимущественно нанометрового диапазона (рис.5.51).

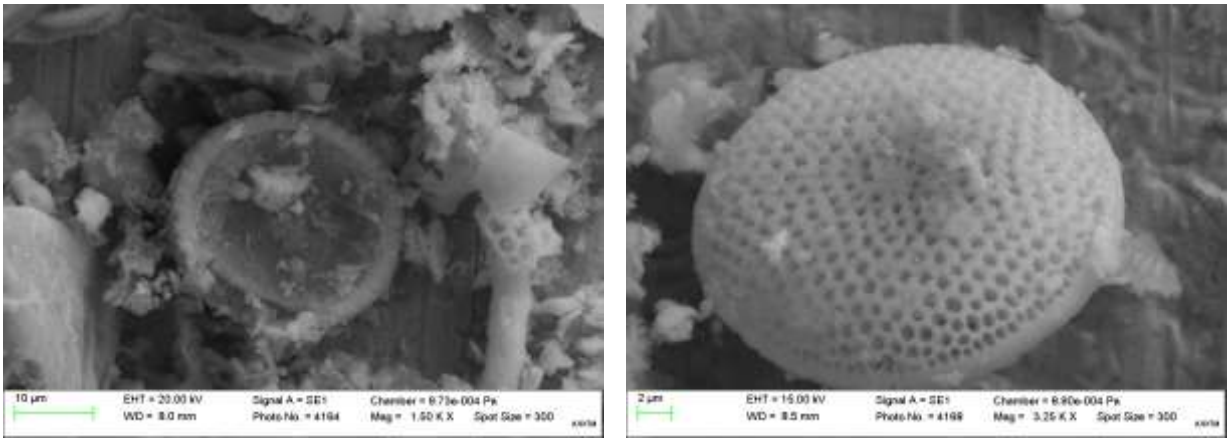


Рис.5.51. РЭМ изображения диатомита Шарловского месторождения

Структура трепела Первомайского месторождения (республика Чувашия) характеризуется высокой дисперснстью (рис.5.52, 5.53).

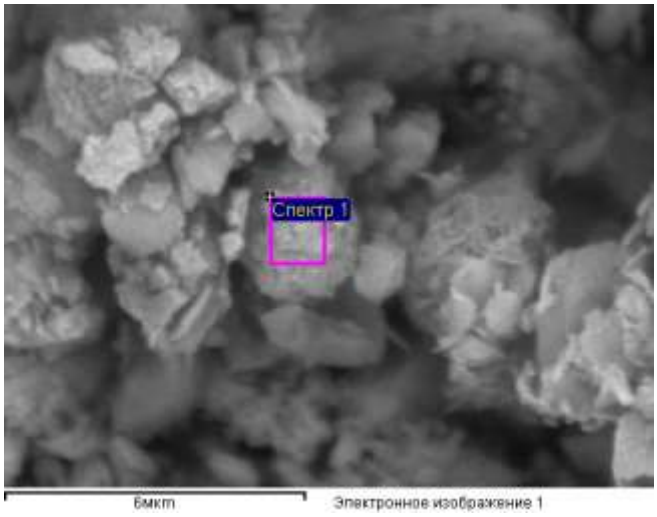


Рис.5.52. РЭМ изображения трепела Первомайского месторождения. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 71, Al – 1, Si – 27, Ca – 1%

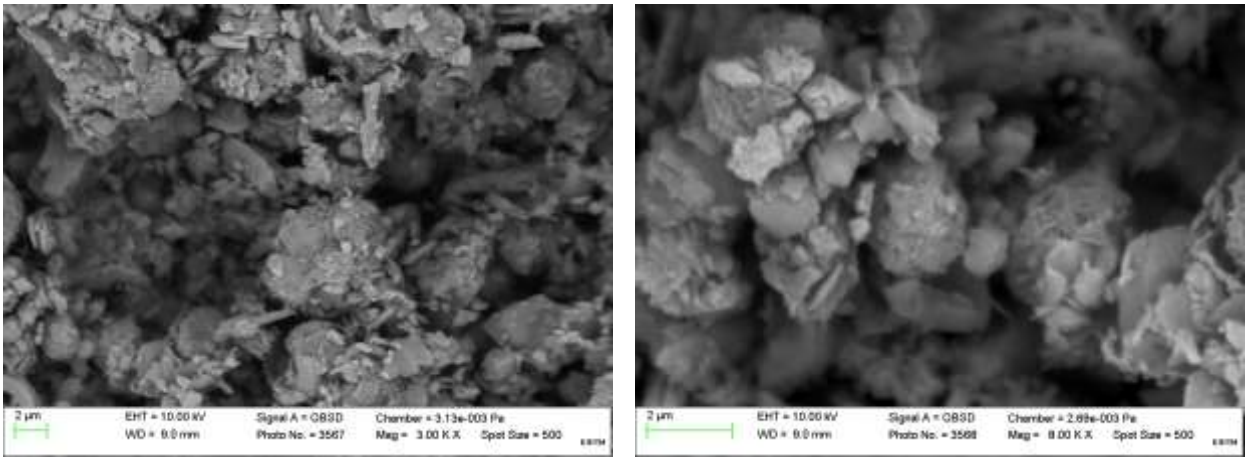


Рис.5.53. РЭМ изображение трепела Первомайского месторождения

В химическом составе трепела Ново-Айбесиновского месторождения (республика Чувашия) отмечается высокое содержание оксида кальция (табл.5.3).

Таблица 5.3. Химический состав (содержание в % на абсолютно сухую навеску) трепела Ново-Айбесиновского месторождения

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ппп	Сумма
42,29	0,24	4,3	2,0	25,69	0,41	0,15	0,9	0,15	23,66	99,75

Структура трепела Ново-Айбесиновского месторождения (рис.5.54) представлена высокодисперсными зернами с включениями более крупных, но «рыхлых» образований.

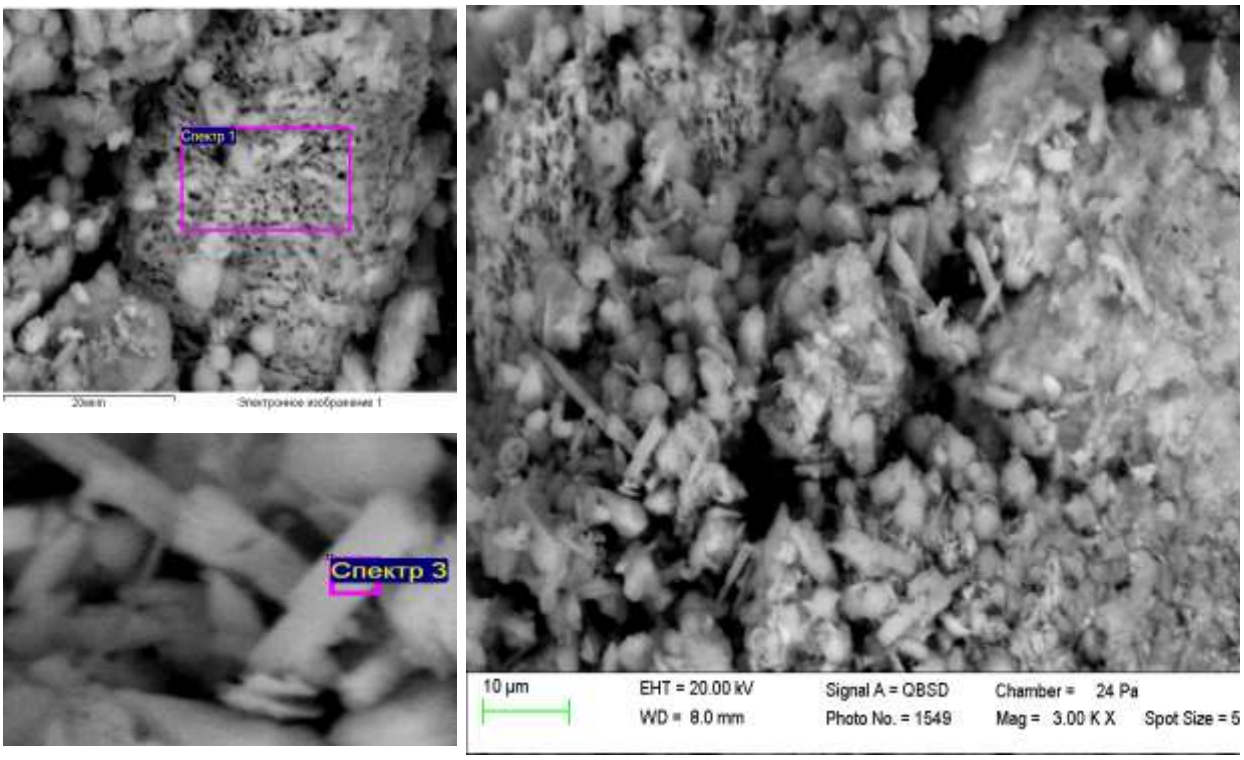


Рис.5.54. РЭМ изображение трепела Ново-Айбесиновского месторождения. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных «Спектр 1»: C – 12,5, O – 65,0, Al – 0,6, Si – 3,4, Ca – 18,1, Fe – 0,4 % «Спектр 3»: O – 68.0, Al – 3,5, Si – 22,8, Ca – 5,7 %

Распределение частиц по размерам трепела Ново-Айбесиновского месторождения (рис.5.55) тоже весьма специфично, оно имеет 3 максимума: 500 нм, 60 мкм и 500 мкм, их средний размер 51 мкм.

После воздействия (1 мин) ультразвуком доля частиц с размером менее 1 мкм существенно возрастает и составляет 10%, в распределении частиц по размерам наблюдаются уже 4 максимума: 500 нм, 4 мкм, 50 мкм и 400 мкм. Доля частиц размером свыше 100 мкм сокращается с 25 до 10%. Средний размер частиц уменьшается в 4 раза и составляет 13,6 мкм.

После 2 минут ультразвуковой обработки доля частиц с размером менее 1 мкм составляет уже 20%, доля частиц размером свыше 100 мкм сокращается до 5%, средний размер частиц составляет 9,3 мкм.

После 3 минут ультразвуковой обработки доля частиц размером менее 1 мкм составляет уже 25%, средний размер частиц - 7,5 мкм.

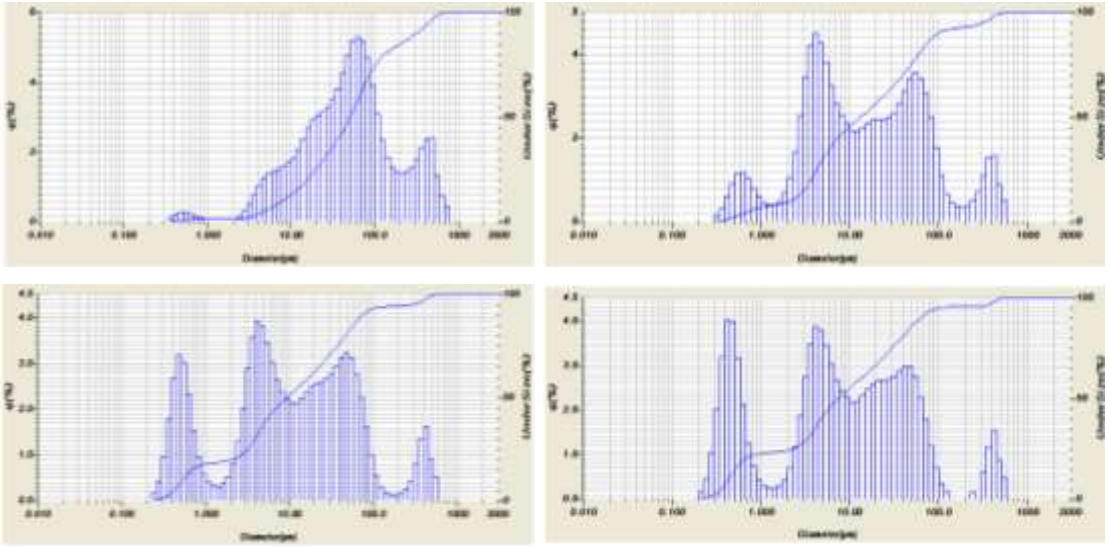


Рис.5.55. Распределение частиц по размерам трепела Ново-Айбесиновского месторождения в исходном состоянии, после ультразвуковой обработки в течение 1, 2 и 3 минут

5.6. Цеолитсодержащие породы

Цеолиты - это каркасные алюмосиликаты, в структуре которых имеются сообщающиеся полости, занятые катионами различных элементов (чаще щелочных и щелочноземельных) и молекулами воды, способными свободно удаляться и поглощаться структурой, благодаря чему происходит ионный обмен и обратимая дегидратация без разрушения структуры. Специалисты по супрамолекулярной химии дают схожее определение: «Цеолиты – это пористые алюмосиликаты, в которых обычно анионный каркас сбалансирован катионами, как правило, расположенными внутри твердых полостей или каналов, но их не заполняют».

Особенностью строения цеолитов является их пористая структура, пронизанная системой каналов и полостей. В пористых материалах с размерами пор, сопоставимых с размерами молекул наблюдается молекулярно-ситовый эффект. Выделяют несколько видов молекулярно-ситового эффекта. Если различие скоростей диффузии разных молекул внутри пор обусловлены, в основном, различием в размерах этих молекул, говорят о том, что молекулярно-ситовой эффект заключается в селективном массопереносе. Другим случаем молекулярно-ситового эффекта является селективность по форме, проявление которой заключается в том, что внутри пор в ходе химических реакций могут образовываться лишь те молекулы, для которых размер переходного комплекса меньше размера пор. На

молекулярно-ситовом эффекте основан ряд процессов селективной адсорбции, катализа, мембранного разделения и других. Известны природные цеолиты (рис.5.56), в настоящее время производят и синтетические.

Рис.5.56. Натролит – природный цеолит

Исследования цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения выявили ее специфические характеристики.

Выявлено, что цеолиты в породе представлены минералом клиноптилолит, для которого характерным является высокое соотношение Si/Al. В наших исследованиях содержание атомов кремния и алюминия составляет 20:1. Цеолиты в породе представлены чрезвычайно высокодисперсными образованиями. Такая структура имеет следствием высокую удельную поверхность, что и объясняет высокую реакционную способность клиноптилолита (рис.5.57).

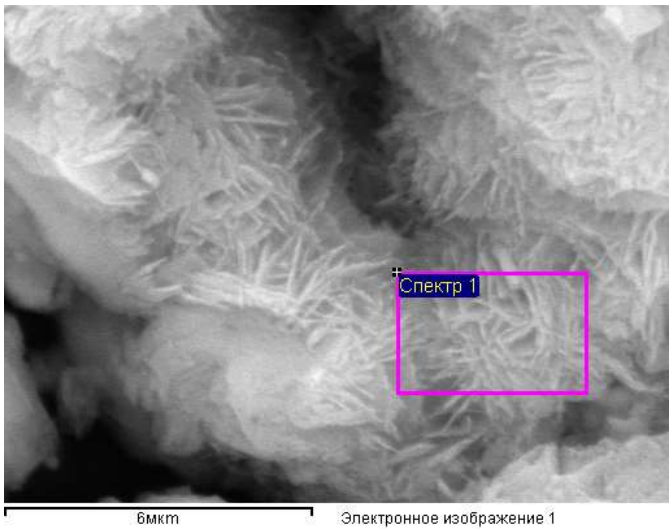


Рис.5.57. РЭМ изображение цеолитсодержащей породы. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 67, Al – 1, Si – 29, Ca – 3%

Таблица 5.4. Характеристики некоторых минералов

Минералы	Формула	Плотность г/см^3	Твердость по Моосу	Температура плавления, °С
Альбит	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,61	6 – 7	1100
Ангидрид	$CaSO_4$	2,8	3 – 3,5	1450
Анортит	**$2(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot 4SiO_2$**	2,7	6 – 7	**1550**
Апатит	$Ca_5(Cl\text{-}F\text{-}OH)(PO_4)_3$	3,2	5	1670
Арагонит	$CaCO_3$	2,85	3,5 – 4	Д 620
Бадделеит	ZrO_2	5,7	6,5	2700
Барит	$BaSO_4$	4,3	2.5 – 3.5	1580
Боксит	**$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$**	2,55	1	-
Берилл	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,63	7 – 8	1410
Бура	$Na_2O \cdot 2B_2O_5 \cdot 10H_2O$	1,73	2 – 2,5	Д 60
Касситерит	SnO_2	6,8	6 – 7	1127
Церуссит	$PbCO_3$	6,5	3 – 3,5	Д 315
Колеманит	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	2,4	4,5	-
Корунд	**Al_2O_3**	3,95	**9**	**2650**
Доломит	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	2,8	3,5 – 4	Д 650
Флюорит	CaF_2	2,97	3	1340
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,3	1,5 – 2	Д 150
Гематит	**Fe_2O_3**	4,9	5,5 – 6,5	**1565**
Ильменит	$FeO \cdot TiO_2$	4,5	5 – 6	1400
Каолинит	**$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$**	2,1	2	**1750**
Лейцит	$KAl(SiO_3)_2$	2,5	5,5 – 6	1686
Магнезит	$MgCO_3$	3,1	3,5 – 4,5	Д 505
Кальцит	$CaCO_3$	1,95	3	Д 620
Мусковит	**$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H2O$**	**2,76**	**2 – 2,5**	**Д**
Монт-морил-лонит	$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$	-	2 – 3	Д 875
Муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2,2	-	-
Накрит	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$	2,5	2,5	-
Нефелин	$3(Na_2O \cdot K_2O) \cdot 4Al_2O \cdot 9SiO_2$	2,6	5,6 – 6	1526
Оливин	**$Mg_2 \cdot Fe_2 \cdot SiO_4$**	**3,3 – 3,6**	**6 – 7**	1610
Опал	$SiO_2 \cdot nH_2O$	1,9 – 2,3	5,5 – 6,5	Д 900
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,56	6	
Шпинель	$MgO \cdot Al_2O_3$	3,5	8	2135
Циркон	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	4,56	7,5	2350

Глава 6.
Керамика. Процессы спекания

Блажен, кто вырваться на свет
Надеется из лжи окружной.
В том, что известно, пользы нет,
Одно неведомое нужно.

Иоганн Вольфганг Гете.
«Фауст»

В литературе термину «спекание» даются разные определения: «Агломерация индивидуального вещества, взятого в виде порошка, при высокой температуре, но ниже его температуры плавления, а также смеси веществ, при температуре ниже температуры плавления хотя бы одного из них». В свою очередь агломерация понимается как объединение частиц в системы, более устойчивые, чем в случае агрегации (агрегация - объединение различных частиц, которые можно относительно легко разъединить). Другие авторы под спеканием керамики понимают уплотнение и упрочнение полуфабриката в условиях термической активации за счет расходования избыточной энергии порошка по отношению к энергии плотного тела. При этом авторы отмечают, что из техногенных неорганических материалов керамику по составу и строению можно отнести к наиболее сложным объектам.

В известной монографии ученых РХТУ им. Д.И.Менделеева «Оксидная керамика: Спекание и ползучесть» отмечается, что спекание – заключительный и основной технологический процесс производства любого вида керамики. В результате массопереноса наблюдается увеличение прочности, зарастание пор и сближение центров частиц. Во всех случаях имеют место локальные деформационные процессы, связанные с **диффузионными потоками**. Во многих керамических материалах при высоких температурах в результате различного рода химических превращений образуется сравнительно легкоплавкая стекловидная фаза со значительными включениями кристаллов.

Образование легкоплавкой фазы создает предпосылки для спекания с участием жидкой фазы, в отличие от твердофазного спекания, примеры которого мы рассмотрим в модельных экспериментах. В процесс спекания изделий строительной керамики, как правило, имеет место и тот и другой механизм спекания. При спекании с участием жидкой фазы между отдельными зернами можно наблюдать мениски, которые однозначно свидетельствуют о спекании с участием жидкой фазы (рис.6.1).

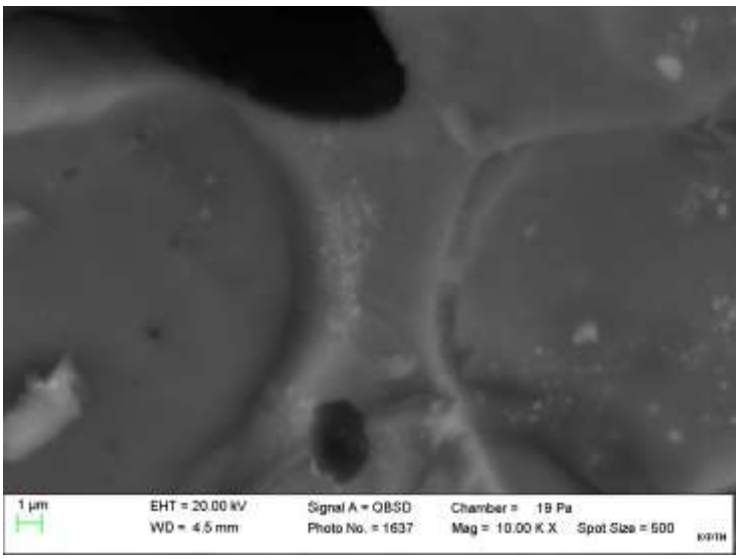


Рис.6.1. РЭМ изображение фрагмента строительной керамики. Характерный мениск между двумя зернами кварца

Для изделий технической керамики характерным является механизм твердофазного спекания, когда отдельные кристаллы «слипаются» друг с другом (рис.6.2).

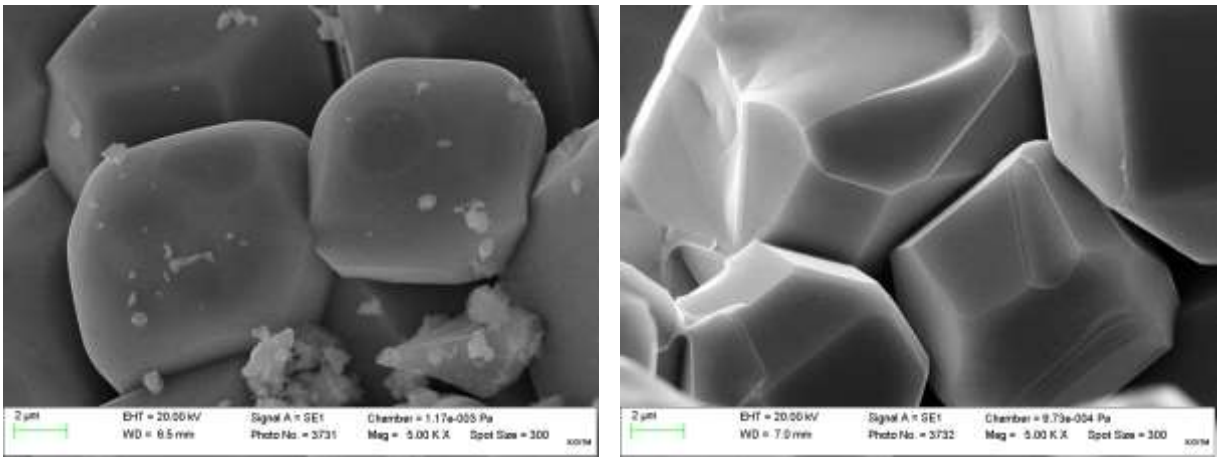


Рис.6.2. РЭМ изображение керамики состава $CaCuTi_4O_{12}$
Снимки любезно предоставлены Лядовым Н.М.

В ряде случаев характерное твердофазное спекание наблюдается и при обжиге керамических масс из глин при температурах 1000 - 1050°С (рис.6.3).

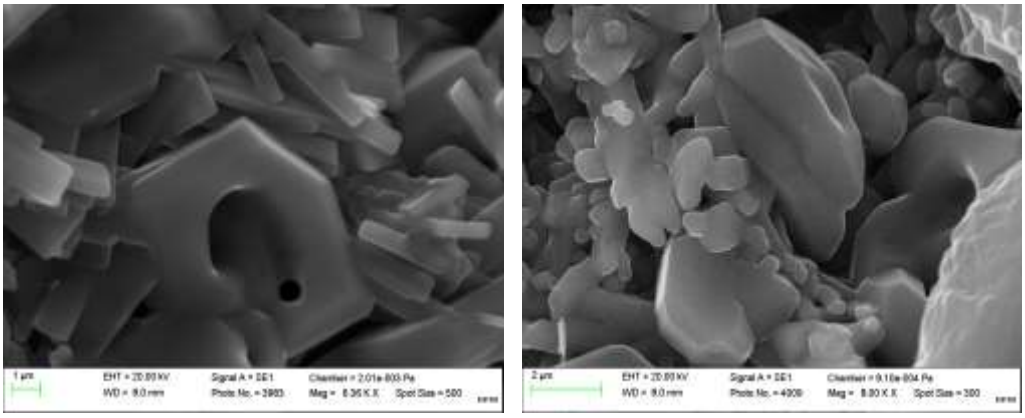


Рис.6.3. РЭМ изображение образца керамики из композиции глин Салмановского и Южно-Ушкотинского месторождений. $T_{обж}$ = 1050°С

6.1. Модельные эксперименты с оксидами металлов

Процесс спекания исследуем в модельных экспериментах при термической обработке синтетического аморфного кремнезема. В исходном состоянии кремнезема его дифрактограмма отражает его аморфное состояние. При обжиге аморфного кремнезема его кристаллизация начинается при температуре 1100°С, о чем свидетельствует пик кристобалита на фоне аморфного гало соответствующей дифрактограммы. С повышением температуры обжига до 1270°С на соответствующей дифрактограмме аморфное гало исчезает, что свидетельствует о завершении процесса кристаллизации (рис.6.4).

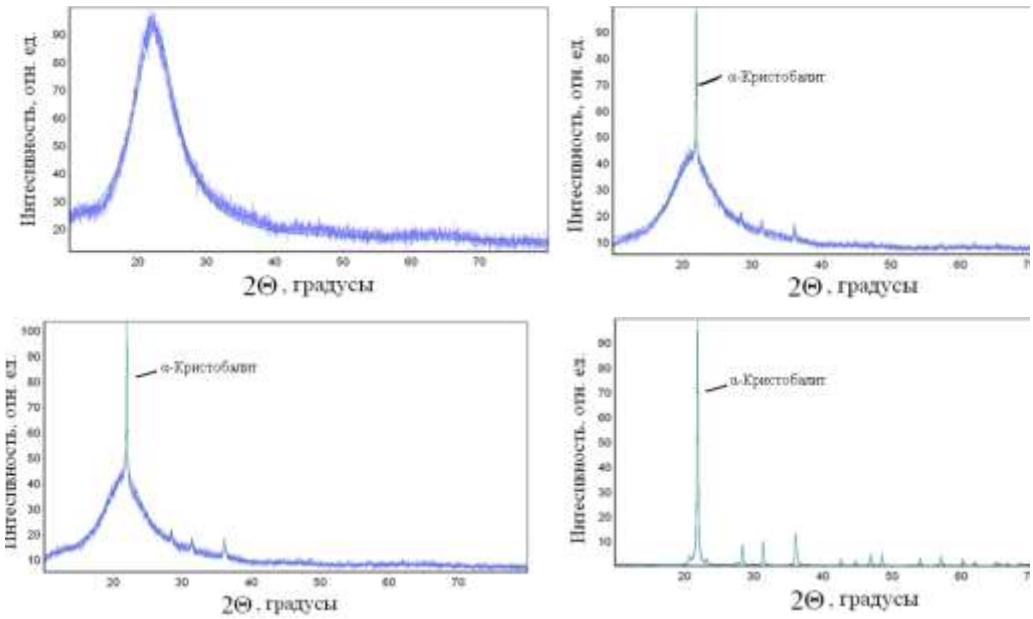


Рис. 6.4. Дифрактограммы керамики из аморфного диоксида кремния после обжига при 1000, 1150, 1200 и 1270°С

В структуре образца фиксируются конгломераты различных размеров, представленные диоксидом кремния (рис.6.5).

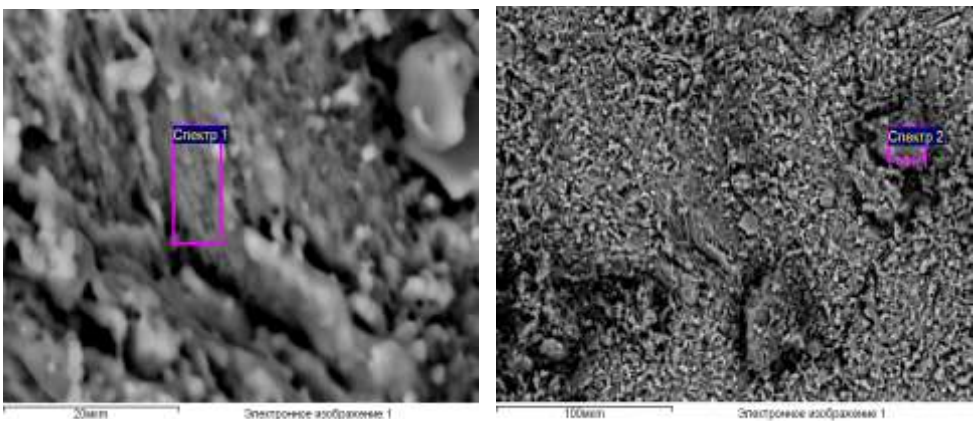


Рис.6.5. РЭМ изображение образца из аморфного кремнезема после обжига при 1000°С. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O - 72, Si – 28%;
«Спектр 2»: O - 70, Si – 20%

Отдельные частицы кремнезема под воздействием температуры переходят в расплав и слипаются друг с другом (рис.6.6).

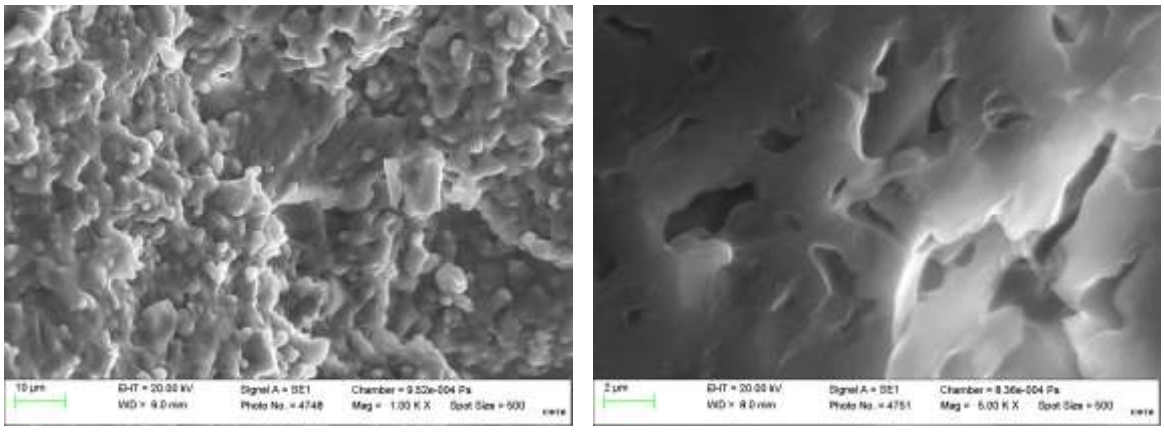


Рис.6.6. РЭМ изображение образца из аморфного кремнезема после обжига при 1000°С

Среди стеклообразной аморфной структуры выделяются отдельные образования, которые при дальнейшем повышении температуры могут служить зародышами кристаллизации (рис.6.7).

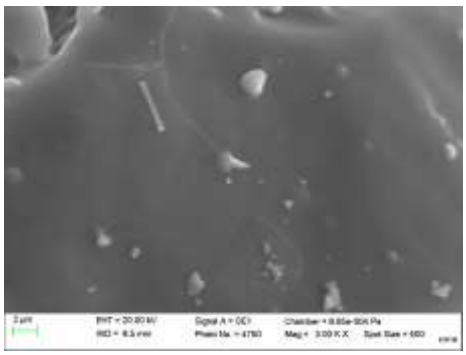


Рис.6.7. РЭМ изображение образца из аморфного кремнезема после обжига при 1000°С

При добавлении к аморфному кремнезему минерала портландит структура образца существенно меняется (ри.6.8).

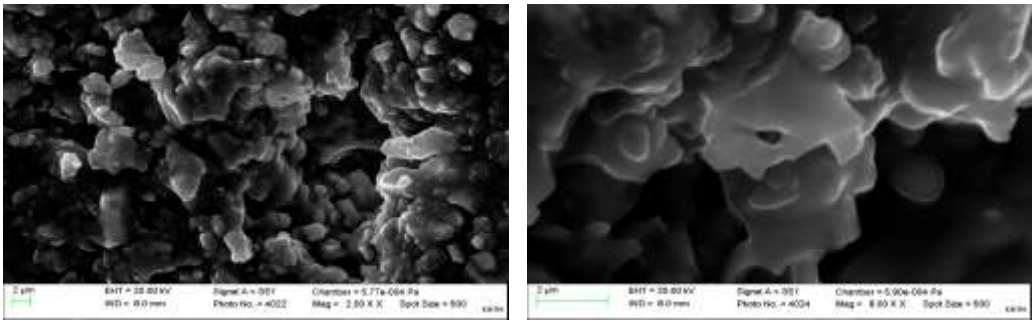


Рис.6.8. РЭМ изображение фрагмента керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°С.

Главной причиной изменения структуры, безусловно, является изменение фазового состава полученных после обжига образцов (рис.6.9).

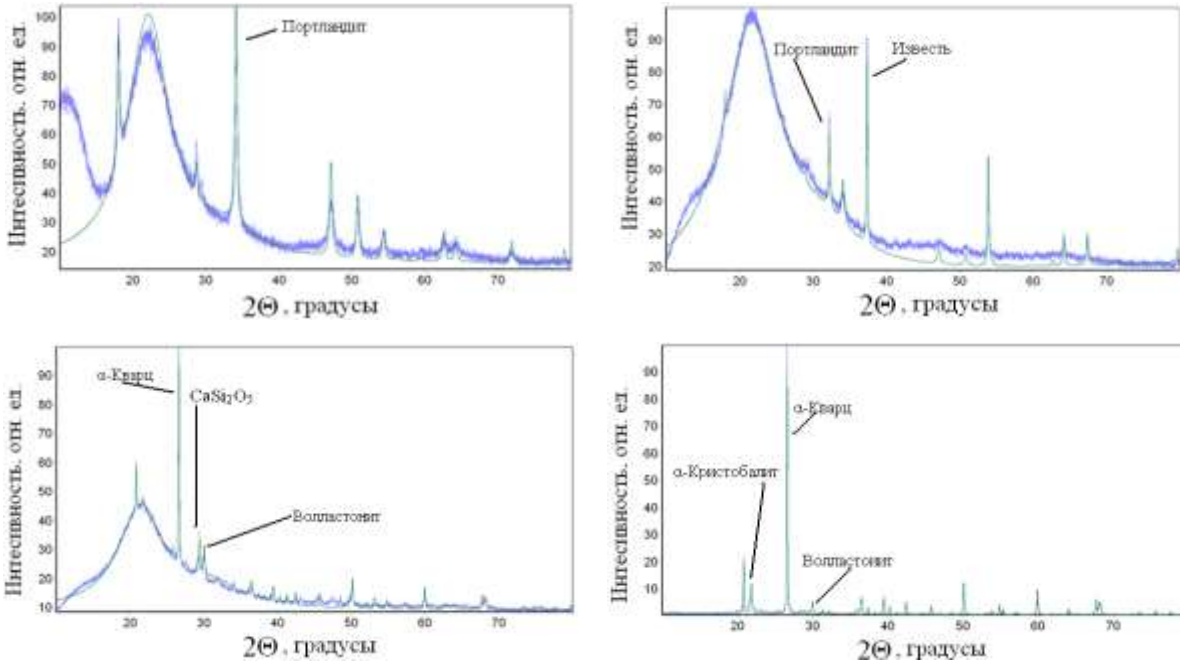


Рис. 6.9. Дифрактограммы керамики из аморфного диоксида кремния с 10% $Ca(OH)_2$ после обжига при 50, 800, 900 и 1000°С

В исходном состоянии при 50°С на фоне аморфного гало кремнезема фиксируется минерал портландит. При 800°С наряду с минералом портландит фиксируется известь (CaO), а при 900°С уже фиксируются силикаты кальция, которые выступают в роли центров кристаллизации аморфного кремнезема, в результате чего, при температуре 900°С фиксируются и кристобалит и кварц. После 1000°С процесс кристаллизации полностью завершается.

С подъемом температуры до 1150°С отмечается перекристаллизация системы, в частности наряду с α-кристобалитом формируется другая высокотемпературная модификация кристаллического диоксида кремния – α-тридимит (рис.6.10).

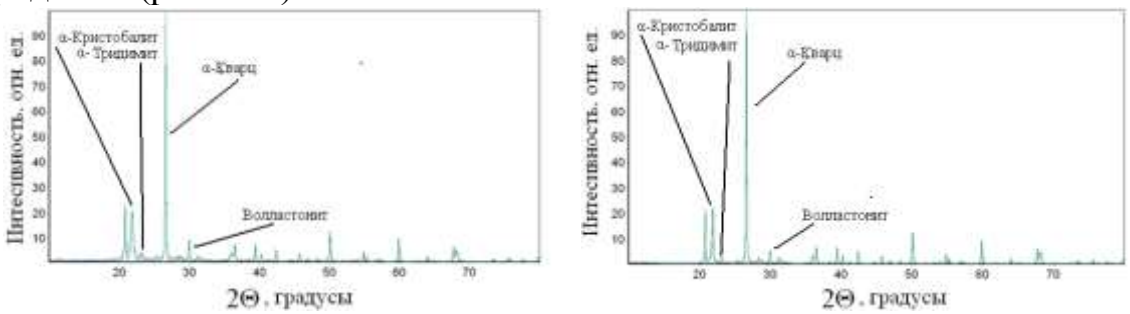


Рис. 6.10. Дифрактограммы керамики из аморфного диоксида кремния с 10% $Ca(OH)_2$ после обжига при 1100 и 1150°С

С последующим повышением температуры обжига содержание кварца существенно сокращается, а α-кристобалита возрастает (рис.6.11).

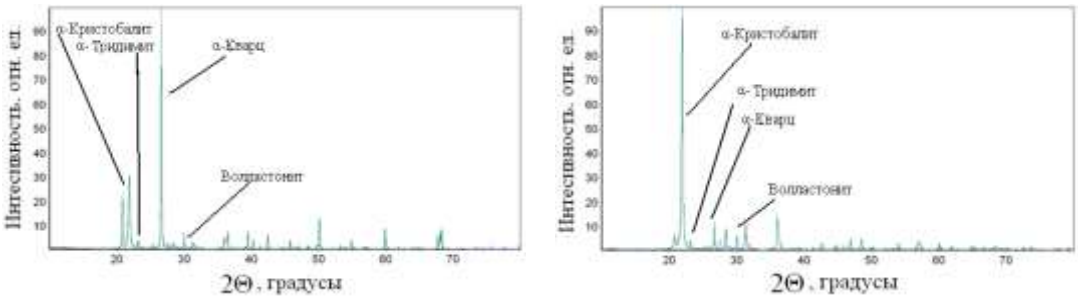


Рис. 6.11. Дифрактограммы керамики из аморфного диоксида кремния с 10% $Ca(OH)_2$ после обжига при 1200 и 1280°С

Образцы керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°С обладают пористой структурой (рис.6.12).

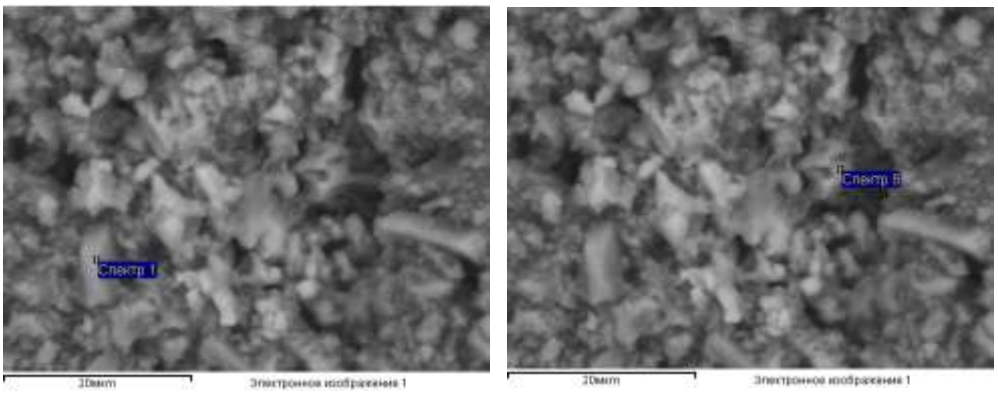


Рис.6.12. РЭМ изображение фрагмента керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°С. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных «Спектр 1»: O – 64, Si – 34, Ca – 2%; «Спектр 8»: O – 50, Si – 30, Ca – 20%

В различных фрагментах синтезированных силикатов кальция отмечается различное соотношение атомов кальция и кремния (рис.6.13).

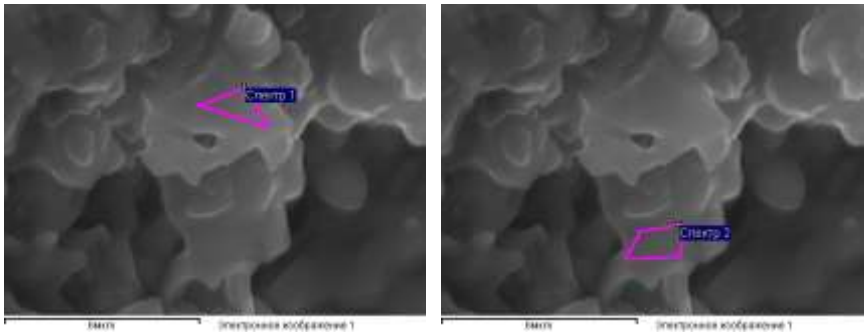


Рис.6.13. РЭМ изображение фрагмента керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°С. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных «Спектр 1»: O – 55, Si – 24, Ca – 21%;
«Спектр 2»: O – 42, Si – 22, Ca – 36%.

Судя по элементному составу, синтезированные силикаты кальция представлены преимущественно волластонитом, размер их зерен менее 1 мкм, зерна плотно сплетены друг с другом (рис.6.14).

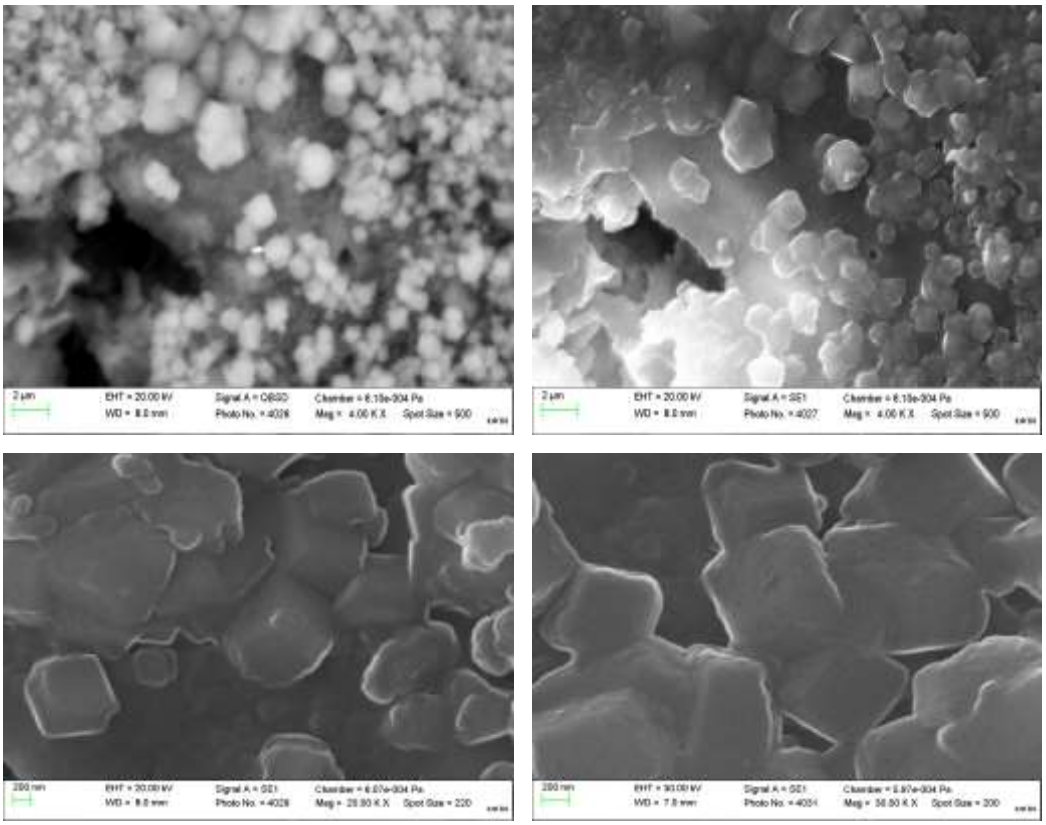


Рис.6.14. РЭМ изображение фрагмента керамики из аморфного диоксида кремния с добавкой 10% портландита после обжига при 1000°С. Кристаллы силиката кальция

Очевидно, что в рассмотренных выше модельных экспериментах имеет место твердофазный механизм спекания

По результатам модельных экспериментов с оксидами металлов можно сделать вывод, что в результате термической обработки достаточно простых систем происходят существенные изменения фазового состава, соответственно и структуры материала. Даже незначительные изменения исходного состояния влекут за собой существенные изменения фаз, структуры, а значит, и характеристик материалов. Эти обстоятельства придают особую значимость исследованию фазовых переходов.

6.2. Фазовые переходы

Напомним, что Максвеллу и Больцману удалось понять и объяснить микроскопический механизм поведения газов, но оставалось неясным, как статистическая механика сможет объяснить закономерности поведения твердых тел. Из опыта было прекрасно известно, что из охлажденного газа можно получить жидкость, которая при дальнейшем охлаждении превратится в твердое тело. Проблема состояла в теоретическом объяснении этого простого факта, так как, строго следуя кинетической теории газов, охлаждение газа должно приводить лишь к уменьшению средней скорости молекул, т.е. к сжатию «колокола» распределения Максвелла-Больцмана и смещению его пика влево, в сторону меньших скоростей (рис.6.15).

Рис.6.15. Распределение Больцмана- Максвелла

Казалось бы, при этом не должны наблюдаться никакие резкие превращения, теория не содержала никаких правил или ограничений, связанных с упорядочением положений частиц, например, в форме правильной кристаллической решетки. Существование промежуточной жидкой фазы вообще оставалось непонятным. Решение этих проблем потребовало введения понятия **фазового перехода.** С ними связаны резкие и неожиданные изменения в самых различных системах.

Для осуществления фазовых переходов в системе можно представить себе две возможности. При одной состояние вещества, характер расположения атомов, а с ними энергия вещества и другие физические величины изменяются значительно, но в очень малом объёме. При

осуществлении другой изменения сразу охватывают всё вещество, но зато его состояние, а значит, и его энергия, изменяются очень мало. Первая возможность означает, что новая фаза появляется в виде **зародышей**, которые постепенно увеличиваются. Следовательно, при переходах такого типа возможно сосуществование различных фаз. С границей раздела фаз всегда связана дополнительная поверхностная энергия, так как вещество вблизи границы не находится ни в одном из двух термодинамически выгодных состояний, которые отвечают фазам. Вероятность же появления крупных зародышей мала, поскольку для этого необходима большая флюктуация энергии.

Прочность многих материалов (например, суперсплавов на основе никеля) зависит от размера сформированных частиц. Однако, если при производстве или эксплуатации эти сплавы перегреваются, частицы начинают укрупняться, что приводит к резкому снижению прочности. При этом мелкие частицы растворяются, а крупные растут за их счет. Перенос вещества между частицами происходит за счет диффузии (рис.6.16).

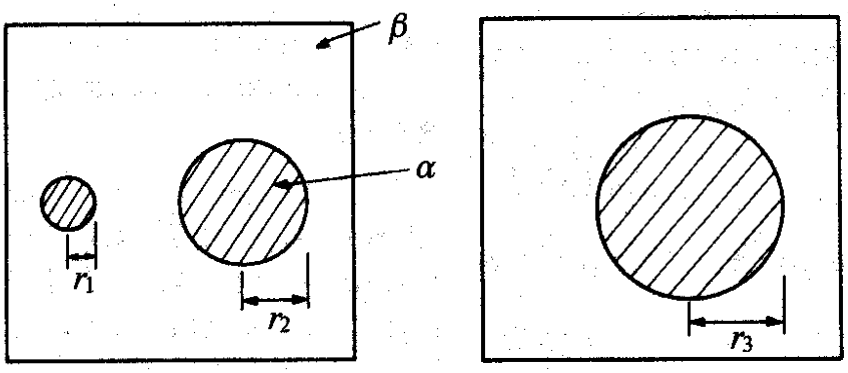


Рис.6.16. Механизм роста частиц. Мелкие частицы растворяются, а крупные растут. Материал переносится за счет твердотельной диффузии

Единственный способ уменьшения энергии системы состоит в уменьшении энергии границы раздела фаз $\boldsymbol{\alpha - \beta}$. Таким образом,

$$\Delta A = 4\pi r_3^2\gamma - 4\pi r_1^2\gamma - 4\pi r_2^2\gamma, \qquad (6.1)$$

где γ - энергия границы раздела $\alpha - \beta$. Учитывая сохранение общего объема частиц, получаем:

$$\Delta A = 4\pi\gamma[(r_1^3 + r_2^3)^{2/3} - (r_1^2 + r_2^2)]. \qquad (6.2)$$

Для $0 < r_1/r_2 < 1$ эта величина отрицательна. Следовательно, $W_f = -\Delta A$, и инициируется укрупнение частиц.

Скорость изменения структуры очень важна. Некоторые переходы происходят за доли секунды, а другие так медленно, что для их завершения необходима высокая температура в течение нескольких лет.

Анализ диаграммы изменения скорости твердения в зависимости от температуры позволяет объяснить поведение новых материалов. Например, стеклокерамику (новый класс керамических материалов) изготавливают путем кристаллизации сложного аморфного стекла (например, SiO_2 – Al_2O_3 – Li_2O). При этом установлено, что некоторые сложные стекла не кристаллизуются при температуре выше 1000°C, а при температуре ниже 700°C скорость кристаллизации незначительна. Скорость кристаллизации максимальна при температуре 950°C.

Образование зародышей кристаллизации в твердых телах напоминает их образование в жидкостях. Поскольку твердые тела содержат множество дефектов (дислокаций или границ раздела зерен), зародыши новой фазы обычно появляются по гетерогенному механизму.

Появление зародышей кристаллизации является универсальным явлением. Зимой некоторые растения погибают, а люди получают обморожение, поскольку в живых клетках происходит гетерогенная кристаллизация льда. Следы, оставляемые реактивными самолетами, состоят из мельчайших капель воды, которые возникают и растут из водяного пара, образовавшегося при сгорании топлива. Аналогично, высокоэнергетические элементарные частицы оставляют след при прохождении сквозь пузырьковую камеру с перегретой жидкостью.

Наряду с кристаллическими фазами в керамических материалах очень часто присутствует и рентгеноаморфная фаза, которая, как правило, возникает при формировании легкоплавких эвтектик. Формирование таких эвтектик рассмотрим на примере двух материалов, **A** и **B** с различными кристаллическими структурами (A - зеленая и B - синяя) и с температурами плавления соответственно T_A и T_B (рис.6.17). При определенном весовом (% in peso) соотношении температура плавления их смеси T_E существенно ниже и T_A и T_B. Подобные эвтектики возникают, в частности в системе лейцит - кремнезем (рис.6.18).

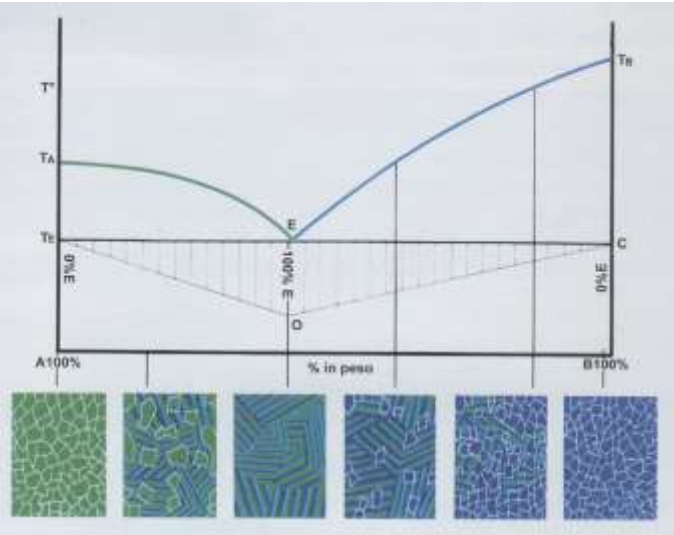


Рис.6.17. Легкоплавкая эвтектика материалов A и B

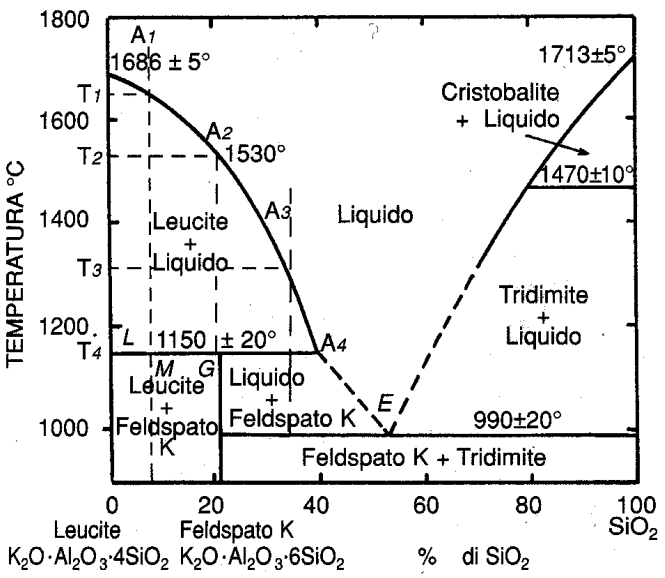


Рис.6.18. Диаграмма лейцит – кремнезем

Академик РАН Юрий Третьяков отмечает: "Она из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом. Активность твердофазных реагентов зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловлена способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки также связаны с образованием с образованием в ней различных видов дефектов".

Нормальным принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния.

Активным называется состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Последние могут быть различны по природе и в разной степени влиять на реакционную способность твердых тел в тех или иных физико-химических процессах.

Процессы образования и разложения химических соединений в твердой фазе в основном исследуются по *термическому изменению дифракционной картины*. Если при нагревании в дифракционной картине образца появляются новые слабые пики, следовательно, начинается процесс образования новой фазы по твердофазной реакции. При дальнейшем нагревании эти пики возрастают, по мере прохождения реакции интенсивность пиков исходных фаз уменьшается. Как правило, твердофазные превращения протекают медленно, поэтому фазы могут сосуществовать в некотором температурном интервале, отражая кинетику процесса.

Рассматривая роль дефектов в реальных твердофазовых процессах известный физико-химик В.Н.Чеботин шутит, что их присутствие является

той причиной, по которой неподвижное внешне мёртвое тело показывает признаки жизни: его атомы (ионы) обнаруживают "тягу к перемене мест".

В этой связи нам представляется уместным вспомнить остроумное замечание французского поэта Поля Валерии: "Две опасности угрожают миру: порядок и беспорядок". Действительно, исследования рентгеновской дифракции показали, что реальные кристаллы обладают мозаичной структурой и состоят из блоков различной величины, но преимущественно размером около 1мкм, которые в разной степени разориентированы друг относительно друга. Известно, что равновесная концентрация дефектов является экспоненциальной функцией температуры, из чего следует, что абсолютно бездефектных кристаллов не существует ни при какой температуре выше абсолютного нуля.

6.3. Изменения фазового состав в процессе обжига керамики

Как мы уже отмечали в Главе 5, глины и кремнистые породы отличаются большим разнообразием фазового состава. В процессе термической обработки разнообразие минеральных фаз кратно возрастает. Мы проанализировали изменение фазового состава различных глин, в том числе полиминеральных глин, глин с высоким содержанием оксида алюминия, глин с различным содержанием карбонатов. Были исследованы изменения фазового состава композиций различных глин, модифицированных глин и уже подготовленной для производства лицевого кирпича шихты.

В процессе исследований нами использовалось современное аналитическое оборудование:

1) Дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония) со встроенной печкой (рис.6.19). Время съемки образца при каждой температуре составляло 50 мин., затем осуществлялся подъем температуры со скоростью 100°С в час, далее для стабилизации давалась выдержка в течение 30 минут и проводилась очередная съемка. Полученные в результате съемки дифрактограммы подвергались компьютерной обработке (программное обеспечение DIFFRACplus Evaluation Package – EVA Search/Match под управлением ОС «Windows XP», Международная картотека порошковых рентгенографических стандартов PDF-2 ICDD) с целью определения качественного и количественного фазового состава образца при указанных температурах. На основе полученных данных строились соответствующие диаграммы изменения фазового состава.

2) Дифрактометр D 2 ADVANCE (фирма Bruker, Германия) с тем же программным обеспечением.

3) Прибор синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) (рис.6.20) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis под управлением ОС «Windows XP».

Рис.6.19. Дифрактометр XRD-7000S. Общий вид (слева), вид гониометра (справа)
Кафедра минералогии и литологии КФУ

Рис.6.20. Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 JUPITER
Кафедра минералогии и литологии КФУ

6.3.1. Изменения фазового состава полиминеральных глин

Полиминеральная глина Сахаровского месторождения в процессе обжига до 1000°С не образует новых минеральных фаз (рис.6.21).

В этом интервале температур уже произошло разрушение глинистых минералов монтмориллонит и клинохлор, а также завершилась диссоциация доломита и кальцита, а их «осколки» перешли в аморфную фазу. После обжига образец имеет красный цвет, что говорит о наличии минерала гематит, который «выпадает» при остывании образца. Спекание образца связано с ростом аморфной фазы, доля которой при 1000°С достигает 20%.

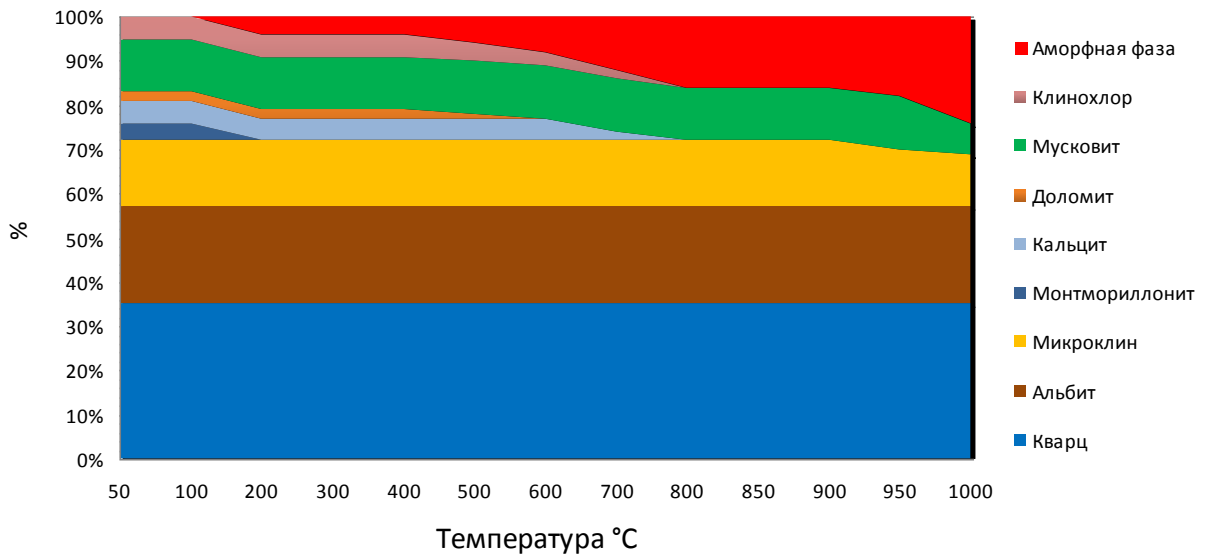


Рис.6.21. Диаграмма изменения фазового состава глины Сахаровского месторождения

Исследование образца глины **Сахаровского месторождения с 5% модификатора X** (высокодисперсный отход завода стекловолокна) осуществлялось при температурах: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050°С. Кроме того, было проведено исследование и уже остывшего после обжига образца (рис.6.22).

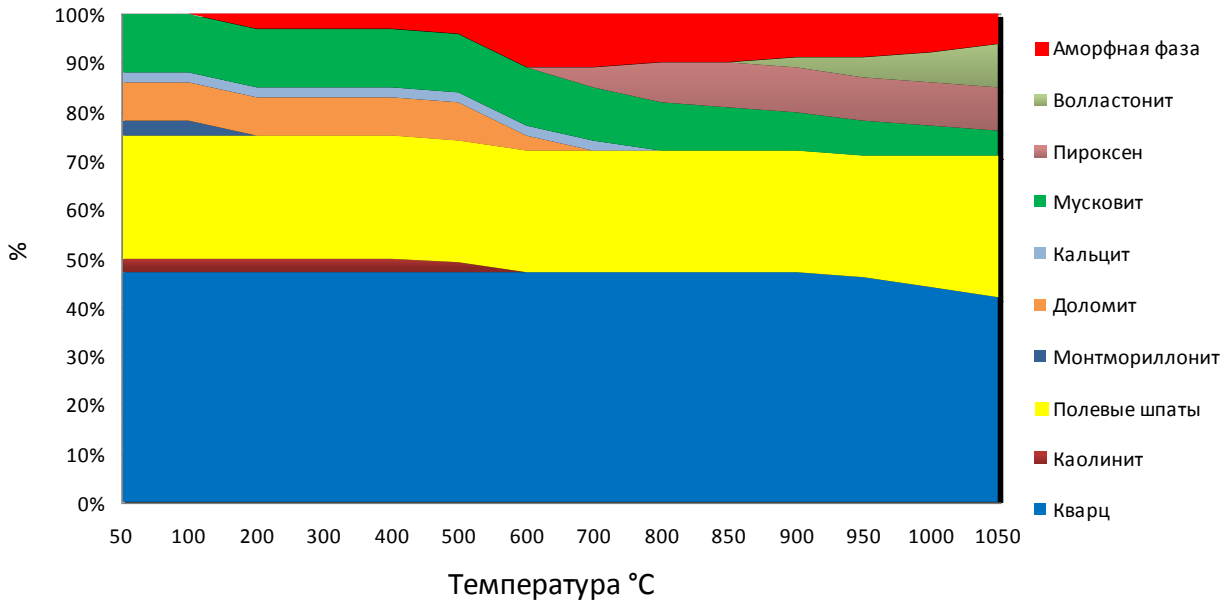


Рис.6.22. Диаграмма изменения фазового состава глины Сахаровского месторождения с 5% модификатора X

Присутствие модификатора X заметно меняет поведение глины Сахаровского месторождения при обжиге. Так же, как и в глине без модификатора, при 200°С уже не фиксируется глинистый минерал монтмориллонит, что приводит к некоторому увеличению аморфной фазы. В отличие от чистой глины, при температуре 700°С фиксируются вновь

синтезированные пироксены. С температуры 900°С отмечается синтез минерала волластонит, доля которого с подъемом температуры возрастает до 9%.

После обжига при 900°С отмечается снижение доли кварца, можно предположить, что щелочные оксиды из модификатора Х вступают во взаимодействие с кварцем, что приводит к синтезу полевых шпатов. Этим можно объяснить некоторое увеличение их доли.

Минерал мусковит сохраняется вплоть до температуры 1050°С, хотя доля его снижается. Аморфная фаза достигает своего максимального значения при 600°С, затем доля ее постепенно снижается, что можно связать с синтезом силикатов кальция.

Добавка 10% нефтяного шлама (отход нефтедобычи) тоже вызывает существенные изменения фазового состава при обжиге глины Сахаровского месторождения (рис.6.23).

Отметим, что в отличие от чистой глины при температуре 1000°С вплоть до температуры 1000°С в образце фиксируется оксид кальция. Можно предположить, что оксиду кальция не хватает «партнера» для синтеза силикатов кальция.

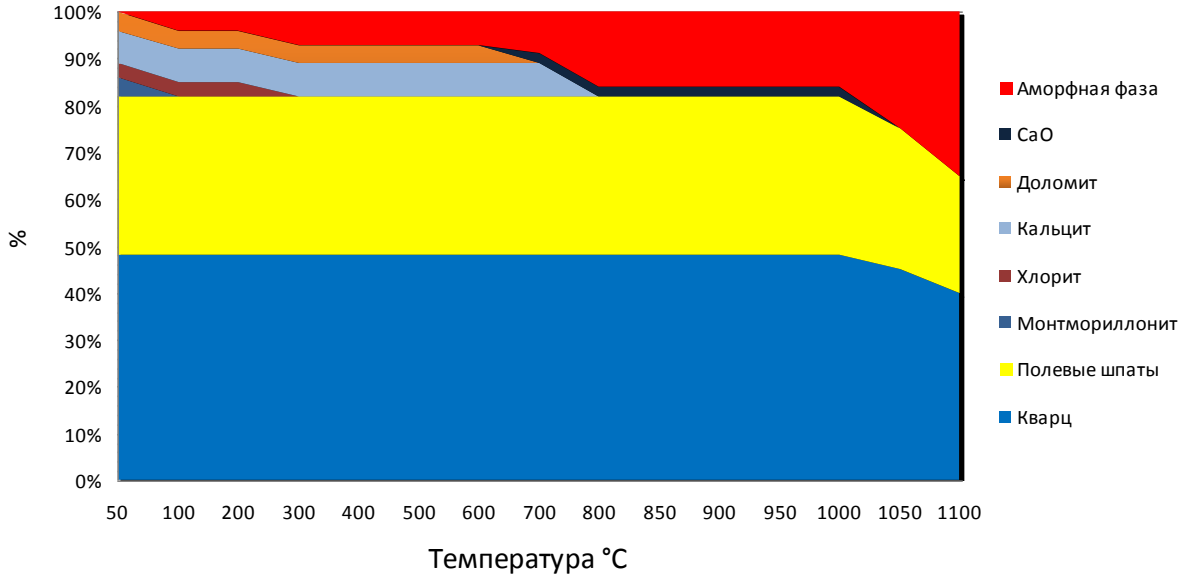


Рис.6.23. Диаграмма изменения фазового состава глины Сахаровского месторождения с 10% нефтешлама

При температуре 1000°С отмечается снижение содержания кварца и полевых шпатов, при одновременном увеличении доли аморфной фазы. Мы полагаем, что эти особенности могут быть связаны с восстановительной средой, которая формируется при выгорании нефтешлама.

При температуре обжига 1100°С в системе наряду с аморфной фазой остаются только кварц и альбит.

Наиболее существенные изменения в фазовом составе при обжиге выявлены при **модификации глины 5% кальцита**, при этом сырьевая смесь была подвергнута механоактивации (табл. 6.1, рис.6.24).

Таблица 6.1. Изменение фазового состава активированной глины Сахаровского месторождения с 5% кальцита

$T_{обж}$	Кварц	ПШ	Мусковит	Хлорит	Монтмориллонит	Кальцит	Доломит	CaO	Ларнит	Акермаит	Волластонит	Диопсид	Ам. фаза
50	44	25	6	7	8	7	3						
100	44	25	6	7	6	7	3						2
200	44	25	6	7	3	7	3						5
300	44	25	6	7		7	3						8
400	44	25	6	6		7	3						9
500	44	25	6			7	3						15
600	44	25	6			7	1	2	4				11
700	44	25	6			5		3	6				11
750	44	25	6					3	6		3	3	10
800	44	25	6					2	4	3	4	4	8
850	44	25	6					2		6	5	7	5
900	44	25	6					2		7	5	7	4
950	44	24	6					2		6	5	7	6
1000	44	23	4					1		5	5	7	11
1050	36	22	0							2	5	9	26
50	48	26	0								5	7	14

Примечание: 50 - фазовой состав уже остывшего после обжига образца*

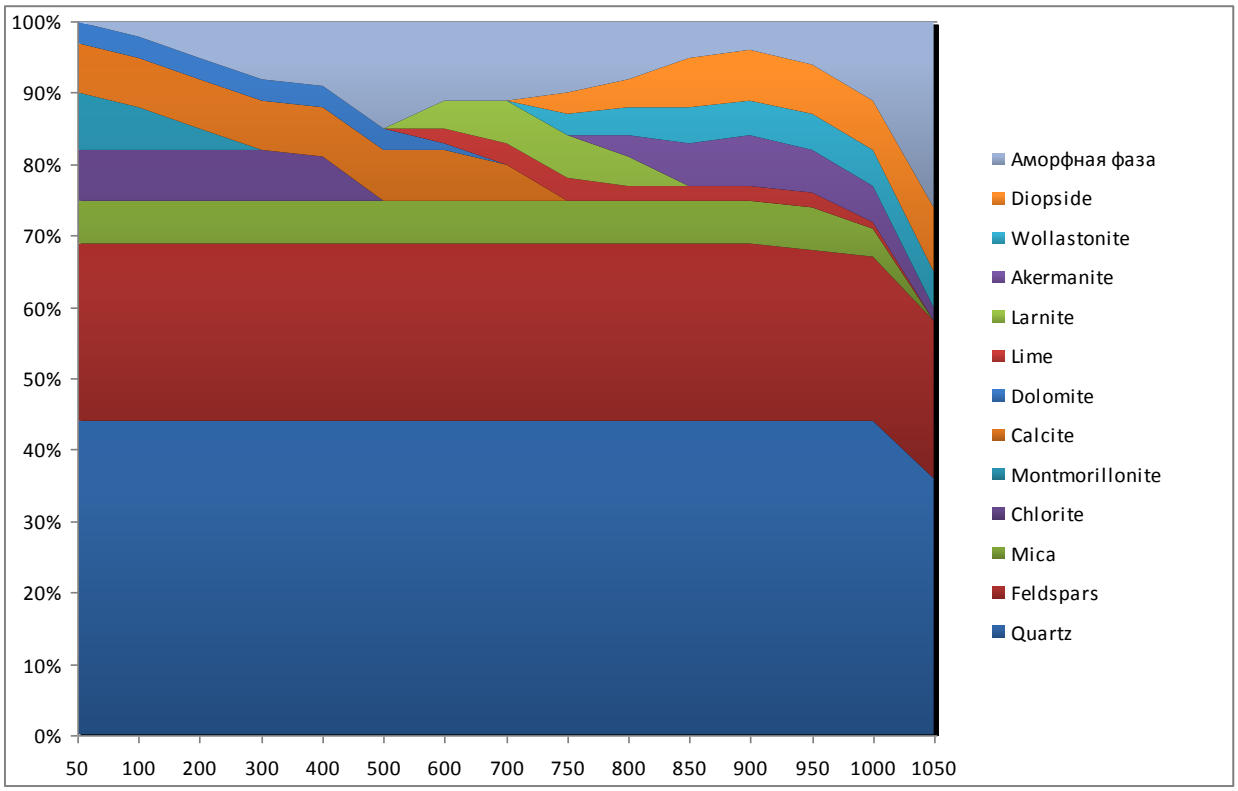


Рис.6.24. Диаграмма изменения фазового состава активированной глины Сахаровского месторождения с 5% кальцита

Деструкция глинистых минералов монтмориллонит и хлорит происходит в интервале температур до 300 и до 500°С соответственно. Можно предположить, что именно благодаря механоактивации уже при 600°С фиксируется ортосиликат кальция (ларнит). Доля ларнита несколько

возрастает в интервале температур 700 - 750°С, затем снижается и при 850°С он уже не фиксируется. Из литературных источников известно, что ларнит (β-$2CaO \cdot SiO_2$) в системе CaO – SiO_2 не имеет при обычных условиях области стабильного существования. Температурная область метастабильного существования – от комнатной до 670 - 700°С. Переход метастабильной β–формы в стабильную γ–форму сопровождается значительным увеличением молярного объема, что вызывает самопроизвольную диспергацию (рассыпание) спеченных материалов, богатых ортосиликатом кальция. В этой связи наличие этой фазы в керамических материалах является нежелательным.

После 750°С происходит интенсивный синтез пироксенов, что сопровождается заметным снижение аморфной фазы.

При температуре свыше 1000°С отмечается деструкция минерала мусковит и некоторое снижение доли кварца. Это вызывает значительное увеличение аморфной фазы, которая достигает своего максимального значения в 26%.

Отметим, что после остывания образца доля аморфной фазы снижается до 14%, расплавленная поверхность зерен кварца снова кристаллизуется и его доля возрастает до 48%. Доля диопсида и волластонита при остывании образца остается неизменной.

Состав и структура глины Алексеевского месторождения схожи с глиной Сахаровского месторождения. Глина Алексеевского месторождения в процессе обжига до 1000°С тоже не образует новых минеральных фаз (рис.6.25).

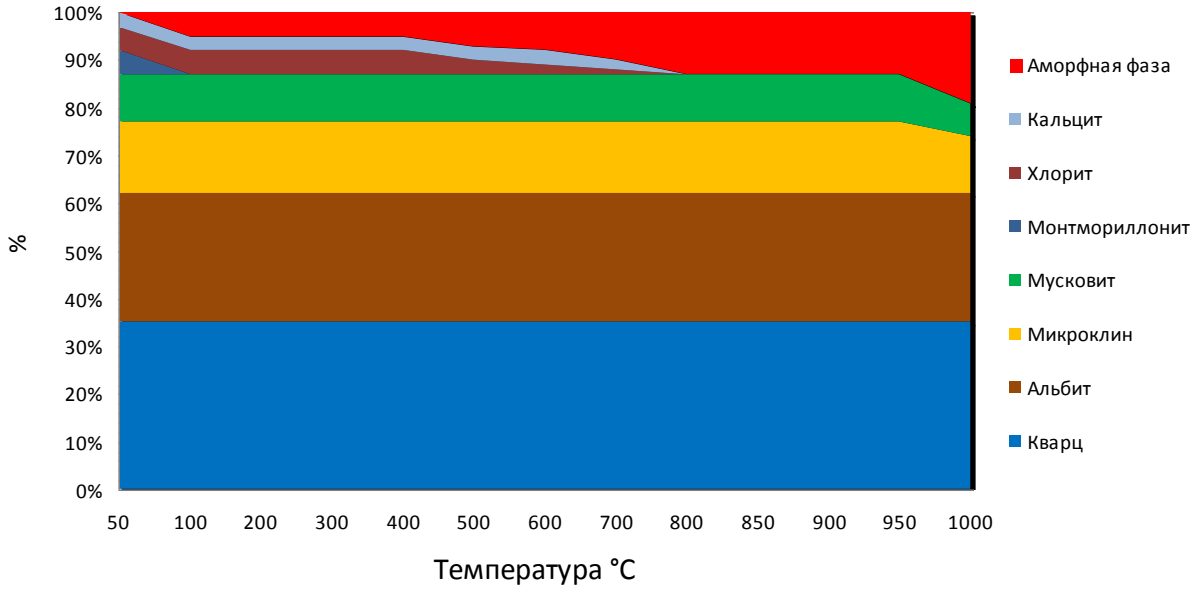


Рис.6.25. Диаграмма изменения фазового состава глины Алексеевского месторождения

Температурные диапазоны деструкции карбонатов находятся в тех же пределах, что и у Сахаровской глины. Содержание гидрослюдистого минерала мусковит после 950°С начинает сокращаться, однако он

фиксируется и при 1000°С. Так же, как и в Сахаровской глине, гематит «выпадает» в процессе остывания образца.
Так же как и в случае Сахаровской глины гематит «выпадает» только при остывании, что и придает образцам характерный красный цвет.

Мы полагаем, что при температуре обжига до 1000°С в глинах Сахаровского и Алексеевского месторождений не достигается фазовое равновесие, поскольку в аморфной фазе присутствуют активные оксиды кальция и магния, а в составе кристаллической фазы еще сохраняется гидрослюдистый минерал мусковит.

По данным фазового состава глины Ключищенского месторождения (Глава 5, рис.5.41) она тоже относится к полиминеральным. По данным ее термического анализа (рис.6.26) установлено, что образец имеет четыре стадии потери веса (Delta Y), мы полагаем, что последний этап потери веса (2,139%) связан с деструкцией карбонатов. Это подтверждается пиком в 743,17°С на ДТГ- кривой. Общая потеря веса в диапазоне температур 35 - 1000°С составляет 8,8%.

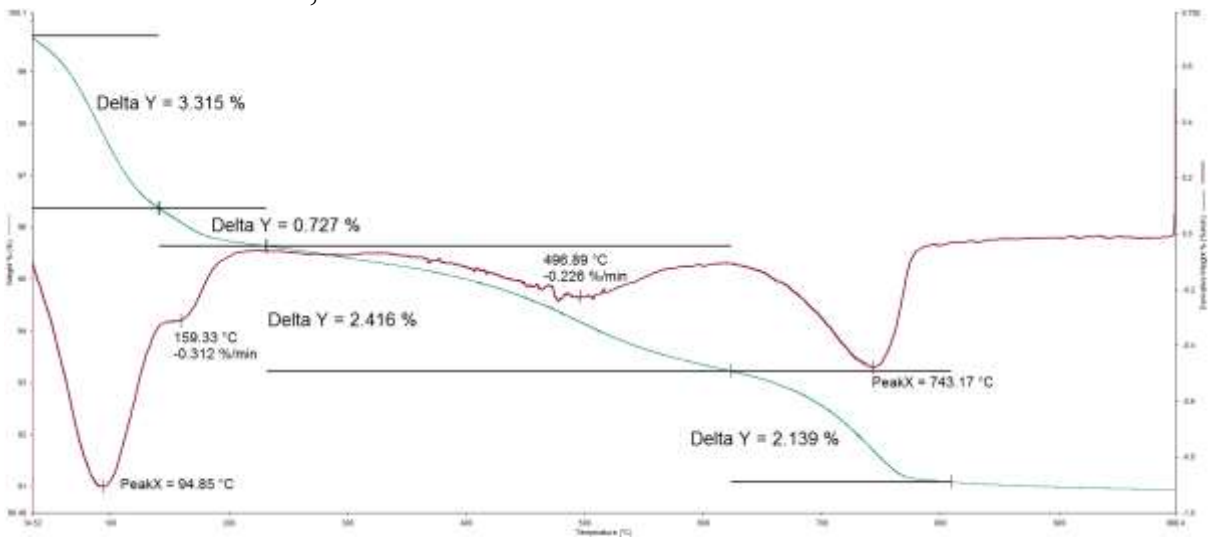


Рис.6.26. Результаты термического анализа глины Ключищинского месторождения

Глина Хлыстовского месторождения служит исходным сырьем для Елабужского кирпичного завода. Для повышения качества продукции требуется модификация глины. Нами была исследована глина с добавлением портландита, полученная смесь была подвергнута механоактивации.

Можно выделить четыре области, характеризующие температурные изменения фазового состава, происходящие в данном случае при обжиге (рис.6.27):

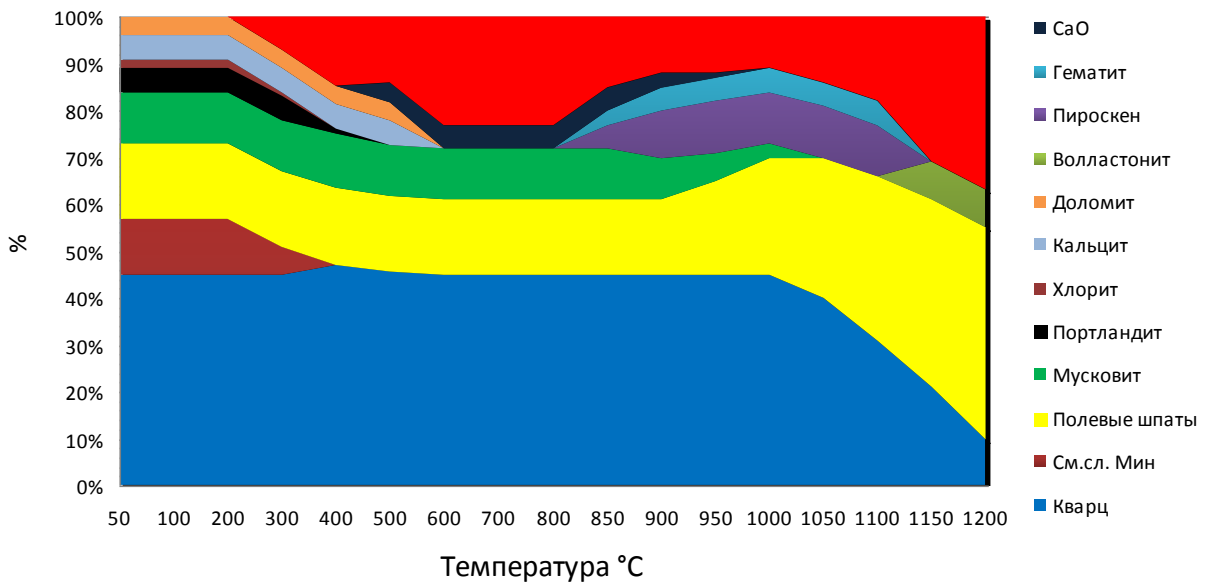


Рис. 6.27. Диаграмма изменения фазового состава глины Хлыстовского месторождения с 5% портландита, прошедшей механоактивацию

1) Температурный диапазон до 600°. Здесь исчезают наиболее термически неустойчивые минералы: смешанослойные и хлорит до 400°, портландит до 500°, кальцит и доломит до 600°. Термическая деструкция смешанослойного минерала и хлорита приводит к появлению в продуктах реакций аморфной фазы. Термическая дегидратация портландита сопровождается появлением извести CaO. Термическая диссоциация кальцита и доломита не сопровождается появлением в системе оксидов магния и кальция, что может объясняться их «уходом» в аморфную фазу, которую ранее образовали продукты разложения слоистых силикатов.

2) Температурный диапазон 600°-850°. Устойчивость фазового состава системы без формирования каких-либо новообразований.

3) Температурный диапазон 850°-1100°. Уменьшение в системе содержания аморфной фазы, термическая деструкция слюды и исчезновение извести. Появление за их счет в системе новообразований пироксенов, гематита и полевого шпата.

4) Температурный диапазон более 1100°. Снижение в системе содержания кварца за счет его плавления, исчезновение пироксенов и гематита. Увеличение за их счет содержания полевых шпатов и аморфной фазы, появление волластонита.

Отметим существенные изменения содержания аморфной фазы, что говорит о процессах разрушения одних кристаллических структур и формировании других.

Результаты термического анализа этой же керамической массы (рис.6.28) вполне коррелируют с данными рентгенографического анализа.

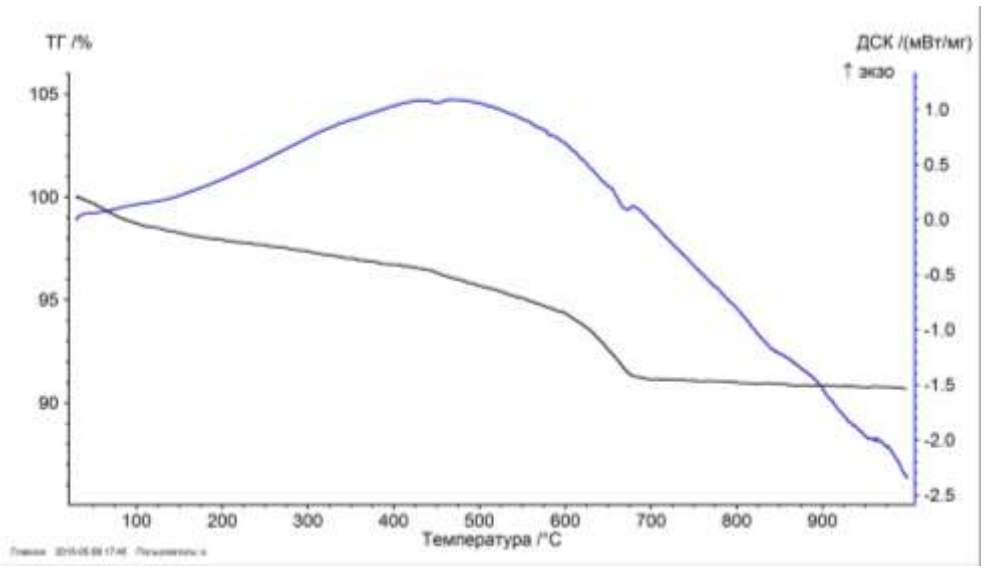


Рис. 6.28. Результаты термического анализа глины Хлыстовского месторождения с 5% портландита после дополнительной механоактивации.

В интервале температур 20 - 400°С происходит потеря гигроскопичной воды и воды смешанно-слойных минералов и хлорита.
При температуре 450°С фиксируется дегидратация портландита.
При температуре 600 - 670°С фиксируется деструкция карбонатов.
При температуре 850 - 900°С фиксируется кристаллизация пироксенов и гематита.
При температуре 950 - 1000°С фиксируется кристаллизация полевых шпатов.

6.3.2. Изменения фазового состава глин с повышенным содержанием оксида алюминия

В химическом составе глины *Новоорского* месторождения (Оренбургская область) содержание оксида алюминия составляет 23,7%, что приближает ее к каолинам. Известно, что существуют две точки зрения на природу продуктов дегидратации каолинов. Ряд исследователей (Ле-Шателье, Д.С.Белянкин и другие) считают, что при их дегидратации получаются в виде теснейшей смеси свободные оксиды Al_2O_3 и SiO_2. Многие исследователи придерживаются другой точки зрения и полагают, что продуктом дегидратации породообразующего глинистого минерала каолинита является метакаолинит (леверьерит), однако последние экспериментальные данные подвергают эту точку зрения серьезному сомнению. Так, при исследовании каолина Просяновского месторождения учеными Белгородского технологического университета им. В.Г. Шухова было показано, что рентгеновские данные по метакаолиниту состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (d = 4,41Å) не подтверждаются. Авторами выявлено, что существенная аморфизация кристаллической структуры каолинита происходит в диапазоне 500-550°С. Авторы отмечают, что коэффициент кристалличности образца исследуемого образца снижается от 43% до 30% при 500°С, продолжает снижаться до 14%

при 550°С, и до 12% при 700°С. Авторы полагают, что при 1000°С коэффициент кристалличности образца исследуемого образца повышается до 16% и связывают это с началом кристаллизации муллита. Авторы делают вывод, что интенсивное разложение каолинита в просяновском каолине начинается при 400°С и заканчивается при 555°С.

В монографии исследователей Томского технического университета отмечается, что в процессе обжига в каолините происходят сложные и глубокие изменения. Кривые ДТА чистого каолинита характеризуются одной интенсивной эндотермической реакцией с максимумом в интервале 500 - 610°С и двумя экзотермическими реакциями, первая из которых с максимумом в интервале 925 - 1000°С, второй, более слабый экзотермический пик с максимумом около 1200°. Авторы отмечают, что эндотермическая реакция связана с потерей кристаллизационной воды и аморфизацией минерала при сохранении некоторой степени упорядоченности каолинита. Первая экзотермическая реакция обусловлена кристаллизацией рентгеноаморфных продуктов распада и образованием зародышей муллита, вторая – кристаллизацией аморфного кремнезема и образованием кристобалита при температуре выше 1200°С. С ростом температуры количество муллита непрерывно увеличивается и достигает максимума при 1250 - 1350°С.

Наши термические исследования глины Новоорского месторождения практически совпадают результатами ученых Томского политехнического университета. Так, с максимумом в интервале 450 - 550°С отмечается интенсивная эндотермическая реакция (дегидратация каолинита) (рис.6.29), что совпадает с данными рентгенофазового анализа (6.30).

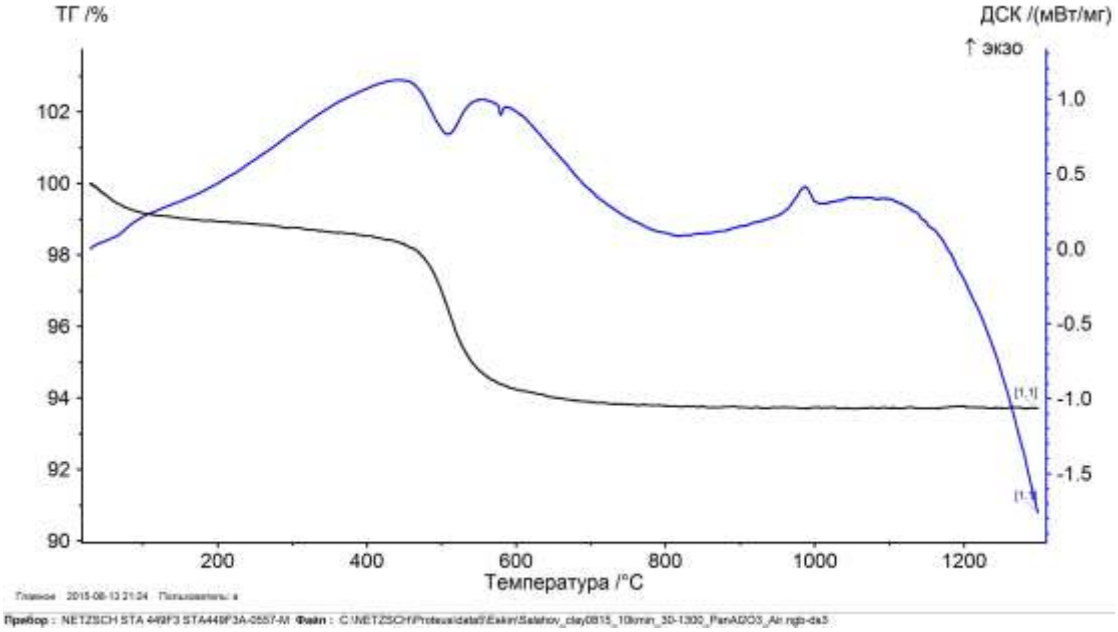


Рис. 6.29. Результаты термического анализа глины Новоорского месторождения

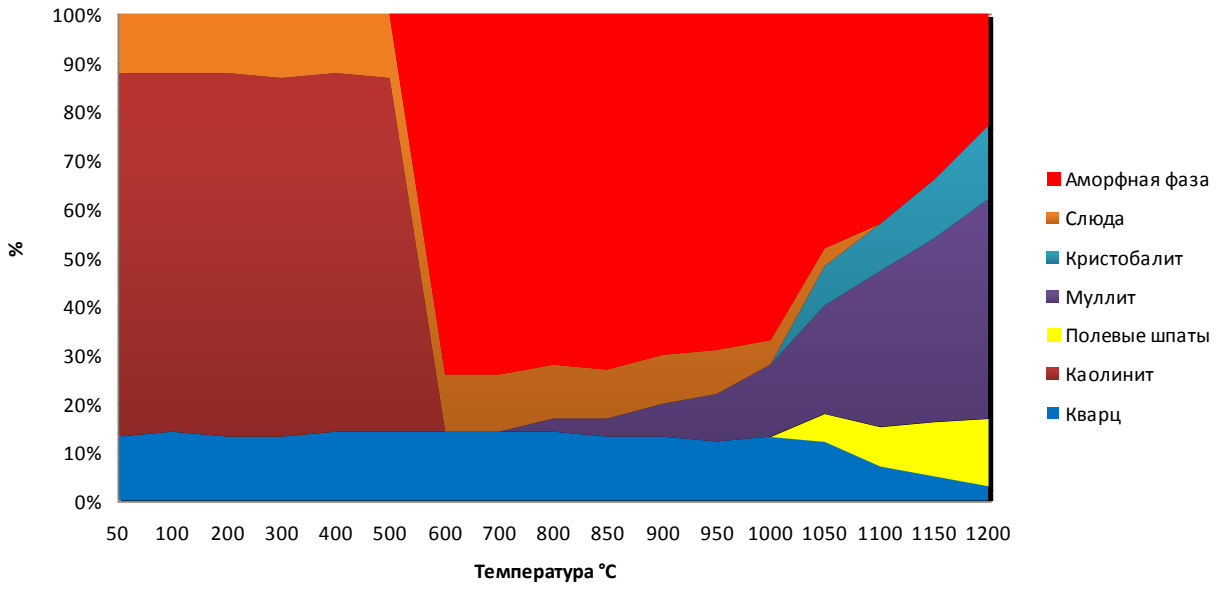


Рис.6.30. Диаграмма изменения фазового состава глины Новоорского месторождения

В наших экспериментах мы тоже не зафиксировали каких-либо признаков, свидетельствующих о наличии метакаолинита, однако, синтез муллита нами зафиксирован при значительно более низких температурах.

Мы выявили, что при температуре обжига до 400°С заметных изменений фазового состава глины Новоорского месторождения не происходит, однако уже при 500°С отмечается существенное сокращение минерала каолинит (с 60 до 20%), сопровождаемое заметным увеличением доли рентгеноаморфной фазы (с 19 до 32%), одновременно несколько увеличивается доля кварца. Мы придерживаемся точки зрения академика Белянкина о том, что результат дегидратации каолинита можно представить в виде теснейшей смеси свободных оксидов Al_2O_3 и SiO_2. Наши эксперименты показали:

а) при температуре 600°С разрушение минерала каолинит завершается, что сопровождается приростом рентгеноаморфной фазы, которая достигает своего максимального значения (34 - 35%);

б) в интервале температур 600 - 700°С отмечается заметный прирост содержания кварца, а при дальнейшем подъеме температуры осуществляется синтез минерала муллит, при этом содержание кварца достигает своего максимального значения (40%);

в) при температуре 1050°С определенная доля кварца переходит в свою высокотемпературную форму – минерал кристобалит, одновременно происходит синтез других кристаллических новообразований - полевых шпатов, естественно, что в этих реакциях синтеза принимает участие кварц, что сопровождается снижением его доли;

г) в интервале температур 1050 - 1200°С синтез минерала муллит продолжается, его доля достигает 38%, одновременно снижается доля кварца, полностью исчезает минерал мусковит и заметно (с 33 до 24%) убывает доля рентгеноаморфной фазы.

Заслуживает внимание то обстоятельство, что по мере остывания исследуемого образца, процесс кристаллизации в нем продолжается, в результате доля аморфной фазы сокращается до 16%, кварц продолжает свое участие в синтезе муллита, доля которого возрастает до 51%.

В глине *Южно-Ушкотинского* месторождения (Оренбургская область) содержание минерала каолинит существенно ниже, зато кварца значительно выше (рис.6.31).

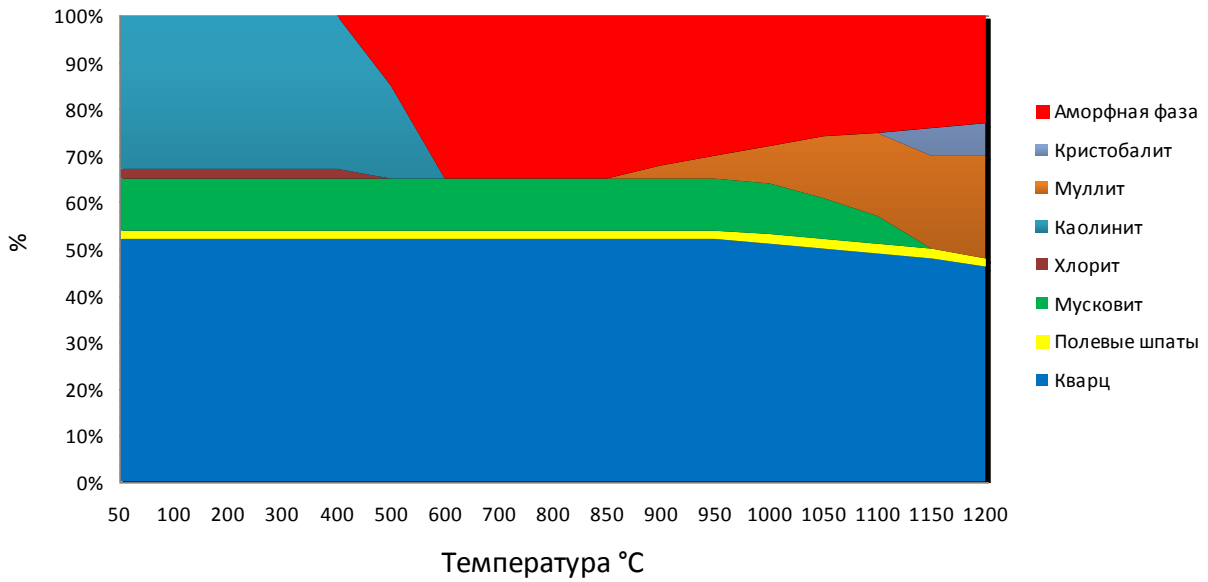


Рис.6.31. Диаграмма изменения фазового состава глины Южно-Ушкотинского месторождения

Установлено, что в процессе обжига при температуре обжига 400°С начинается разложение глинистого минерала хлорит, а после 500°С он уже не фиксируется. Рефлексы гидрослюдистого минерала мусковит сохраняются на дифрактограммах вплоть до температуры 1050°С.

Синтез минерала муллит происходит при тех же температурах, что и при обжиге глины Новоорского месторождения. Его содержание нарастает с температурой обжига. После 1100°С формируется высокотемпературная модификация оксида кремния – кристобалит.

Аморфная фаза достигает максимального значение в интервале температур 600 - 850°С, при дальнейшем повышении температуры обжига ее доля снижается в связи с интенсивным синтезом муллита.

В глине *Власово-Тимонинского* месторождения (Московская область) отмечается существенное содержание минерала каолинит.

В результате ее термических исследований (рис.6.32) выявлено:

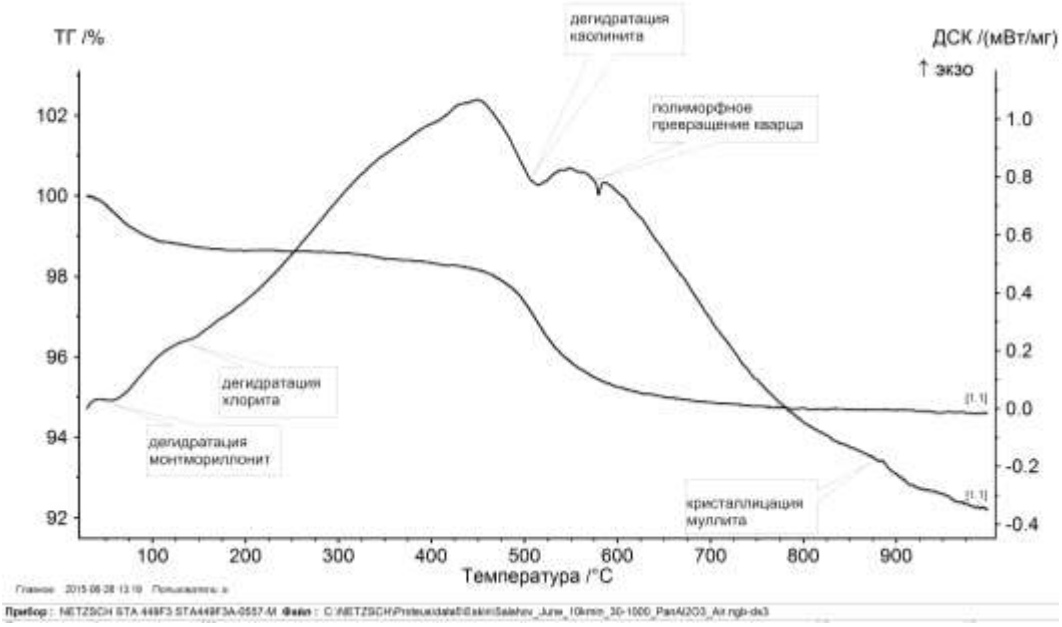


Рис.6.32. Результаты термических исследований глины Власово-Тимонинского месторождения

1) Дегидратация монтмориллонита (но не распад структуры) происходит до 100-120°С.

2) Дегидратация хлорита (но не распад структуры) происходит до 200-225°С.

3) Дегидратация каолинита заканчивается при температурах 575-600°С.

4) При температуре 580°С наблюдается полиморфное превращение кварца. Вышеназванные термические преобразования относятся к эндотермическим

5) При температурах ~800 - 950°С наблюдается нечеткий (слабо проявленный) экзотермический эффект, который можно связать с кристаллизацией муллита.

6) Эндотермическая реакция спекания идет вплоть до 1000°С и еще не заканчивается.

7) Наибольшая потеря массы образцом наблюдается до 700°С. Мы полагаем, что это связано с дегидратацией монтмориллонита, хлорита, каолинита.

8) Весьма небольшая потеря массы после 700°С в ~0,26%. Это, на наш взгляд связано с разложением мусковита. Его содержание снижается на 15%.

Данные расчета показывают, что при дегидратации такого количества слюды потеря массы должна была бы составить 0, 675%, а не 0,26%, как это наблюдается в эксперименте. Такое несоответствие, вероятно, можно объяснить окислением двухвалентного железа, освобождающегося при разложении слоистых силикатов – монтмориллонита и хлорита, до трехвалентного состояния.

Рентгенографические исследования глины Власово-Тимонинского месторождения поводились при температурах: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000°С, а также при температуре 50°С (остывший образец) (рис.6.33).

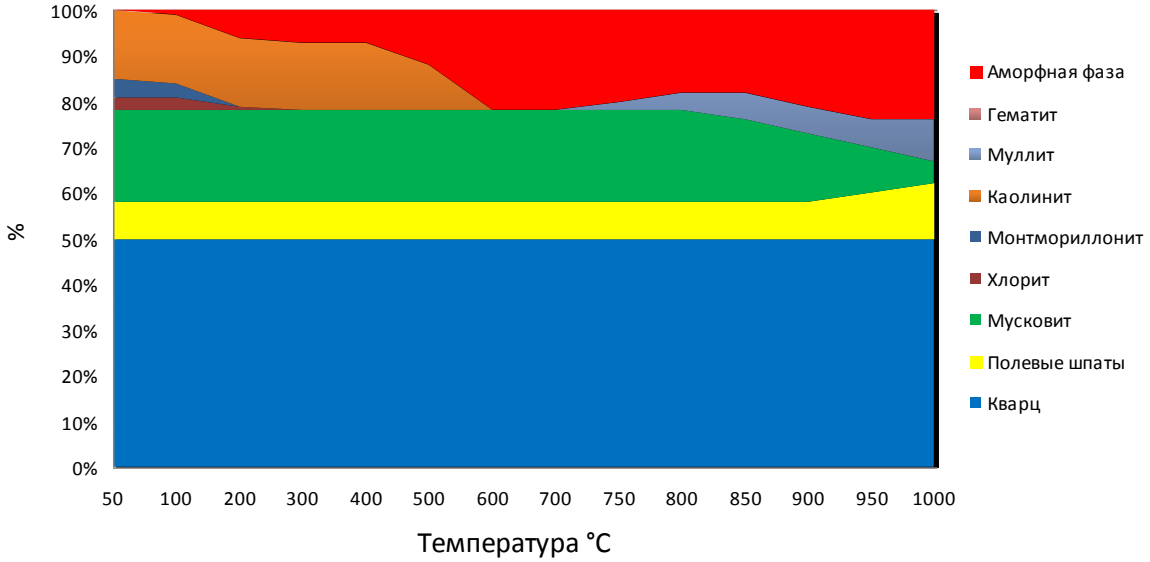


Рис. 6.33. Диаграмма изменения фазового состава глины Власово-Тимонинского месторождения

Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы:

1) В исходном образце глины Власово-Тимонинского месторождения присутствуют кварц, мусковит, полевые шпаты, монтмориллонит, хлорит и каолинит.

2) С увеличением температуры лишь кварц ведет себя как инертный минерал, изменение его содержания вплоть до температуры 1000°С не обнаруживается.

3) Содержание слюды (мусковита) уменьшается в температурном диапазоне 850 – 1000°С. Поскольку содержание мусковита в Власово-Тимонинской глине весьма существенное (20%), а в ее составе содержание K_2O (по массе) составляет 11,83%, то деструкция мусковита имеет следствием появление свободного оксида калия в объеме 2,37%. Это обстоятельство и создает предпосылки для формирования легкоплавких эвтектик.

4) Монтмориллонит исчезает до 200°С, хлорит – до 300°С, каолинит – до 600°С.

5) Муллит, как новообразованная фаза, появляется при 750°С и его содержание увеличивается вплоть до 1000°С. В аналогичных исследованиях каолиновой глины Новоорского месторождения синтез муллита фиксировался нами при 800°С

6) Содержание аморфной фазы в целом увеличивается к 1000°С за счет распада термически неустойчивых минералов, однако при температурах 750-900°С ее становится несколько меньше за счет кристаллизации муллита.

Вплоть до температуры 1000°С содержание аморфной фазы не превышает 20%.

7) После 900°С наблюдается увеличение содержания полевых шпатов, что по температурам совпадает с разложением слюды. Однако увеличение содержания полевых шпатов, связанное с разложением слюды, можно рассматривать только как один из вариантов, т.к. кристаллизация полевых шпатов может происходить разными путями, например, из аморфной фазы.

8) Новообразованный гематит обнаруживается лишь в остывшем образце. Такое поведение гематита встречается и в других глинах, например, в глинах Алексеевского и Сахаровского месторождений.

9) Фазовый состав «горячего» и остывшего образца существенно отличаются (табл.6.2).

Таблица 6.2. Изменение фазового состава глины Власово-Тимонинского месторождения

$T_{обж}$	Кварц	ПШ	Мусковит	Хлорит	Монтмориллонит	Каолинит	Муллит	Гематит	Ам. фаза
50	50	8	20	3	4	15			0
800	50	8	20				4		18
850	50	8	18				6		18
900	50	8	15				6		21
950	50	10	10				6		24
1000	50	12	5				9		24
50*	70	14	5					2	9

Примечание: 50* - фазовый состав уже остывшего после обжига при 1000°С образца

В нашем случае именно муллит является единственным кристаллическим новообразованием, зафиксированным нами в процессе подъема температуры. В то же время, в остывшем образце, когда процессы диффузии «заморожены», муллит уже не фиксируется, значит, эта фаза в данных конкретных условиях обжига оказалась неустойчивой.

В шихте на основе кембрийской глины (Ленинградская область) содержание каолинита значительно меньше (рис.6.34).

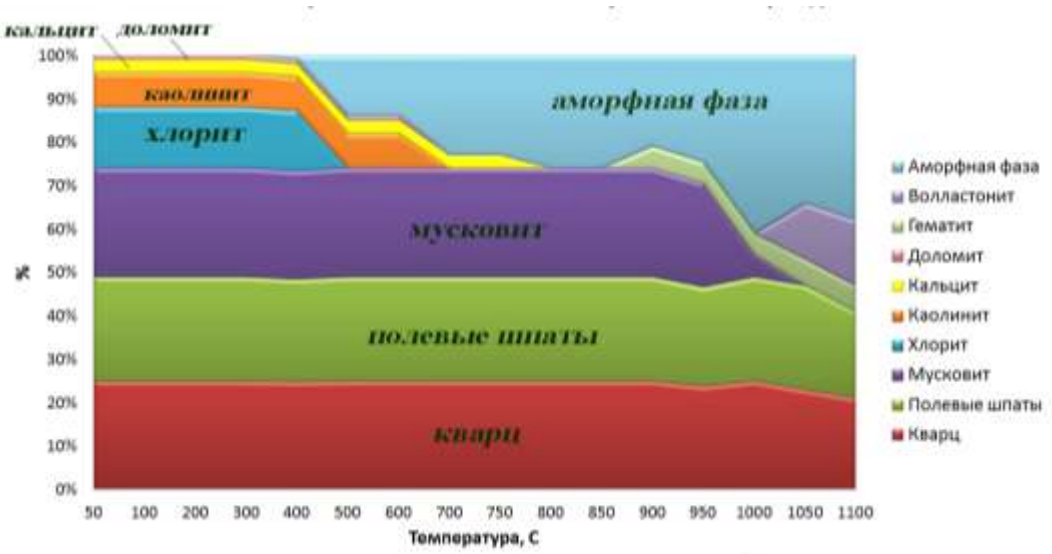


Рис. 6.34. Диаграмма изменения фазового состава глины Власово-Тимонинского месторождения

Повышенное содержание хлорита (14%), деструкция которого происходит в интервале температур 400 - 500°С имеет следствием существенное нарастание аморфной фазы, доля которой при 1000°С достигает 41%, что значительно отличает эту керамическую массу от ранее рассмотренных.

6.3.3. Изменения фазового состава глин с повышенным содержанием карбонатов

В отличие от каолиновых, глины с повышенным содержанием карбонатов кальция и магния в процессе обжига муллит не образуют, а образуют силикаты кальция и магния, в том числе диопсид, акерманит, ларнит (рис.6.35, табл.6.3).

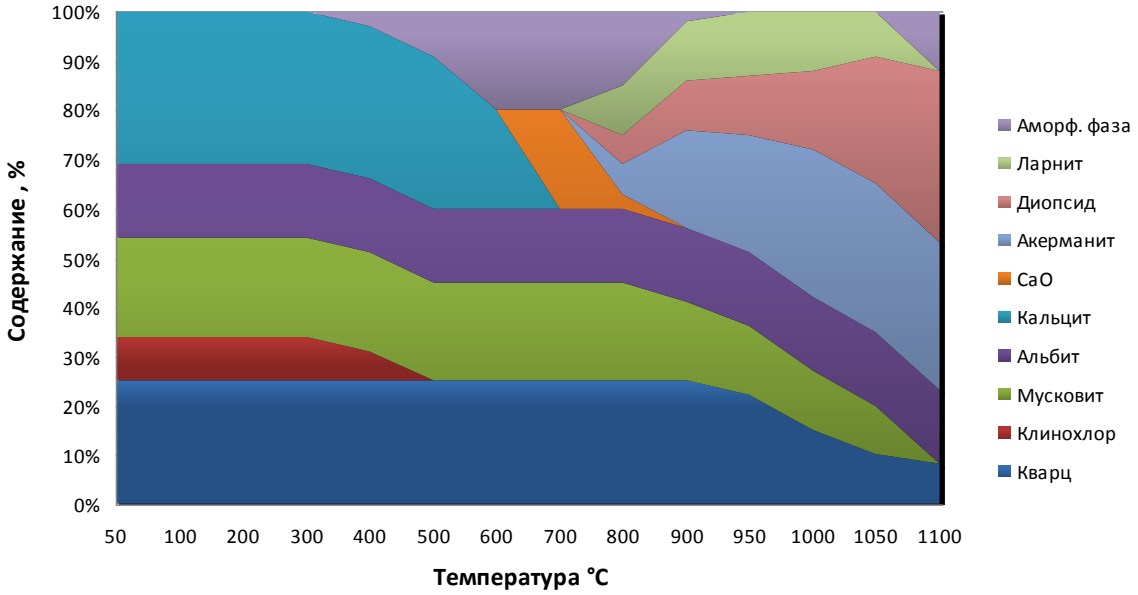


Рис.6.35. Диаграмма изменения фазового состава глины Салмановского месторождения

Таблица 6.3. Изменение фазового состава глины Салмановского месторождения

$T_{обж}$	Кварц	Альбит	Мусковит	Клинохлор	Кальцит	CaO	Акерманит	Диопсид	Ларнит	Аморф фаза
50	25	15	20	9	31					
100	25	15	20	9	31					
200	25	15	20	9	31					
300	25	15	20	9	31					
400	25	15	20	6	31					3
500	25	15	20		31					9
600	25	15	20		20					20
700	25	15	20			20				20
800	25	15	20			3	6	6	10	15
900	25	15	16				20	10	12	2
950	22	15	14				24	12	13	0
1000	15	15	12				30	16	12	0
1050	10	15	10				30	26	9	0
1100	8	15					30	35		12

Отметим, что аморфная фаза достигает своего максимального значения в интервале температур 600 - 800°С, что можно связать с разрушением минералов клинохлор и кальцита.

С повышением температуры обжига доля аморфной фазы существенно снижается, что связано с синтезом диопсида, ларнита и аккерманита. При температуре обжига 800°С уже фиксируются результаты синтеза образовавшихся в результате диссоциации оксидов кальция и магния с оксидом кремния в виде пироксенов. В литературе отмечается, что диссоциация карбонатов в керамических массах происходит в интервале температур 950 - 1000°С, однако нашими исследованиями показано, что при температуре обжига 700°С, как доломит, так и кальцит уже не наблюдаются Мы полагаем, что диссоциация карбонатов при более низких температурах связана с наличием в системе ионов натрия, образовавшихся в результате разрушения глинистых минералов.

Из литературных источников известно, что диопсид, его структурная формула $CaMg[SiO_3]_2$, отличается высокой химической устойчивостью, образует непрерывный ряд твердых растворов, акерманит это минерал группы мелилита, его структурная формула $Ca_2Mg[Si_2O_7]$. Наряду с ларнитом и диопсидом он синтезируется начиная с температуры обжига 700°С. При температуре обжига 900°С доля диопсида существенно нарастает. После обжига глины при температуре 1100°С ларнит уже не фиксируется, а доля диопсида увеличивается, это означает, что остаются только устойчивые минеральные фазы.

После механоактивации фазовый состав глины Салмановского месторождения претерпевает заметные изменения (рис.6.36).

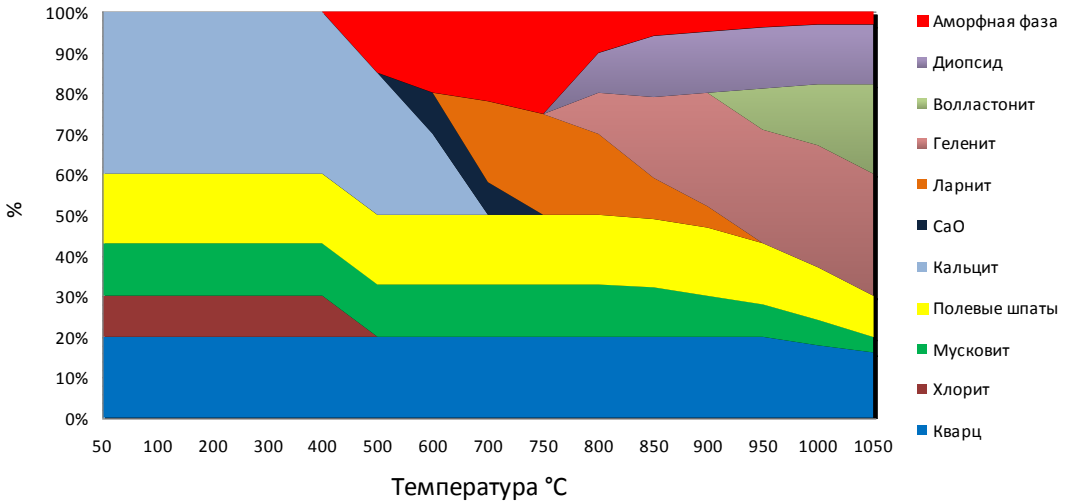


Рис.6.36. Диаграмма изменения фазового состава механоактивированной глины Салмановского месторождения

В первую очередь, изменения касаются доли аморфной фазы. Максимальное содержание аморфной фазы в активированной глине отмечено в температурном интервале 500 - 750°С, т.е. диссоциация карбонатов происходит при еще более низких температурах. С повышением температуры доля аморфной фазы значительно снижается, при температуре 1050°С ее доля составляет лишь 3%. Отметим, что в образце, остывшем после обжига, доля аморфной фазы еще более снижается и приближается к 1%.

С повышением температуры обжига доля аморфной фазы существенно снижается, что связано с активным синтезом геленита, ларнита, а при температуре обжига 900°С и волластнита. Неустойчивая минеральная фаза ларнит возникает при более низкой температуре обжига, а при температуре 950°С он уже не фиксируется.

Композиция Салмановской глины с каолиновой глиной Южно-Ушкотинского местрождения формирует в процессе обжига силикаты и алюмосиликаты кальция (рис.6.37).

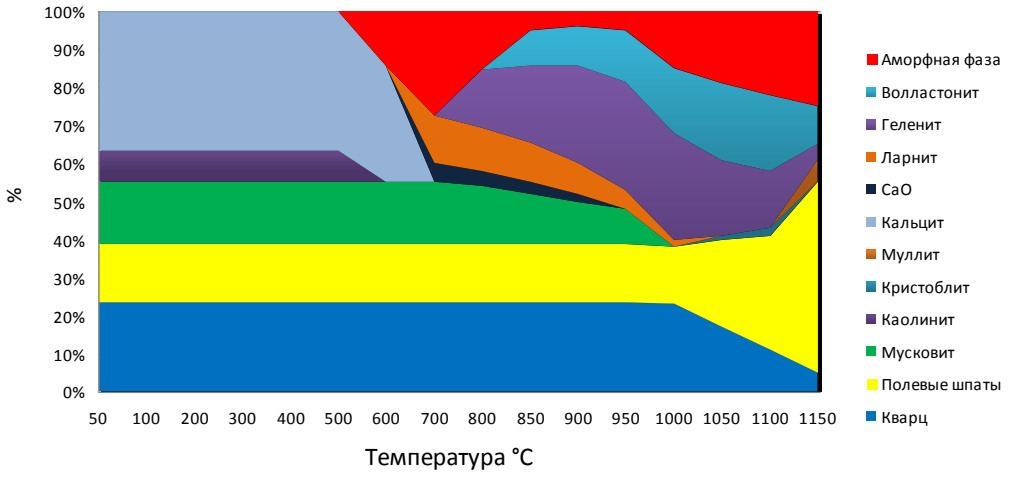


Рис.6.37. Диаграмма изменения фазового состава композиции глин Салмановского и Южно-Ушкотинского месторождений в соотношении 50:50

В интервале температур 500 - 600°С разрушается минерал каолинит, а интервале температур 600 - 700°С происходит деструкция кальцита, что сопровождается увеличением рентгеноаморфной фазы. В этот же период синтезируется ортосиликат кальция – ларнит. Начиная с 700°С отмечается синтез геленита, а с 800°С синтез волластонита, что приводит к снижению аморфной фазы. Начиная с 1000°С осуществляется интенсивный синтез полевых шпатов, а доля минерала ларнит существенно снижается. Начинается плавление кварца, что приводит к увеличению аморфной фазы. Минерал муллит начинает синтезироваться лишь после 1100°С и в незначительном объеме. Можно предположить, что основная доля аморфного кремнезема была «захвачена» оксидом кальция, а для формирования муллита его просто было недостаточно.

Для производства кирпича на нижегородском заводе «Керма» используется *шихта, состоящая из глины Старкинского месторождения* (80%) с добавлением полиминеральной глины и мела. В процессе обжига полученная таким образом шихта формирует следующие фазы (рис.6.38).

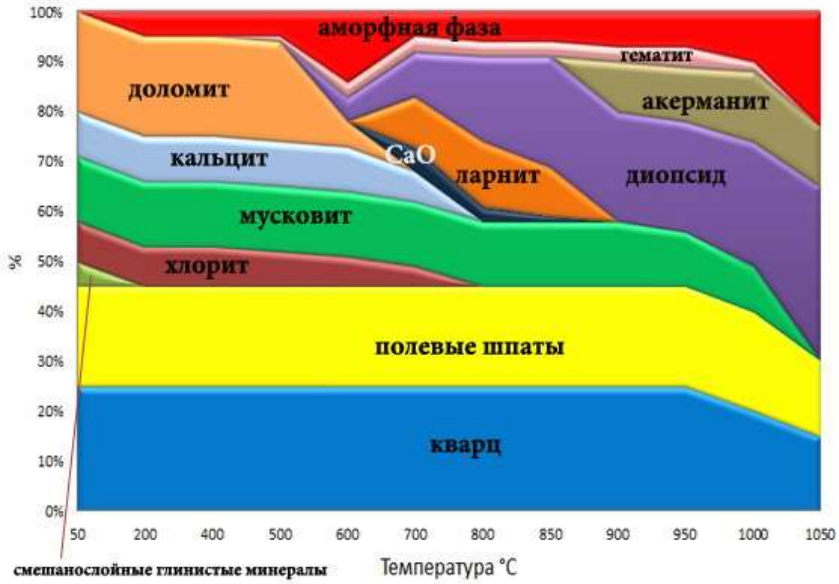


Рис.6.38. Диаграмма изменения фазового состава шихты завода «Керма»

Отметим, что минеральный состав исследуемого образца при температуре 1050°С и состав уже остывшего образца существенно отличаются: значительная доля аморфной фазы при остывании кристаллизуется, а доля диопсида существенно возрастает (табл.6.4).

Таблица 6.4. Изменение фазового состава шихты для производства лицевого кирпича завода «Керма»

$T_{обж}$	Кварц	П.Ш.	См сл. г.м.	Хлорит	Мусковит	Кальцит	Доломит	Диопсид	Акермаит	Гематит	Ам. фаза
50	25	20	5	8	13	9	20				
1000	20	20			9			25	14	2	10
1050	15	15						35	12		23
50*	18	19						50			13

Примечание: 50* - фазовый состав уже остывшего после обжига образца

При анализе полученных данных установлено, что наличие в системе значительного количества доломита и кальцита существенным образом влияет на образование новых минеральных фаз. Мы выявили следующие закономерности:

1. Диссоциация доломита происходит при сравнительно низких температурах, в интервале 500 - 600°С его доля снижается с 20 до 5% и далее он уже не фиксируется. Мы связываем это с тем, что в результате разрушения глинистых минералов в системе освобождаются оксиды различных, в том числе и щелочных, металлов, влияние которых и приводит к снижению температуры диссоциации доломита.
2. Уже при температуре 600°С в системе фиксируется минерал диопсид. Логично было бы ожидать, что синтез диопсида начнется после того, как в системе появится свободный оксид кальция, как мы это и зафиксировали при анализе богатой карбонатами глины Салмановского месторождения. Напомним, что при обжиге глины Салмановского месторождения синтез силикатов кальция происходит при температурах свыше 800°С. Мы полагаем, что синтез диопсида при более низких температурах может быть вызван высокой дисперсностью и значительной концентрацией доломита в глине Старкинского месторождения.
3. Одновременнно с образованием оксида кальция, начиная с 700°С отмечается синтез ортосиликата кальция (ларнита), содержание которого достигает максимального значения при 800°С, а при 900°С он исчезает, уступая место акерманиту ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), что можно объяснить значительным содержанием в системе оксида магния.
4. При остывании образца аккерманит перекристаллизуется в диопсид, доля которого в остывшем образце достигает 50%.
5. Гематит, образование которого можно связать с разложением смешанослойных глинистых минералов проявляется при температуре 500°С, он сохраняется в системе вплоть до 1000°С. Его исчезновение можно объяснить высоким содержанием кальция и магния, что имеет следствием светлую окраску образца.

6. Аморфная фаза в процессе подъема температуры претерпевает существенные изменения, ее содержание при температуре свыше 1000°С существенно повышается, что можно связать с частичным плавлением зерен кварца.

Результаты фазового анализа подтверждаются данными термического анализа (рис.6.39).

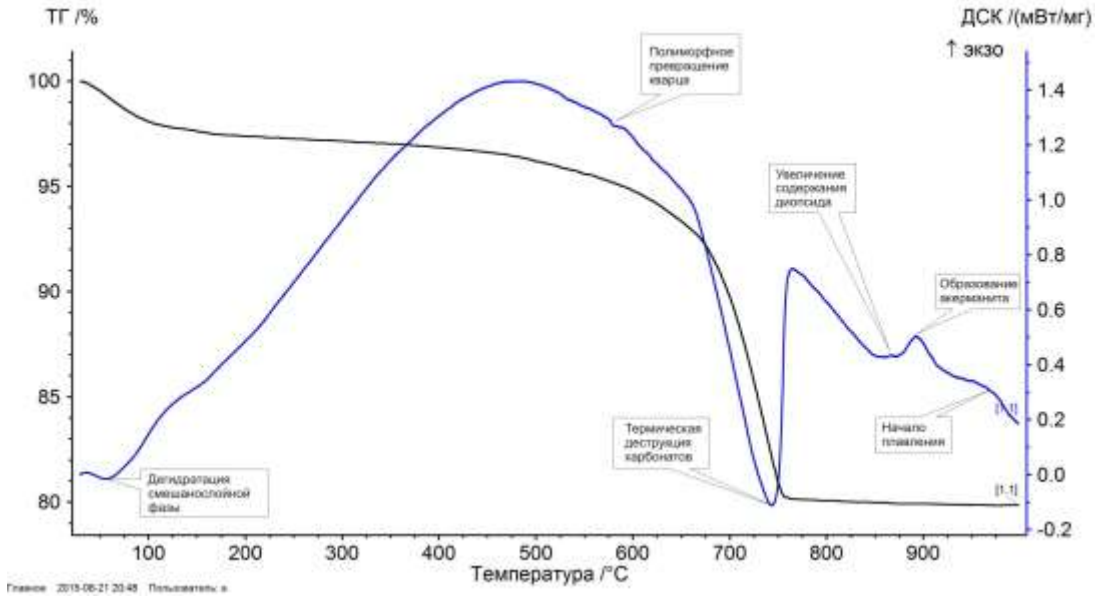


Рис.6.39. Результаты термического анализа шихты завода «Керма»

Учитывая то обстоятельство, что атмосфера обжига оказывает существенное влияние на характеристики керамики, нами были сняты дифрактограммы (рис.6.40) обожженных в заводской печи изделий. Исследовался кирпич со второго ряда обжиговой вагонетки (Kerma LS – 2), и с ее 9 ряда (Kerma LS – 9). Установлено, что в условиях заводской печи, где преобладает восстановительная среда обжига, отмечается незначительное изменение фазового состава (табл.6.5).

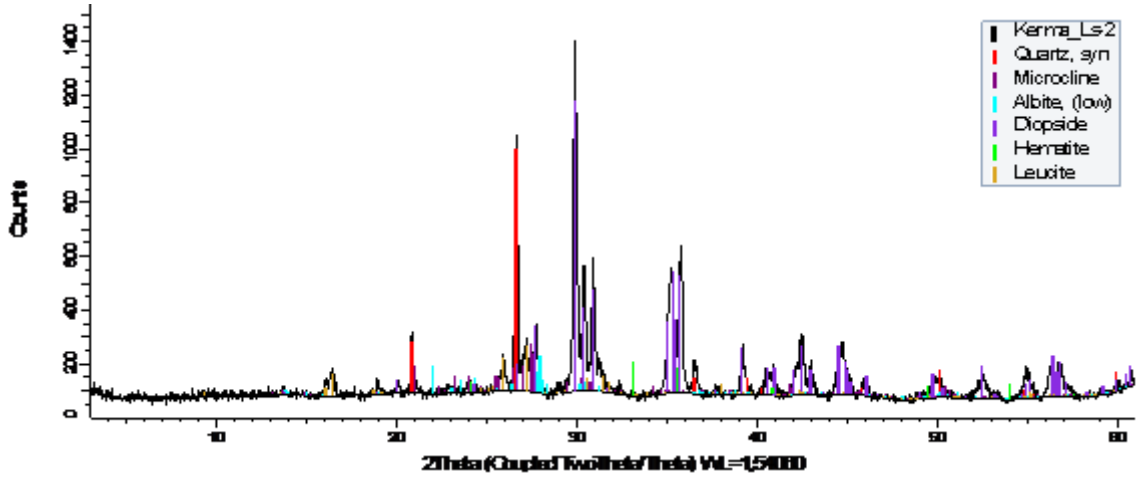


Рис.6.40. Дифрактограмма образца Kerma LS – 2. Дифрактометр D 2 ADVANCE

Таблица 6.5. Фазовый состав образцов обожженных в заводской печи кирпичей завода «Керма»

Образец	Аморфная фаза	Кварц	Альбит	Микро клин	Диопсид	Гема тит	Лейцит
Kerma LS – 2	20,0	8,5	0,7	3,0	60,0	0,3	7,4
Kerma LS – 9	20,0	10,5	2,2	4,8	57,0	0,4	5,1

6.4. Изменения фазового состава цеолитсодержащей породы

Исследования цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения выявили ее специфические характеристики (рис.6.41).

Установлено, что при обжиге цеолитсодержащей породы при температуре 800°С синтезируется волластонит, а с подъемом температуры обжига до 1100° его доля в составе кристаллической фазы керамического материала возрастает с 11 до 33%.Наряду с волластонитом вслед за диссоциацией карбонатов, по мере вступления в реакцию твердофазного синтеза оксида кальция формируются ортосиликат кальция (ларнит) и диопсид. Общее количество силикатов кальция при температуре обжига 1100°С составляет 45%, тогда как содержание в образце алюмосиликатов (альбит) составляет всего лишь 19%.

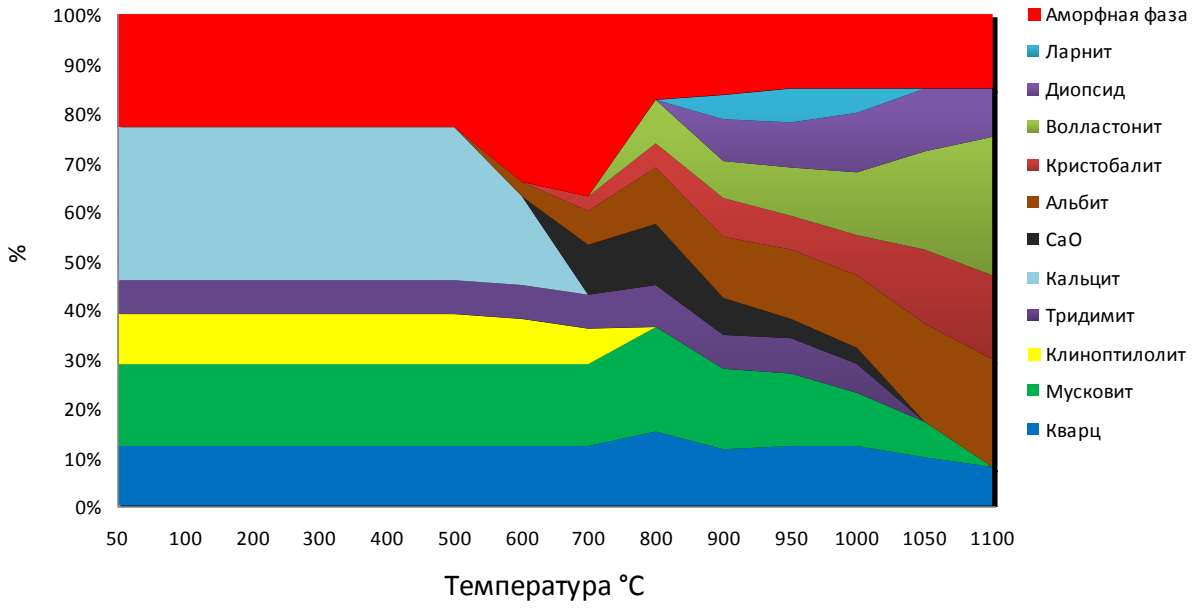


Рис.6.41. Диаграмма изменения фазового состава цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения

Выявлено, что цеолиты в породе представлены минералом клиноптилолит, для которого характерным является высокое соотношение Si/Al. В наших исследованиях содержание атомов кремния и алюминия составляет 20:1. Цеолиты в породе представлены чрезвычайно высокодисперсными образованиями. Такая структура имеет следствием высокую удельную поверхность, что и объясняет высокую реакционную

способность клиноптилолита. При температуре 800°С клиноптилолит полностью разрушается, образуя аморфный диоксид кремния в высокодисперсном состоянии, который активно вступает во взаимодействие с оксидом кальция при сравнительно низких температурах обжига. Это обстоятельство позволяет считать цеолитсодержащую породу весьма эффективной добавкой, которая позволит снизить энергоемкость керамического производства.

Определенная доля аморфного кремнезема после разрушения минерала клиноптилолит с повышением температуры обжига кристаллизуется в кристобалит.

Содержание гидрослюдистого минерала мусковит при температурах свыше 700°С сокращается, а при 1100°С он полностью разрушается, в системе остаются только устойчивые минеральные фазы.

С подъемом температуры обжига до 1100°С содержание рентгеноаморфной фазы увеличивается незначительно (с 26 до 32%).

В современной литературе неоднократно подчёркивается роль флуктуаций. Академик РАН Игорь Щеголев пишет: «Диссипация энергии, а любой ее вид так и норовит перейти в тепло, тесно связана с наличием флуктуаций. Не было бы флуктуаций, исчезла бы и диссипация. Мир стал бы чисто механическим, в нем ничего бы не забывалось, и все было бы предопределено заранее. Данте приснилось, что тусклая надпись на воротах, ведущих в такой мир, кончается словами: «оставьте всякую надежду те, кто входит»».

Высокая чувствительность к флуктуациям характерна для существенно неравновесных процессов, к которым, безусловно, принадлежит процесс обжига керамики. Для них характерны *нелинейные* процессы.

Благодаря нелинейности имеет силу принцип "разрастания малого", или "усиления флуктуаций". При определенных условиях нелинейность может усиливать флуктуации – делать малое отличие большим, макроскопическим по последствиям.

Как известно, именно диффузия является основным «рабочим механизмом» в процессе синтеза кристаллических новообразований. В этой связи возможность предсказывать и управлять шагами диффузии является чрезвычайно важной. Если бы диффузия демонстрировала только простое поведение, согласующееся с законами Фика для постоянного коэффициента диффузии, то предсказание диффузионного потока было бы сравнительно простой задачей, однако в действительности диффузия для таких систем оказалась значительно более сложной. Сложность вызвана, в первую очередь, нелинейным характером этих процессов. Как отмечает Нобелевский лауреат И.Р. Пригожин: «В линейных системах результатом совместного действия двух различных факторов является простая суперпозиция результатов каждого из них, взятого отдельно, однако в нелинейных системах небольшое увеличение внешнего воздействия может привести к очень сильным эффектам, несоизмеримым по амплитуде с исходным воздействием». Это еще раз подтверждает, что процессы, происходящие в

керамической массе при обжиге, нельзя рассматривать как простую сумму эффектов, происходящих с каждой из составляющих массу минеральных фаз.

Как и другие твёрдые тела, керамика формируется вследствие протекания необратимых и неравновесных процессов, поэтому её структура содержит элементы и упорядоченности, и хаотичности, т.е. в общем случае описывается геометрией фракталов. Образование фракталов является следствием стремления системы понизить свою энергию путём самоорганизации в области далёких от равновесия условий протекания процессов. Установлено, что чем в более неравновесных условиях протекает процесс формирования керамики, тем в большей степени проявляется фрактальность её структуры.

Известно, что в нормальных условиях для каждого кристаллического твёрдого тела существует некоторое минимальное количество (минимальный размер кристалла), при котором это тело ещё сохраняет свои нормальные ("предельные") свойства, т.е. свойства, характерные для массивного образца данного кристалла. Кристалл, имеющий размеры менее этого "порогового" значения, утрачивает свойства массивного образца; указанный минимальный размер заключён, как правило, в пределах 10 – 100 нм. Учитывая это, можно предположить, что вышеупомянутый размер (10 – 100 нм) характеризует элементарную единицу кристаллического твёрдого тела, своего рода "квант" кристаллического вещества. Очевидно, что для устойчивого существования подобного рода образование должно обладать минимумом свободной энергии.

Рассмотрим процесс кристаллизации расплава кремния. При температуре несколько выше точки плавления кремния в этом расплаве безостановочно идёт соединение атомов кремния в атомные агрегаты. распад одних агрегатов (кластеров) и рост других. При охлаждении расплава равновесие сдвигается в сторону образования кремниевых атомных агрегатов, причём по мере понижения температуры в расплаве появляются всё более и более многоатомные агрегаты. Так как валентные связи атомов кремния направлены по углам тетраэдра, их малоатомные агрегаты имеют вид рыхлых комочков неправильной формы, многоатомные же, увеличиваясь в размерах, всё больше становятся похожи на глобулы. Действительно, кристаллики размером менее 30 мкм имеют форму не вполне правильных глобул.

Точный стехиометрический состав кристаллических соединений является идеализацией, которой можно пользоваться в области низких температур (до 300 К), однако при высоких температурах, при которых обычно происходит спекание, эта идеализация уже несостоятельна.

Наука о спекании на атомном уровне появилась сравнительно недавно – во второй половине 20 века. Первую теорию спекания, основанную на общих законах физики – теорию вязкого течения – предложил выдающийся советский физик Я.И.Френкель. Диффузиозный механизм спекания твёрдых тел впервые установил Б.Я.Пиннес. Основные научные положения теории

спекания изложены Я.Е.Гегузиным. Важным является установление того факта, что *диффузия участвует во всех механизмах твёрдофазного спекания.*

Важно отметить, что перенос массы материала в диффузионно – вязком течении осуществляется **перемещением атомов или ионов, а не макрочастиц**. В зависимости от условий спекания на различных стадиях перенос материала осуществляется по различным механизмам.

Последовательность процессов спекания позволяет условно выделить три стадии:

1) – припекание – на этой начальной стадии создаются и увеличиваются контакты между соседними частицами, но границы частиц сохраняются;

2) – на основной стадии обособляются две фазы: твёрдая фаза и фаза пор. Частицы как бы сливаются между собой, но замкнутые поры ещё не образуются;

3) – образуются замкнутые поры.

Дальнейшее спекание связано с уменьшением пористости.

В действительности стадии протекают одновременно. Движущая сила на всех стадиях одна – уменьшение свободной энергии, но механизмы массопереноса как на одной и той же стадии, так и на разных стадиях могут быть различными.

Взаимное припекание твёрдых тел может происходить в условиях, когда в месте контакта между ними появляется **жидкая фаза**. Жидкая фаза может появиться при температуре, совпадающей с температурой плавления легкоплавкого компонента или же вследствие так называемого контактного плавления, которое происходит при температуре более низкой, чем температура плавления легкоплавкого компонента.

В различных литературных источниках содержатся достаточно противоречивые определения термина "спекание", мы считаем наиболее точным определение, данное в упомянутом выше пособии РХТУ им. Д.И.Менделеева.

"Под спеканием обычно понимают сумму процессов, самопроизвольно происходящих при нагревании отформованной тем или иным способом порошковой заготовки, в результате которых она превращается в прочное тело. Нагрев может сопровождаться рядом химических и физических превращений, таких как дегидратация, полиморфизм, образование новых фаз в результате химических реакций и т.п. В общем случае при спекании происходит изменение структуры полуфабриката, а именно, изменение состава, величины и формы частиц твёрдой фазы и пор, а также их взаимного расположения; в некоторых случаях изменяется структурное состояние отдельных частиц. Поскольку эти процессы накладываются по времени и температуре друг на друга, их разделение представляет значительную трудность; обычно их объединяют и называют одним термином – "спекание".

Глава 7.
Керамические материалы

Но в мире ощущаемой природы
Чем выше над срединой взор падет
Тем все божественнее небосводы.

Данте Алигьери,
"Божественная комедия"

7.1. Керамические материалы с плотной структурой

7.1.1. Алмазы и алмазная электроника

В современной литературе к керамике относят и некоторые материалы, состоящие из одного химического элемента, а именно алмаз и графит.

Кристаллическое строение алмаза начали изучать еще очень давно – в 1915 году. Было установлено, что решетка алмаза является кубической, в ней каждый атом углерода связан с ближайшими соседями четырьмя ковалентными связями (рис.7.1). Структура алмазов остается устойчивой только при очень высоких температурах и давлениях, характерных для глубинных слоев поверхности Земли. При медленном подъеме таких веществ должна происходить перекристаллизация, в результате чего вместо алмаза образуется графит со слоистой структурой.

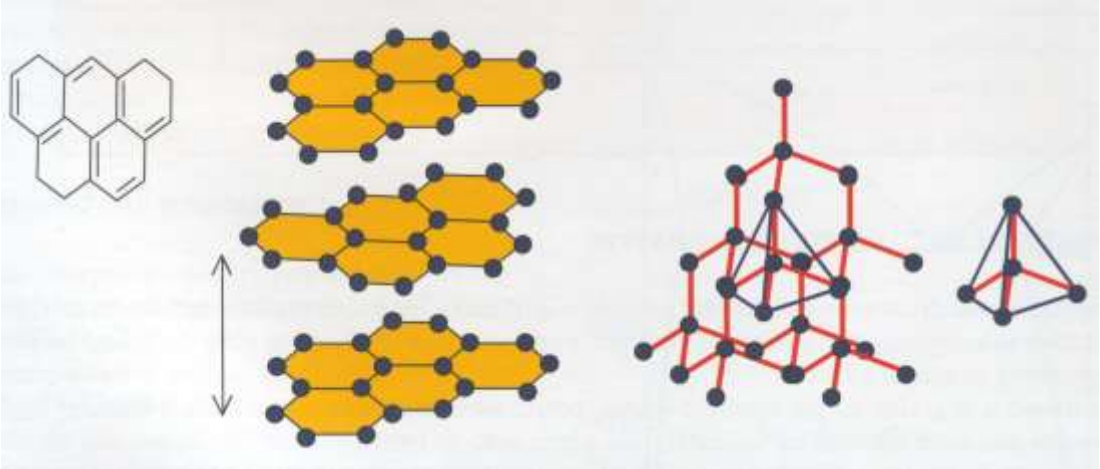


Рис. 7.1. Слева кристаллическая структура графита, расстояние между слоями 335 pm, между атомами углерода 142 pm. Справа кристаллическая решетка алмаза

Алмазы с кристаллической решеткой атомов углерода строго гексагональной структуры, в отличие от кубической формы упаковки, в природе встречаются крайне редко и только в образцах, образовавшихся в местах падения крупных метеоритов, то есть там, где кратковременно возникали очень высокие давление и температура. В настоящее время уже

налажено коммерческое производство алмазов с гексагональной структурой, и ученые надеются вскоре создать алмазы со «смешанной» решеткой в виде комбинации кубической и гексагональной форм строения. Это может стать важным техническим достижением, так как есть основания полагать, что абразивные характеристики смешанных форм будут выше, чем у каждой из них в отдельности.

При взгляде на алмазы (рис.7.2) легко заметить несколько замасленную поверхность («жирный блеск»), в силу того, что грани настоящих алмазов обладают сильными гидрофобными характеристиками.

Рис.7.2. Капельки воды на естественно «жирной» поверхности алмаза

Теория теплопроводности основана на представлении о переносе теплового потока в твёрдых неметаллических телах тепловыми упругими волнами – **фононами.** Теплопроводность вещества зависит от длины свободного пробега фононов с момента его рождения до уничтожения и степени нарушения гармоничности колебаний тепловых волн во время прохождения через данное вещество. Кристаллы с более сложным строением решётки, как правило, имеют более низкую теплопроводность, так как степень рассеивания тепловых упругих волн в такой решётке больше, чем в простой. По этой же причине снижение теплопроводности наблюдается при образовании твёрдых растворов. Алмаз славится не только эталонной твердостью, но и рекордной теплопроводностью (табл.7.1).

Таблица 7.1. Теплопроводность некоторых материалов

Материал	Теплопроводность, Вт/м·К
Алмаз	2000
Медь	384
Алюминий	209
Сталь	47
Карбид кремния	21,5
Оксид алюминия	6,9
Тяжелый бетон	2,1
Керамический клинкер	1,2
Известковый раствор	0,87
Керамический кирпич	0,68
Пенополистирол	0,06

Эти характеристики открыли реальную перспективу создания элементов электроники на основе алмазов – «алмазной электроники». Новая технология позволит использовать их практически везде, в том числе в космосе, в условиях высокой радиации и при экстремальных температурах.

Электроника на основе алмазов может работать на более высоких скоростях, потребляя при этом меньше энергии. Кроме того, алмазные микросхемы более устойчивы к воздействию радиации и экстремальным температурам. Ученым уже удалось создать на этой основе компоненты компьютерных чипов и электронных схем. Использование для этого алмазной пленки не является непомерно дорогим, поскольку из одного карата алмаза можно изготовить около одного миллиарда устройств.

Потенциальные области применения новой алмазной электроники очень широки: военная сфера, работа в космосе и условиях высокой радиации, сверхскоростные переключатели, датчики с ультранизким энергопотреблением работающие при экстремальных температурах от -150 до +500 градусов Цельсия.

7.1.2. Техническая керамика

Современная керамика включает в себя почти все твердые и часть газообразных элементов Периодической системы Д.И.Менделеева. Эти элементы могут быть использованы для создания однофазных керамических материалов на основе одного какого-либо простого соединения, например, оксида, нитрида, карбида. Однако большая их часть – это многофазные материалы, иногда твердые растворы.

Физические свойства керамик определяются характером химической связи и кристаллической структурой её компонентов. Химическая связь в керамиках является ионной и смешанной ионно-ковалентной. Отсутствие свободных электронов служит причиной того, что керамики плохо проводят электричество и тепло, поэтому важная область их практического применения – изготовление тепло- и электроизоляторов. Вещества с узкой энергетической щелью между зонами Бриллюэна используются как полупроводники. Упомянутые особенности строения обусловливают и прозрачность керамик, хотя при обычных методах производства сохраняется значительная пористость, которая делает их полупрозрачными, а чаще непрозрачными.

Химические связи в керамиках весьма прочны, поэтому керамики характеризуются высокими температурами плавления. Наивысшей точкой плавления, равной 4150 градусов, из всех известных веществ обладает карбид гафния HfC.

В некоторых керамиках, например в титанате бария BaTiO3, взаимодействие, существующее между диполями, ведёт к их спонтанной ориентации диполей и явлению сегнетоэлектричества. Подобное взаимодействие между магнитными диполями, существование которых связано со спином электронов, ведёт к проявлению ферромагнетизма целого

класса керамик, называемых ферритами. Последние как непроводящие магнитные материалы находят применение во многих высокочастотных устройствах.

Некоторые керамики могут поглощать падающее на них излучение, а затем вновь испускать его в виде когерентного пучка, что широко используется в лазерной технике.

Принимая во внимание чрезвычайное разнообразие керамических материалов, рассмотрим только несколько типичных видов.

Оксид алюминия – Al_2O_3 относится к ионным кристаллам с высокой энергией решётки (13000 кДж/моль), отличается весьма прочной химической связью. Жаропрочность и высокая механическая прочность его используется в футеровке печей, высокая прочность – в подшипниках, абразивах для полирования, электрозащитные свойства – в изоляторах для передачи электроэнергии, изоляторов в МГД-генераторах, где требуется ещё коррозионная стойкость и стойкость к термическим ударам.

Оксид алюминия применяется в качестве материалов для лазерной генерации. В качестве материала, совместимого с живым организмом, его применяют в искусственно вживляемых зубах и искусственных суставах. В пористых мембранах он служит для диффузионного разделения газов, обогащения урана, где важна его коррозионная стойкость. Оксид алюминия – материал, который можно назвать типичным представителем керамики.

Диоксид кремния SiO_2 - представлен несколькими модификациями. Главный элемент структуры этих различных модификаций представлен правильным тетраэдром. Все тетраэдры, обладая общими ионами кислорода, образуют макромолекулу (полимер). Так как диоксид кремния (кварц, кварцевое стекло) обладает превосходной коррозионной стойкостью, устойчивостью к действию почти всех кислот, низкой теплопроводностью, способностью выдерживать быстрое нагревание и быстрое охлаждение его широко применяют в качестве материала для изготовления химической и термостойкой посуды. Кроме того он обладает прозрачностью в широкой области ультрафиолетового и видимого спектра, может служить электроизолятором, а также в качестве инфракрасного излучателя при нагревании до высокой температуры.

Оксид цинка ZnO - относится к ионным кристаллам. Его свойства как полупроводника нашли применение в датчиках, использующих адсорбцию газов, в фотоэлектрических элементах, работающих на основе гетеропереходов, для генерирования электрической энергии с помощью солнечного света. Так как в его кристаллической структуре отсутствует центр симметрии, то оксид цинка характеризуется и пьезоэлектрическими свойствами.

Диоксид циркония ZrO_2 - относится к ионно-ковалентным кристаллам, обладает высокой температурой плавления (свыше 2700 °С), жаропрочностью, коррозионной стойкостью, высокой механической прочностью, низкой теплопроводностью. Частично стабилизированный диоксид циркония тригональной структуры повышает прочность керамики,

поэтому материалы на его основе используют для изготовления сверхтвёрдого инструмента.

Нитрид кремния Si_3O_4 - относится к кристаллам с преимущественно ковалентным характером связи (степень ковалентности 70 процентов), что обеспечивает его исключительную жаропрочность, высокую механическую прочность, большую твёрдость (по шкале Мооса 9), высокотемпературную прочность, коррозионную стойкость и т.д.

Нитрид кремния существует в двух модификациях: низко – и высокотемпературной. Обе структуры построены из тетраэдров Si_3N_4, в которых каждый атом кремния окружён четырьмя атомами азота, а каждый атом азота является общим для трёх тетраэдров. Такое строение объясняет, почему в противоположность SiO_2, нитрид кремния легко кристаллизуется и не обладает стеклообразующей способностью.

Исследования показывают перспективность применения нитрида кремния в сверхтвёрдых обрабатывающих инструментах, которые должны обладать высокой твёрдостью, что используется во вращающихся лопатках газовых турбин, в камерах сгорания, где требуется жаропрочность, большая высокотемпературная прочность и коррозионная стойкость.

Карбид кремния SiC - представлен кристаллами с преимущественно ковалентным типом связи (степень ковалентности 89 %), поэтому SiC и физически и химически устойчив. Он обладает жаропрочностью, высокой механической прочностью и твёрдостью (по шкале Мооса свыше 9,5), высокотемпературной прочностью, коррозионной стойкостью. В связи с этим карбид кремния применяют в рамах фюзеляжей в качестве композиционного материала, где требуется высокая прочность (металл, армированный волокнами SiC), в сверхтвёрдых инструментах, в абразивах, в теплообменниках, где используется его жаропрочность, коррозионная и радиохимическая стойкость. Помимо этого, SiC используют в качестве датчика излучения.

Стабильные модификации углерода и других элементов 14 группы это ковалентные кристаллы с высоким значением механических характеристик (модуля Юнга, модуля сдвига, прочности, твердости), а также высокими температурами плавления и кипения. Анализируя алмаз, мы рассмотрели углерод, другим примером может быть кремний, в кристаллической решетке которого (ее еще называют алмазной решеткой) каждый атом, находящийся в состоянии sp^3- гибридизации, окружен тетраэдром из соседних атомов кремния. Неудивительно, что подобная жесткая трехмерная сетка тетраэдрических связей обеспечивает высокую устойчивость кристаллической решетки. Кристаллический кремний имеет высокую температуру плавления (1420°C) и кипения (3300°C), исключительную прочность и химическую стойкость

Современной технике одинаково важны теплопроводящие и теплоизолирующие материалы, причем, при решении каждой конкретной задачи, будь то постройка доменной печи или атомной электростанции, необходимы материалы с оптимальным соотношением температуры

плавления, теплоемкости, теплопроводности и теплового расширения. Последние два параметра определяют способность материала противостоять тепловому удару.

В табл. 7.2 представлены значения температуры плавления типичных огнеупорных керамических материалов с преимущественно ковалентным типом связи. Их температуры стеклообразования и спекания составляют обычно 2/3 от величины температуры плавления.

Таблица 7.2. Температура плавления керамических огнеупорных материалов

Оксиды	$T_{пл}$°C	**Карбиды**	$T_{пл}$°C	**Нитриды и бориды**	$T_{пл}$°C
MgO	2800	B_4C	2450	BN	3000
Al_2O_3	2050	SiC	2700	AlN	2200
SiO_2	1780	Al_4C_3	2800	Si_3N_4	1900
ZrO_2	2600	TiC	3250	TiN	2940
Cr_2O_3	2260	ZrC	3500	SiB_6	1950
CeO_2	2730	HfC	3900	TiB_2	2980
ThO_2	3300	VC	2800	ZrB_2	3060
HfO_2	2789	NbC	3500	HfB_2	3250
$MgAl_2O_4$	2135	TaC	3900	NbB_2	3000
$3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	1810	MoC	2700	TaB_2	3100
$ZrSiO_4$	1775	WC	2770	CrB_2	2760

Наряду с тугоплавкостью, важное значение и способность материалов изменять размеры под воздействием температуры. Значения коэффициента термического расширения (КТР) керамических огнеупорных материалов, представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. КТР некоторых керамических материалов

Соединение	**КТР, 10^{-6} К**	**Соединение**	**КТР, 10^{-6} К**
BeO	9,0	Y_2O_3	9,3
MgO	13,5	SiO_2 стекло	0,5
Al_2O_3	8,8	Na - Ca стекло	9,0
Муллит	5,3	Цемент	6,0
$MgAl_2O_4$	7,6	B_4C	4,5
ThO_2	9,2	SiC	4,7
$ZrSiO_4$	4,2	TiC	7,4
ZrO_2	10,0		

Как мы уже отмечали в Главе 1, композиционные материалы (КМ) представляют собой гетерогенные системы, полученные из двух или более компонентов (фаз), значительно различающихся по свойствам, чаще всего нерастворимых или малорастворимых друг в друге, разделённых ярко выраженной границей.

На микроуровне композиты состоят из непрерывной фазы, называемой

матрицей, и наполнителя, который вводят для модификации свойств матрицы. Композит может иметь полимерную, металлическую или керамическую матрицу, соответственно свойства этих трёх классов материалов значительно отличаются. Форма и размер наполнителя (волокна или частицы) также оказывают влияние на свойства композита. Учитывая, что значительная часть композитов имеют конструкционное назначение (машиностроение, космическая, ядерная техника, изоляционные материалы), первейшее значение для них имеют механические свойства, в том числе при высоких температурах, которые лучше всего обеспечиваются керамической матрицей. В свою очередь наполнители тоже могут быть керамическими и использоваться как с керамическими, так и металлическими матрицами. Это раскрыло широкие возможности для использования технической керамики и композитов на её основе в электротехнике, оптике и лазерной технике.

Почему же столь большое значение придаётся КМ на основе керамики? Дело в том, что высокая прочность керамических конструкционных материалов реализуется лишь в особых условиях. Наиболее важными из них являются – отсутствие внутренних трещин и гладкая, свободная от надрезов, ступенек и других неровностей поверхность. Например, алюминий выдерживает поверхностные трещины глубиной до 0,4 мм, а стекло катастрофически разрушается уже при надрезе 0, 0025 мм. Тоже самое относится к карбидной, оксидной и многим другим видам керамики. Это явление связано с тем, что керамические материалы характеризуются ориентированными и насыщенными химическими связями. Таким образом, керамику целесообразно в определённых случаях использовать в виде небольших по размерам включений, что исключает возможность прохождения трещин разрушения через весь материал.

Титан имеет прочность при растяжении 400МПа, а если мы добавим в него волокна карбида кремния, то соответствующая прочность уже превышает 1700МПа. В общем случае металлокомпозиты имеют более высокий модуль упругости, прочность, теплостойкость, более низкий коэффициент теплового расширения и меньший износ при трении. Благодаря этим свойствам диапазон использования металлокомпозитов очень широк, в первую очередь в аэрокосмической технике (носовые обтекатели, элементы конструкции, валы, крылья, лопасти, сотовые конструкции и т.п.).

Керамика как характерный композиционный материал, характеризуется наличием внутренних поверхностей раздела и градиентов концентраций. Эффекты упрочнения часто достигаются своеобразным армированием микроскопической фазой, в которой вероятность возникновения дефектов значительно ниже, что позволяет изменять свойства керамики, тем самым решать сложнейшие задачи увеличения прочности на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и удар. Кроме того, нередко наблюдается синергетический эффект, когда показатели композита выше, чем у его составных частей, взятых по отдельности.

Современную керамику с плотной структурой (техническую керамику) можно разделить по функциям, свойствам, областям применения и составу.

Химико-биологические функции. Свойства: абсорбция, катализ, коррозионная стойкость, биологическая совместимость.

Области применения: абсорбенты, катализаторы химических реакций в промышленности и природе, электроды МТД - реакторов, высокотемпературные реакторы, сенсоры газов и жидкостей, протезы и имплантаты.

Состав: SiO_2. MgO, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, BaS, CeS, TiB_2, ZnO, SnO_2, Fe_2O_3, цеолиты, апатиты.

Электромагнитные функции. Свойства: электрические изоляторы, полупроводники, диэлектрические и магнитные свойства, электропроводность, сверхпроводимость, пьезоэлектрические свойства.

Области применения: антенны для радио и видеочастот, высокочастотные проводники и антенны, записывающие головки, магнитная память для компьютеров, осцилляторы, проводники, магнитные пьезоэлектрические фильтры, нагревательные элементы, полупроводники, высоковольтные конденсаторы.

Состав: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $CrTiO_3$, ZnO, $B_{12}C_3$, TiC, SiC, BeO, Al_2O_3, ферриты.

Оптические функции. Свойства: флуоресценция, поляризация, оптическая трансляция, транспарентность.

Области применения: светоизлучающие диоды, лазерные диоды, оптическая память, световолокнистые коммуникации, лампы, высокотемпературные линзы.

Состав: CdS, ZnS, Y_2O_3, ThO_2, TiO_2, ZrO_2, SiO_2, MgO, Al_2O_3.

Ядерные функции. Свойства: механическая прочность при высоких температурах, огнеупорность, защита от радиации.

Области применения: защита, облицовка, ядерное топливо.

Состав: BeO, Al_2O_3, B_4C, SiC, C, ThC, UC, P_4O_2.

Термические функции. Свойства: теплопроводность, теплоемкость, термоизоляция, огнеупорность, сопротивление термическому удару.

Области применения: термическая изоляция для электроники, материалы для электродов, облицовка печей.

Состав: Al_2O_3, ZrO_2, MgO, BeO, BaS, CeS, Si_3O_4, TiB_2, ZrB_2, B_4C, TiC, SiC.

Механические функции. Свойства: твердость, сопротивление скольжению, мехеническая прочность, абразивная устойчивость, скольжение.

Области применения: точные приборы, детали двигателей, лопасти турбин, инструменты, абразивы, твердые смазки.

Состав: Si_3O_4, ZrO_2, SiC, TiB_2, TiC, B_4C, WC, TiN, Al_2O_3, C.

Работая над созданием новых материалов, исследователями в 70-х годах прошлого века было установлено, что нитрид кремния обладает способностью образовывать твердые растворы с большим количеством ковалентных и ионных соединений, наиболее популярной из них является система Si_3N_4 – Al_2O_3, которую назвали *сиалон.* Сиалон (рис.7.3) имеет не

только хорошие механические свойства, приближающиеся к свойствам нитрида кремния, но и демонстрирует стойкость к окислению и более высокое сопротивление к пластической деформации.

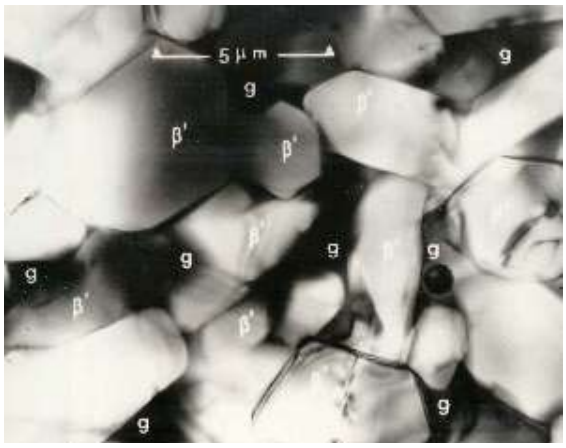


Рис. 7.3. Зерна сиалона –β в окружении стеклофазы –g

Для обеспечения интенсивной и экономичной эксплуатации машин от материалов требуется стабильная работа при повышенных температурах, напряжениях и скоростях. Решение этой задачи связано с перспективой создания новых жаропрочных, жаростойких и износостойких материалов. К таким материалам относятся керамико – металлические композиты или *керметы.*

Керметы – это материалы, представляющие собой гетерофазные композиции одной или нескольких керамических фаз с металлами и сплавами, обладающие комплексом свойств, интегрирующим характеристики нескольких компонентов.

Как известно, стеклообразное вещество имеет более высокую энергию по сравнению с кристаллическим состоянием, и поэтому оно является метастабильным. При определённых условиях стекло может кристаллизоваться и образовывать *стеклокерамику.*

Стеклокерамиками называют мелкозернистые поликристаллические материалы, которые образуются при высокотемпературной обработке стекла. Однако далеко не все стёкла могут переходить в стеклокерамику, поскольку некоторые стёкла слишком устойчивы и не кристаллизуются, а другие, наоборот, кристаллизуются слишком легко. Только некоторые составы поддаются контролируемой кристаллизации.

Типичная степень кристалличности стеклокерамик составляет от 50 до 98 процентов. Характеристики материала зависят от свойств и объёмных долей стеклообразной и кристаллической фаз. Стеклокерамики имеют повышенную прочность по сравнению с исходным стеклом и могут обладать необычными физическими свойствами.

Достоинством стеклокерамики является то, что из стекла можно формовать изделия относительно недорогими технологическими методами,

после чего путём термообработки это изделие можно подвергать кристаллизации. Это стандартны метод производства стеклокерамики, но в некоторых случаях используют и порошковый метод, как и при производстве технической керамики. Порошкообразное стекло прессуют, после чего заготовку подвергают высокотемпературной обработке, в результате которой происходят обжиг и кристаллизация.

7.1.3. Плотные керамические материалы на основе глин

К плотным керамическим материалам с высокой долей аморфной фазы относится **клинкер**. Исследование клинкера немецкой фирмы ABC выявили особенности его структуры, которая проявляется, прежде всего, в плотной упаковке (рис. 7.4).

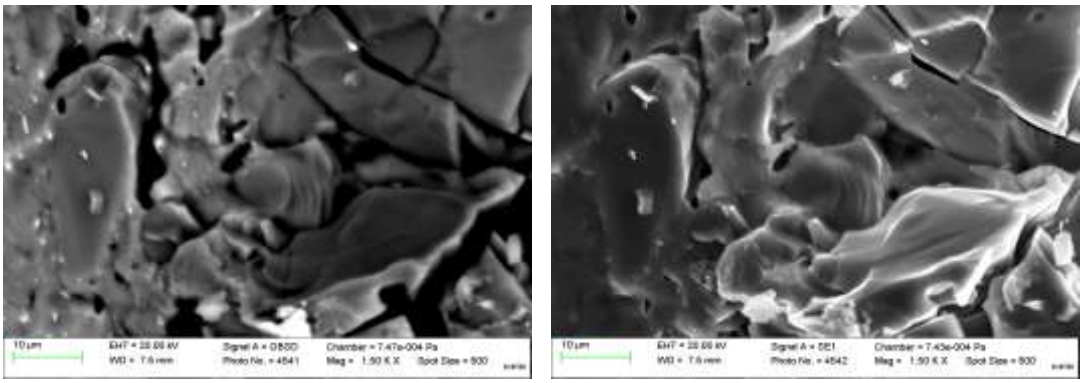


Рис.7.4. РЭМ изображение клинкера фирмы ABC, Германия.

Отметим, что «пленка» аморфной фазы покрывает реликтовые зерна кварца, склеивая тем самым их (рис.7.5).

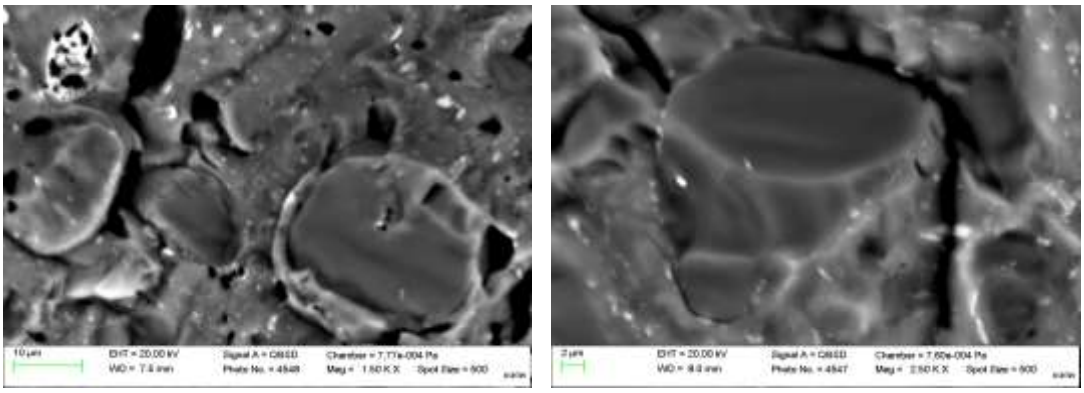


Рис.7.5. РЭМ изображение клинкера фирмы ABC, Германия

Плотная упаковка, соответственно изменение элементного состава на участках, расположенных вдоль линии через каждые 3 мкм, демонстрируют монолитную структуру клинкера (рис.7.6).

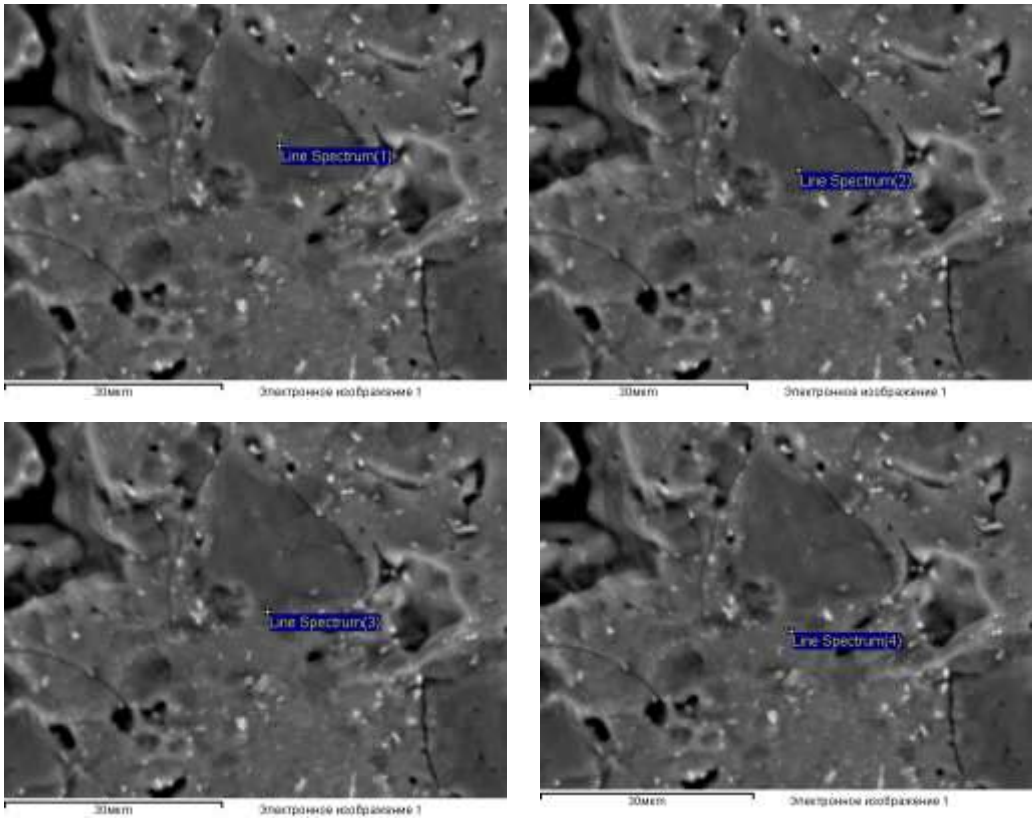


Рис.7.6. РЭМ изображение клинкера фирмы ABC, Германия. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Линейный спектр 1»: O – 59, Si – 41%,
«Линейный спектр 2»: O – 59, Si – 41%,
«Линейный спектр 3»: O – 58, Al – 5, Si – 34, K – 1, Fe – 1%,
«Линейный спектр 4»: O – 59, Mg – 1, Al – 13, Si – 23, K – 3, Fe – 1%.

Аморфная стеклофаза является преобладающей в структуре материала (рис.7.7), что подтверждается данными фазового анализа (рис.7.8).

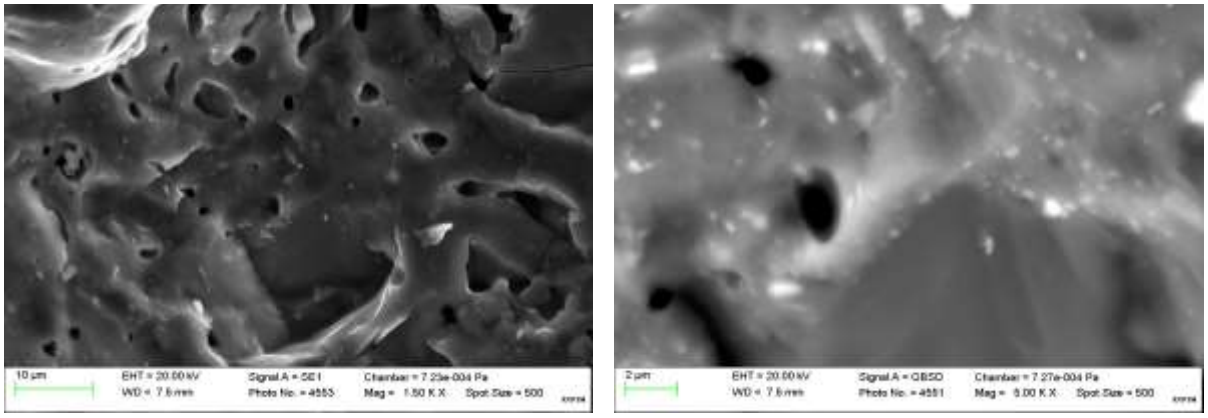


Рис.7.7. РЭМ изображение клинкера фирмы ABC, Германия

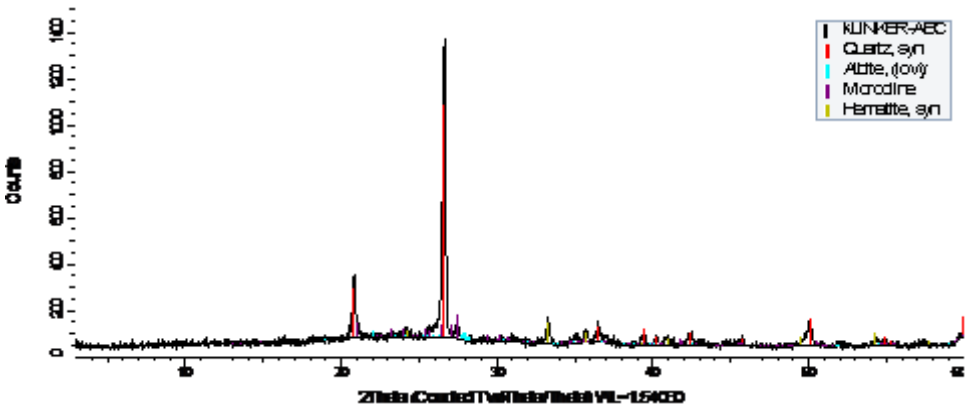


Рис.7.8. Дифрактограмма клинкера фирмы ABC. Доля аморфной фазы составляет 74%

Аналогичные исследования были проведены с клинкером пробной промышленной партии, произведенной на заводе «Алексеевская керамика», где тоже зафиксирована плотная структура (рис.7.9).

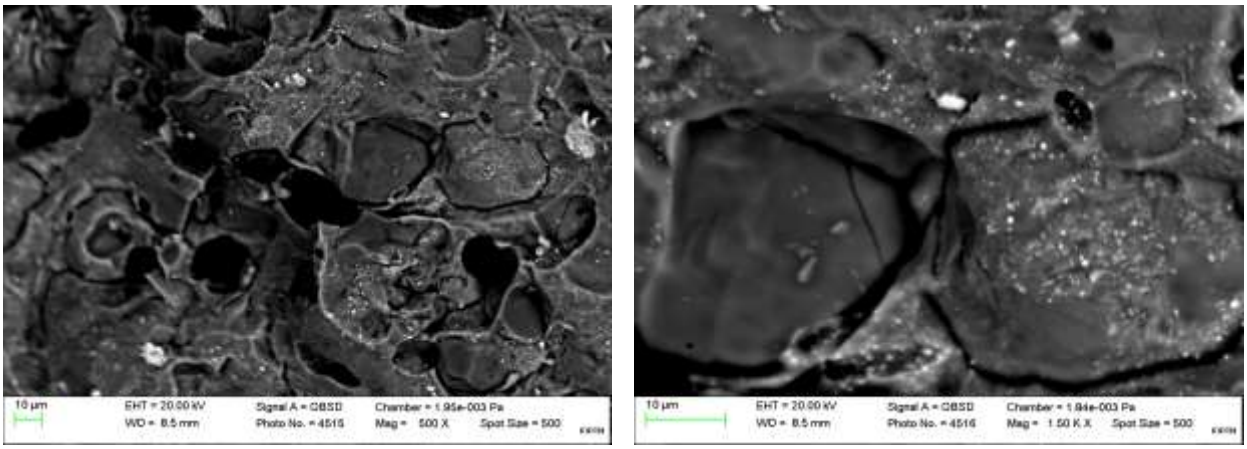


Рис..7.9. РЭМ изображение клинкера завода «Алексеевская керамика»

В структуре клинкера завода «Алексеевская керамика» тоже преобладает стеклофаза (рис.7.10 – 7.12), что подтверждается данными фазового анализа (рис.7.13).

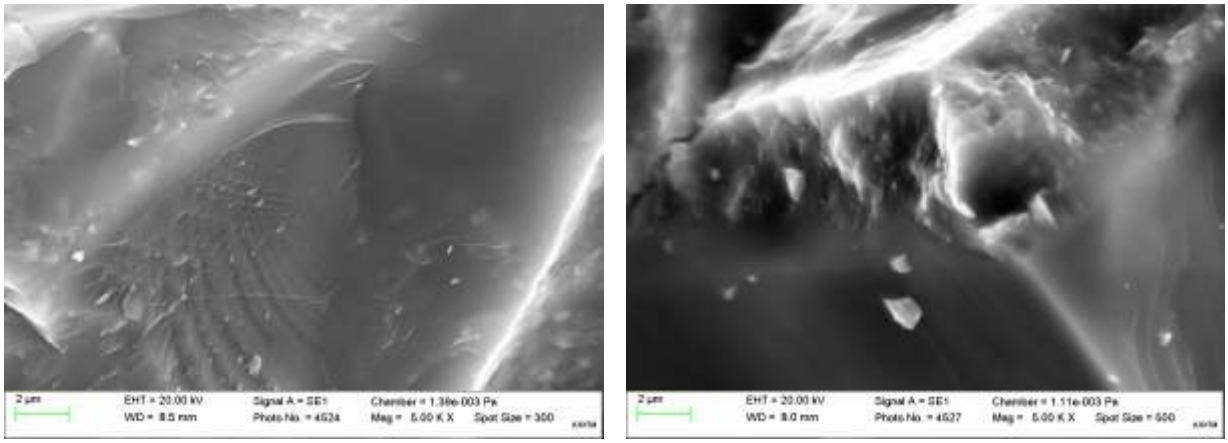


Рис..7.10. РЭМ изображение клинкера завода «Алексеевская керамика»

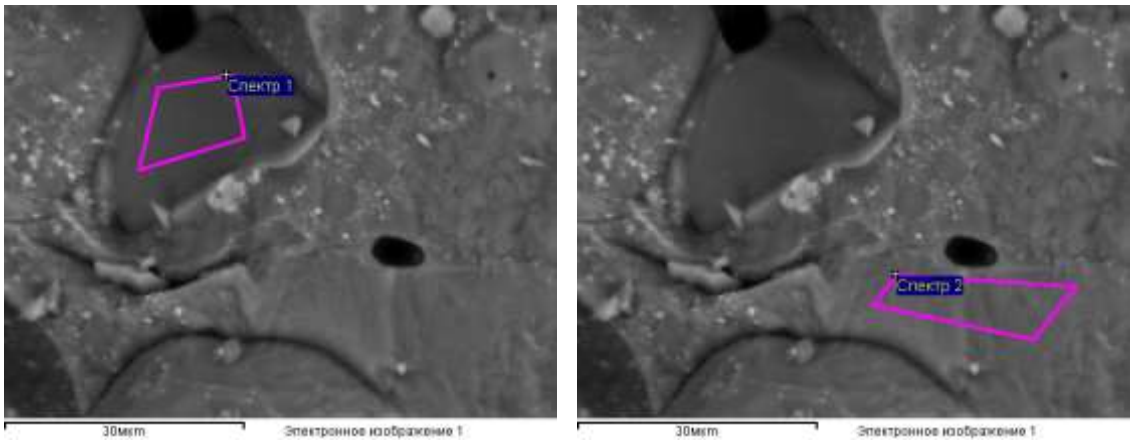


Рис.7.11. РЭМ изображение фрагмента клинкера завода «Алексеевская керамика». Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных «Спектр 1»: O – 67, Mg – 2, Al – 5, Si – 23, Fe – 3%, «Спектр 2»: O – 60, Na – 1, Al – 7, Si – 26, K – 1, Ca – 3%

Рис.7.12. РЭМ изображение фрагмента клинкера завода «Алексеевская керамика». Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 3»: O – 74, Si – 26%

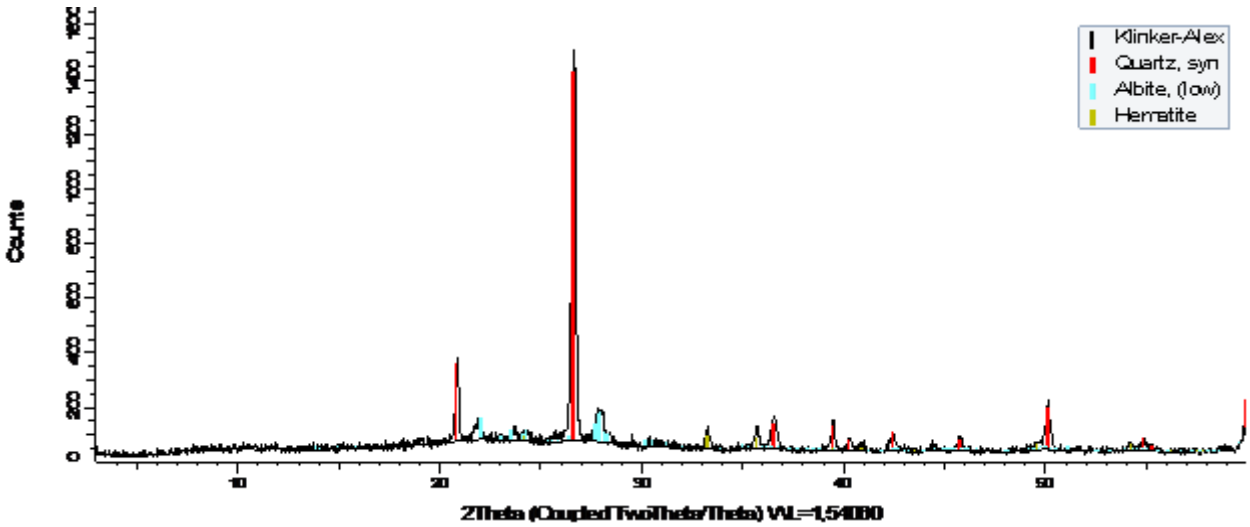


Рис.7.13. Дифрактограмма клинкера завода «Алексеевская керамика». Доля аморфной фазы составляет 67%

В лаборатории керамики Института физики получены и другие керамические материалы с высокой долей аморфной фазы, соответственно и плотной структурой. Как правило, для получения таких материалов необходимы более высокие температуры или использование специальных модификаторов. При использовании полиминеральных глин, а они относятся к легкоплавким, проблема заключается в том, что при температурах 1100 - 1150°С некоторые из них начинают терять форму. В этих случаях как раз целесообразно применять специальные добавки.

Как мы отмечали в Главе 6 (рис.6.19), глина Сахаровского месторождения характеризуется невысоким содержанием глинистых минералов (9%). Это одна из причин, почему она не теряет форму при температурах 1100 - 1150°С, что позволяет, используя метод компрессионного формования, получать изделия высокой плотности и прочности.

Образцы керамики после обжига при 1100°С характеризуются достаточно высокой прочностью, структура их достаточно плотная (рис.7.14). Основная часть образца керамики сложена аморфным тонкодисперсным веществом с примесью гематита, который придает материалу красно-оранжевую окраску. Практически повсеместно отмечается тонкоалевритовая примесь кварца, иногда полевых шпатов, размерностью зерен 30-50 мкм. Зерна преимущественно полуокатанные, реже угловатые, равномерно распределены в объеме образца. Редко отмечаются более крупные зерна кварца размером до 200 мкм.

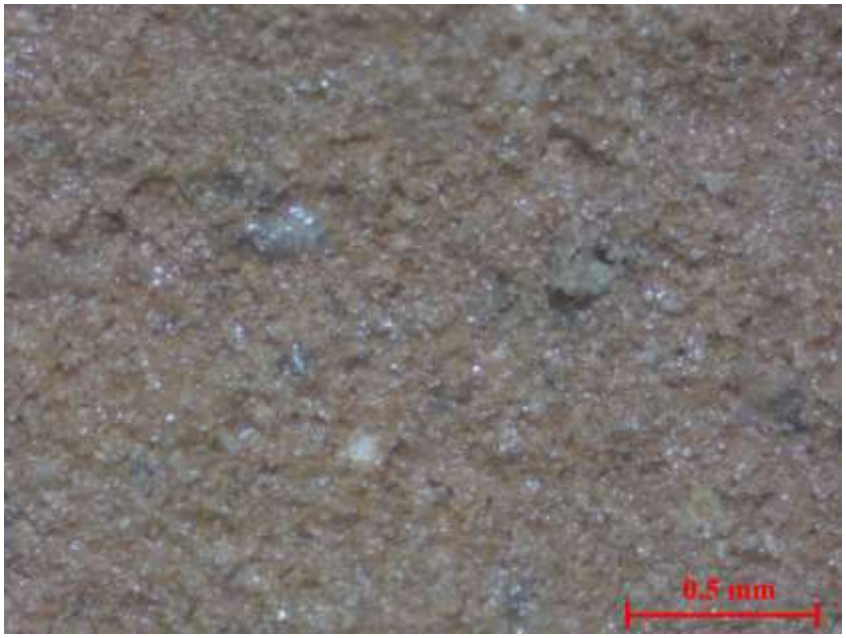


Рис.7.14. Фото образца керамики из глины Сахаровского месторождения. $T_{обж}$ = 1100°С

С подъемом температуры обжига до 1150°С доля аморфной фазы в образцах из глины Сахаровского месторождения увеличивается с 23 до 43%, в первую очередь, за счет разрушения гидрослюдистого минерала мусковит и частичного плавления кварца, доля которого снижается с 45 до 26%. С

другой стороны, из аморфной фазы кристаллизуется минерал диопсид, доля которого составляет 12%. Такое сочетание аморфной и кристаллических фаз и обеспечивает высокую прочность образцов (рис.7.15).

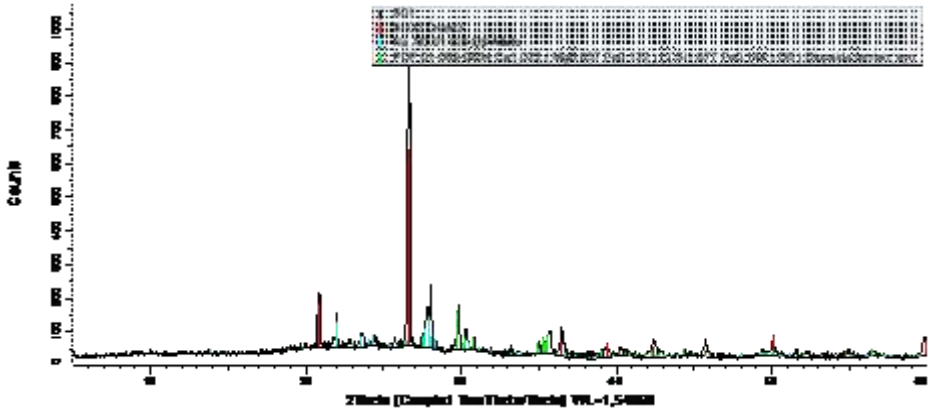


Рис.7.15. Дифрактограмма образца керамики из глины Сахаровского месторождения. $T_{обж}$ = 1150°С. Фазовый состав: аморфная – 43, кварц – 26, альбит – 19, диопсид (железистый) – 12%

Компрессионное формование способствеет плотной упаковке, которая закрепляется дальнейшим уплотнением в процессе спекания (рис.7.16).

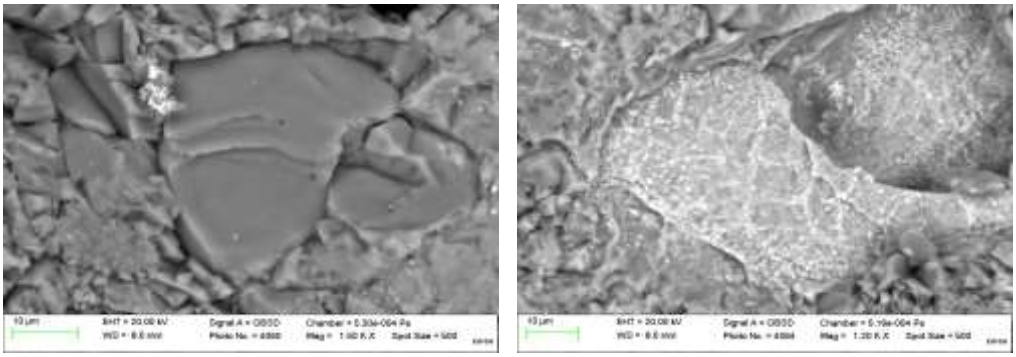


Рис.7.16. РЭМ изображение фрагмента образца керамики из глины Сахаровского месторождения. $T_{обж}$ = 1150°С.

Зерна реликтовых минералов прочно «склеены» аморфной фазой (рис.7.17, 7.18).

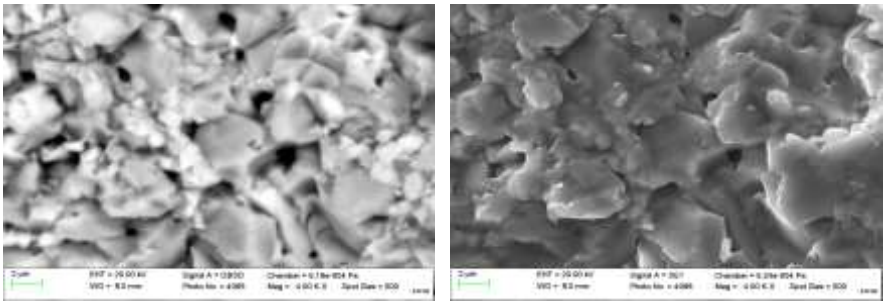


Рис.7.17. РЭМ изображение фрагмента образца керамики из глины Сахаровского месторождения. $T_{обж}$ = 1150°С.

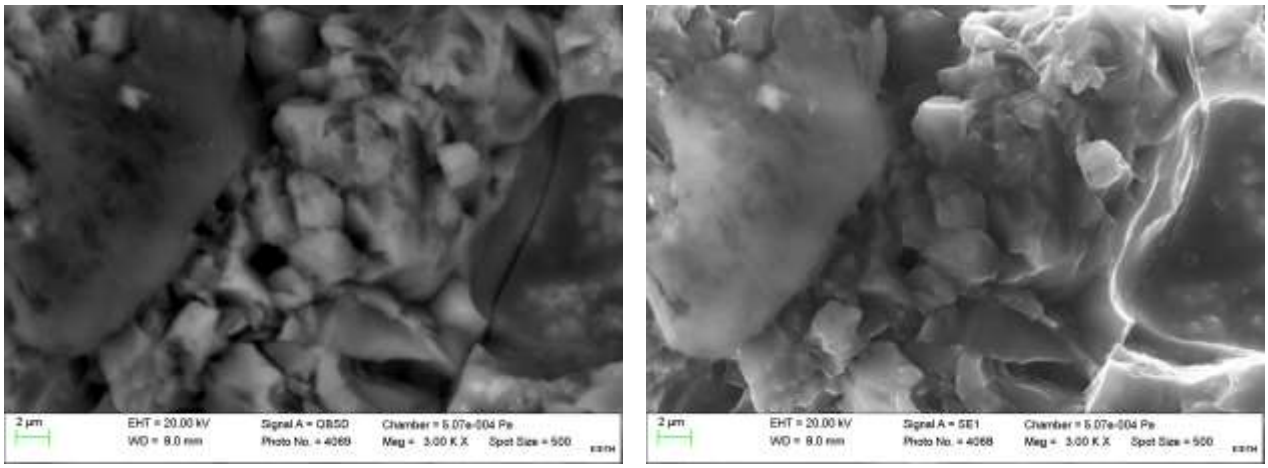


Рис.7.18. РЭМ изображение фрагмента образца керамики из глины Сахаровского месторождения. $T_{обж}$ = 1150°С

Добавление в глину Сахаровского месторождения 10% ЦСП при тех же условиях обжига проводит к значительно более высокому содержанию аморфной фазы. В фазовом составе образца, обожженного при 1150°С (рис.7.19) содержание аморфной фазы составляет 81%, кварца – 3, альбита – 6, микроклина – 1, гематита, волластнита – 1%. Значительный прирост аморфной фазы можно связать с плавлением кварца, содержание которого снизалась до 3%.

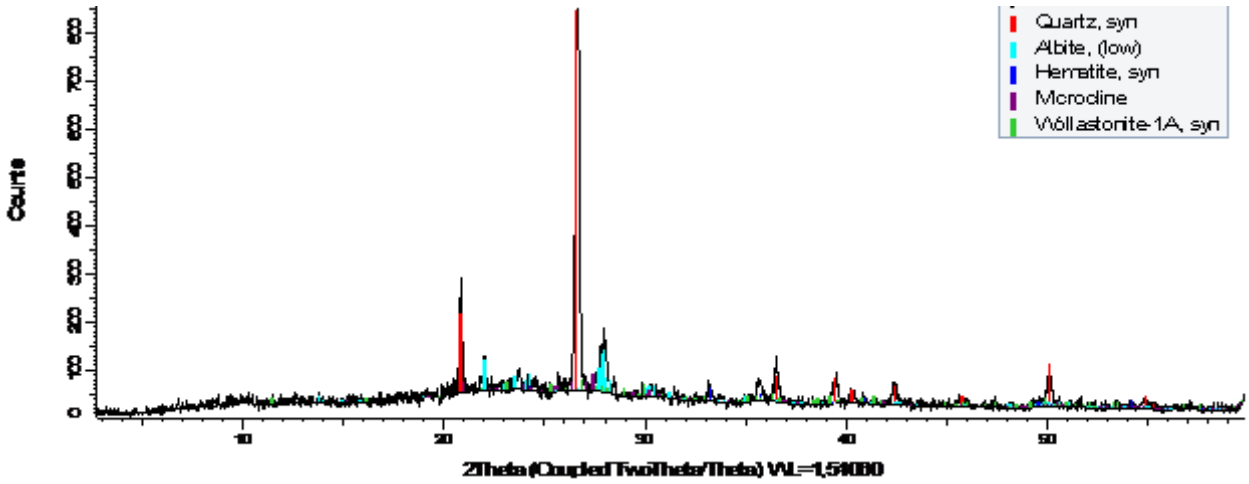


Рис.7.19. Дифрактограмма керамики из глины Сахаровского месторождения с добавкой 10% цеолитсодержащей породы после обжига при 1150°С

Следующим модификатором для глины Сахаровского месторождения был выбран коллоидный кремнезем, что позволило поднять температуру обжига до 1180°С. При рентгенографических исследованиях образца (рис.7.20) выявлено содержание аморфной фазы 48%, кристаллической - 52%.

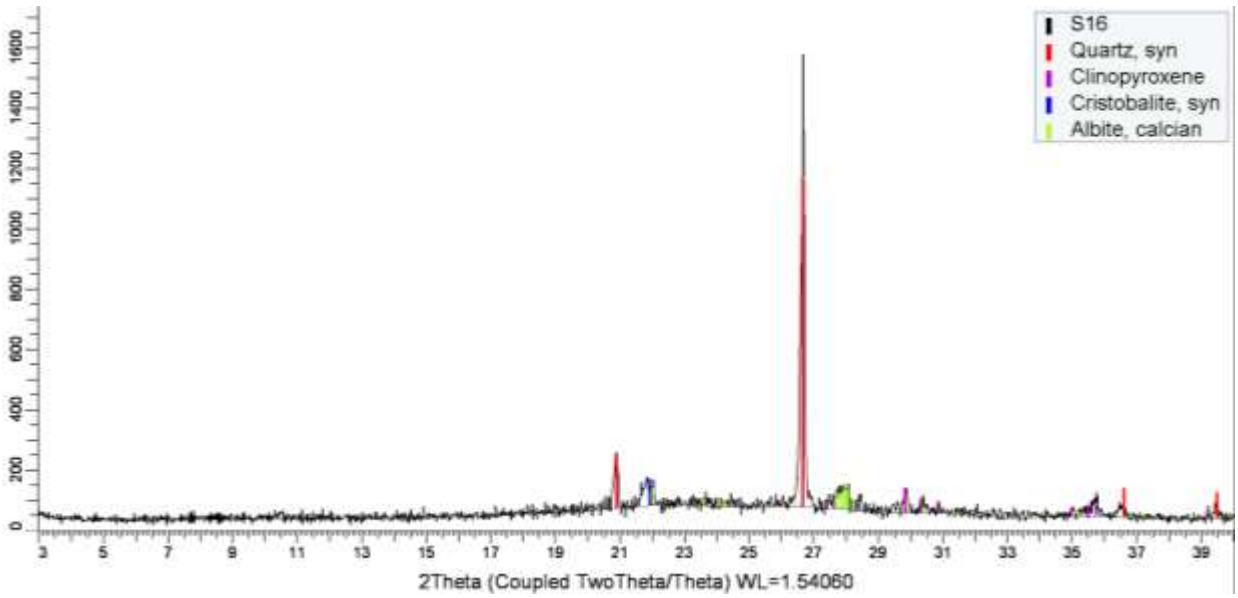


Рис.7.20. Дифрактограмма керамики из глины Сахаровского месторождения, модифицированной коллоидным кремнеземом, $T_{обж}$ = 1180°С.

Дальнейшие исследования керамических образцов из глины Сахаровского месторождения, модифицированной коллоидным кремнеземом проводились на оптико-цифровом микроскопе DSX 500 (рис.7.21 – 7.23).

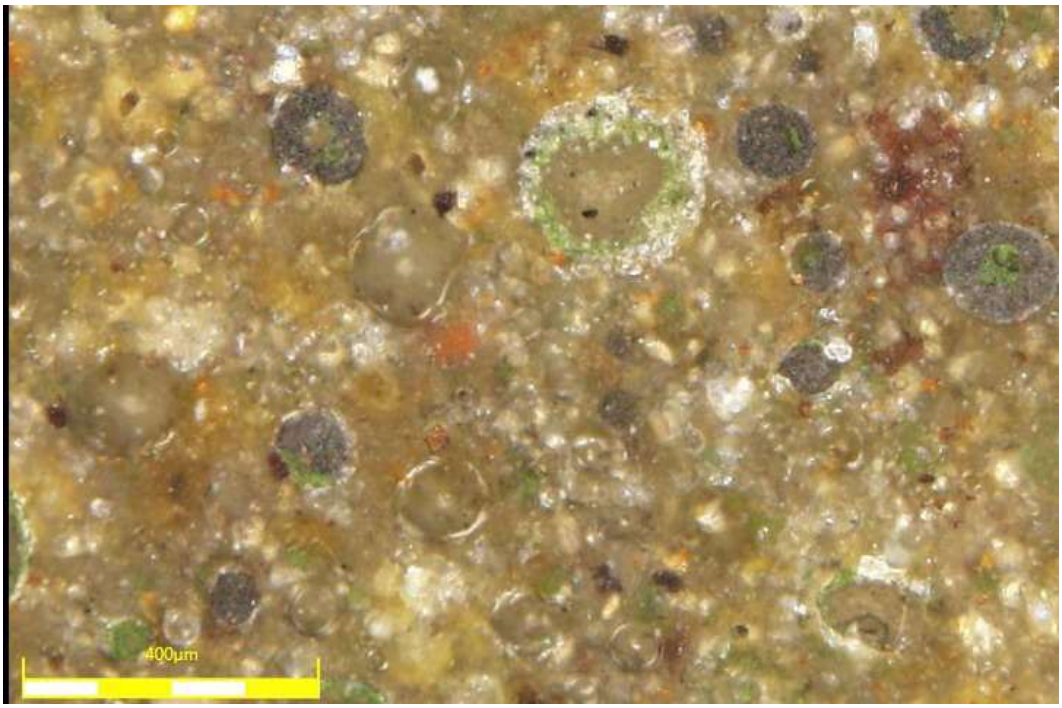


Рис.7.21. Фото шлифа образца керамики из глины Сахаровского месторождения, модифицированной коллоидным кремнеземом, $T_{обж}$ = 1180°С

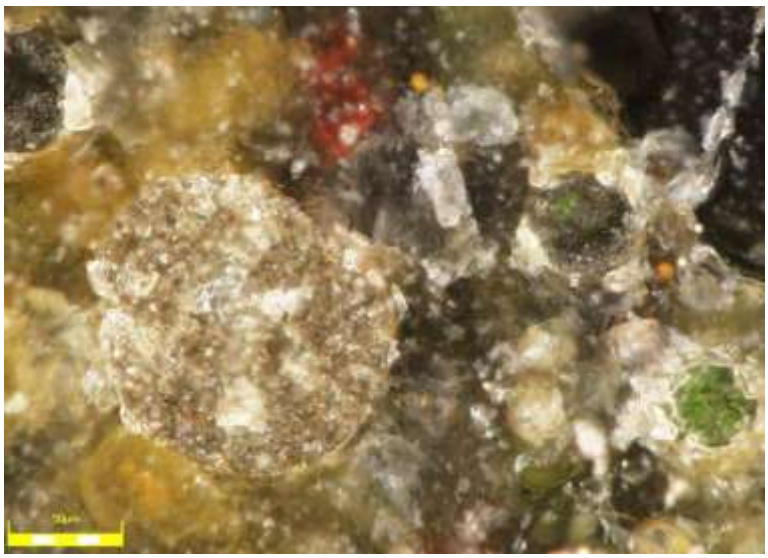


Рис.7.22. Фото в отраженном свете образца керамики из глины Сахаровского месторождения, модифицированной коллоидным кремнеземом, $T_{обж}$ = 1180°С

Рис.7.23. Фото в отраженном свете образца керамики из глины Сахаровского месторождения, модифицированной коллоидным кремнеземом, $T_{обж}$ = 1180°С

Анализ оптических исследований показал возможность вариации цветовой гаммы производимых керамических материалов, путем направленного синтеза минеральных фаз. Так, увеличение доли клинопироксена придает материалам зеленый цвет, минерал кордиерит может давать синий оттенок, а увеличение доли гематита делает образцы темно-красными.

Образцы из глины Алексеевского месторождения при температуре обжига выше 1100°С начинают терять форму, однако добавка модификатора Z (отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201, представленный в основном оксидом алюминия) позволяет поднять их тугоплавкость. После обжига при 1170° в фазовом составе образца керамики из глины Алексеевского месторождения с 10% модификатора Z содержание аморфной фазы 75, кварца 13, полевых шпатов 10, гематита – 1% (рис.7.24).

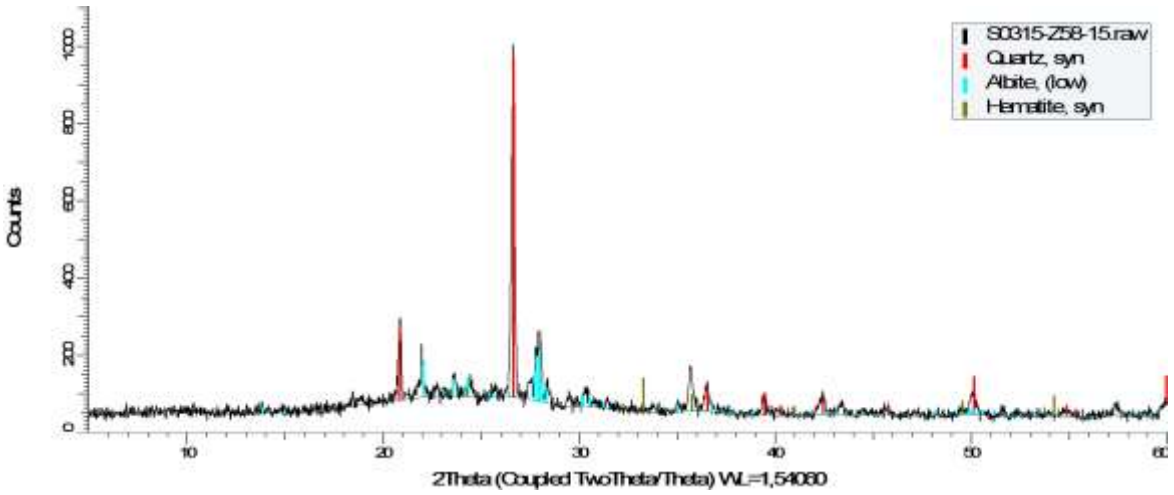


Рис.7.24. Дифрактограмма образца керамики из глины Алексеевского месторождения с 10% модификатора Z после обжига при 1170°С

Оксид алюминия в фазовом составе не фиксируется, т.е. он вступил во взаимодействие с другими компонентами керамической массы, мы полагаем, что это и объясняет повышение тугоплавкости. Образец обладает высокой прочностью – 96,3 МПа, плотностью 2,07 г/см^3, водопоглощением 1,7%, что вполне соответствует требованиям к керамическому клинкеру.

Образцы керамики из глины *Ключищинского* месторождения с модификатором Z после обжига при 1150°С тоже характеризуются высокой плотностью.

В структуре образца (рис.7.25 – 7.27) отмечается сочетание различных кристаллических фаз и аморфной фазы.

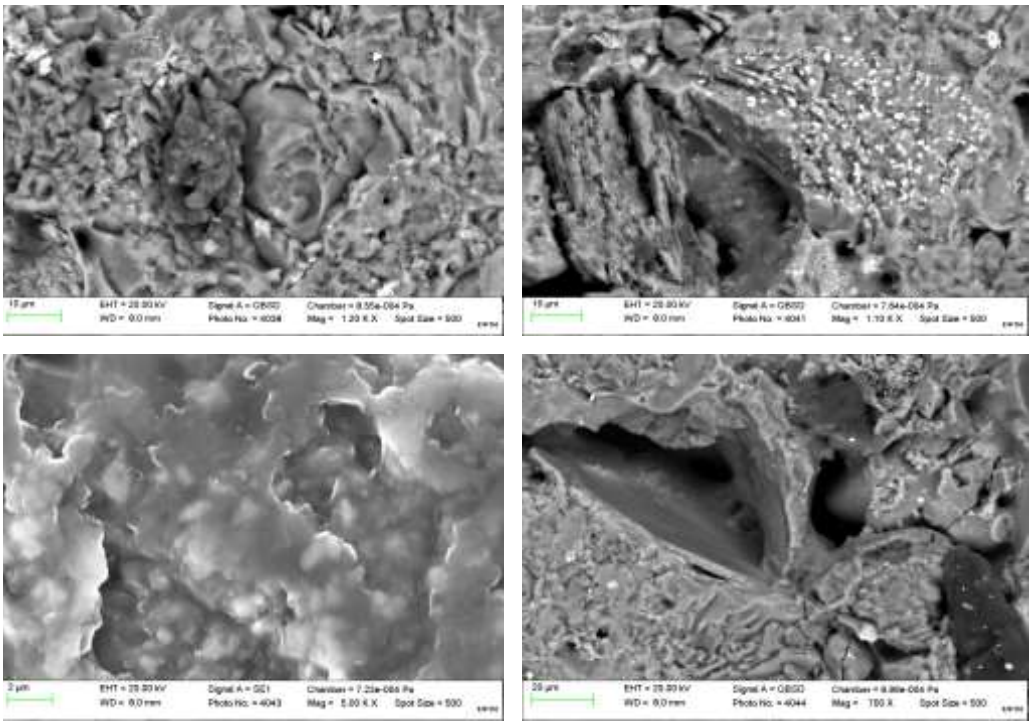


Рис.7.25. РЭМ изображение керамики из глины Ключищинского месторождения с 5% модификатора Z. $T_{обж}$ = 1150°С

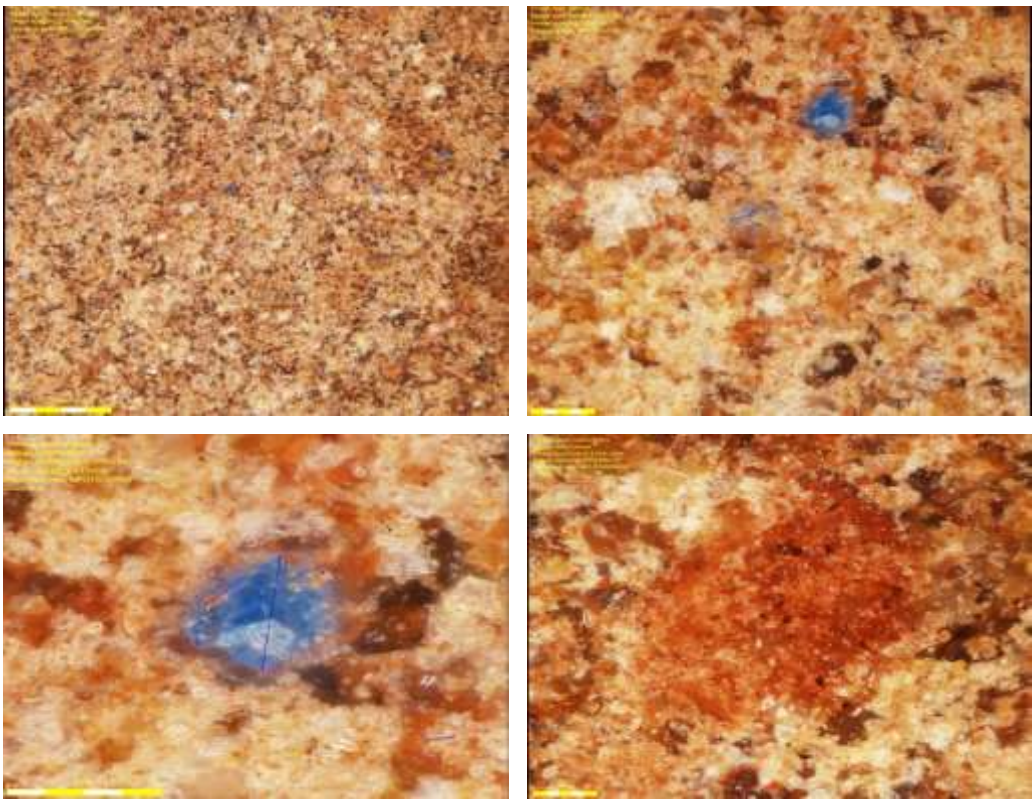


Рис.7.26. Фото образца керамики из глины с модификатором Z

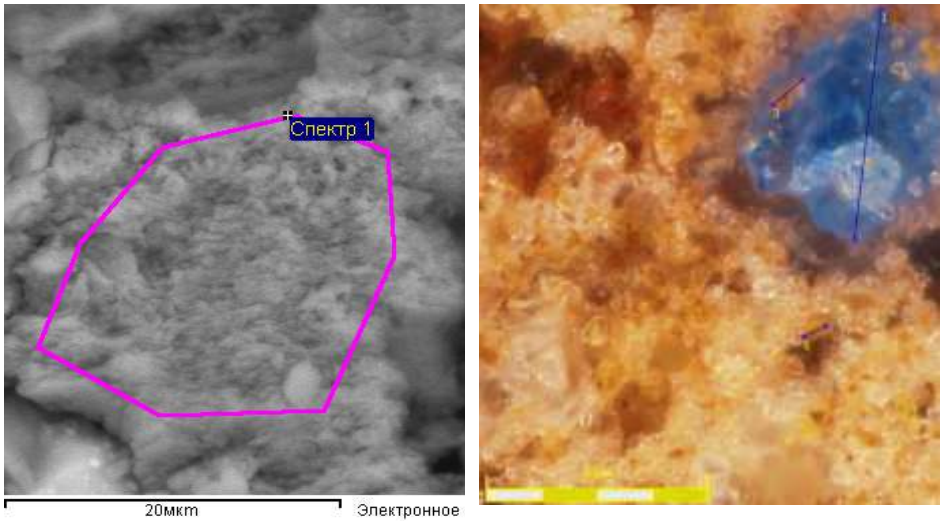


Рис.7.27. РЭМ изображение и фото образца керамики из глины с модификатором Z. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 52, Mg – 1, Al – 42, Si – 1, Cr – 4%

Мы полагаем, что прозрачные кристаллы могут быть идентифицированы как зерна кварца, коричневые как гематит, голубые – как оксид алюминия с примесью хрома, что очень похоже на сапфир.

В фазовом составе образца керамики из глины *Ключищинского* месторождения с добавкой 5% Ирбицкого диатомита после обжига при 1150°С аморфной фазы 74%, кварца 18, диопсида 1, кристобалита 2, гематита 3, альбита 2% (рис.7.28).

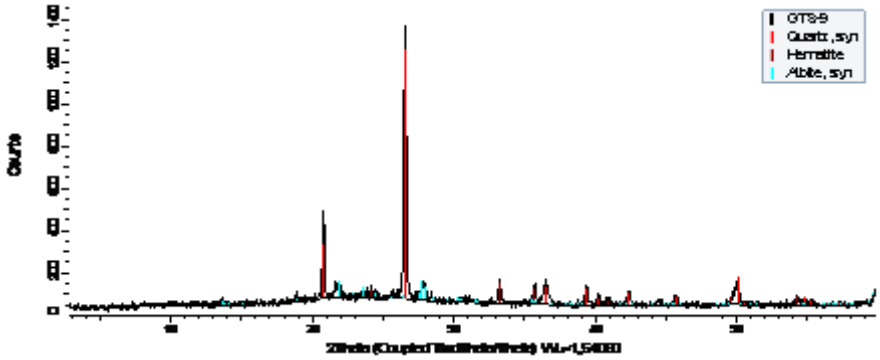


Рис.7.28. Дифрактограмма образца керамики из глины Ключищинского месторождения с добавкой 5% Ирбицкого диатомита

Образцы отличаются высокой плотностью и прочностью (табл.7.5).

Таблица 7.5. Характеристики образцов из глины Ключищинского месторождения с добавкой Ирбицкого диатомита после обжига при 1150°С

Содержание диатомита,%	5	10	15
Плотность, г/см^3	2,3	2,1	2,1
Водопоглощение, %	1,3	4,2	4,3
Прочность при сжатии, МПа	245,5	112,3	126,6

Структура образца керамики из глины Ключищинского месторождения с добавкой 5% Ирбицкого диатомита (рис.7.29) представляет собой эффективное сочетание аморфной и кристаллической фаз, в которых достаточно равномерно распределены поры нанометрового диапазона. Мы полагаем, что увеличение общего объема пор, вызываемое возрастанием процентного содержания диатомита, и приводит к некоторому снижению прочности, хотя все значения остаются достаточно высокими.

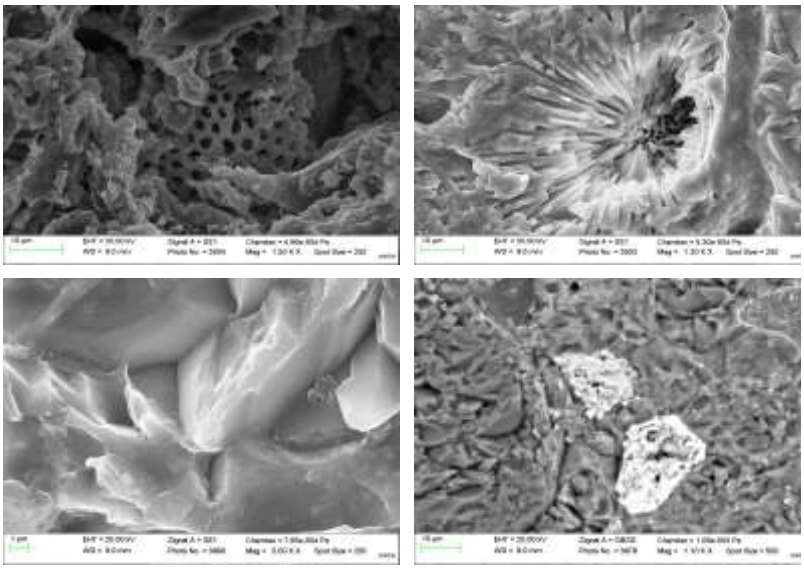


Рис.7.29. РЭМ изображение образца керамики из глины Ключищинского месторождения с добавкой 5% Ирбицкого диатомита

Модификация глины *Хлыстовского* месторождения 5 процентами портландита вносит в процессе обжига существенные изменения в фазовый состав. После обжига образцов при температуре 1150°С доля кварца значительно снижается с 28 до 17%, синтезируется минерал диопсид – 10%, доля аморфной фазы практически не меняется. Плотность образцов 2,28 г/см^3, водопоглощение 2,0%, прочность при сжатии 102,2 МПа. На фото образцов (рис.7.30) выделяются зерна различных размеров и цвета, представляющие различные минералы.

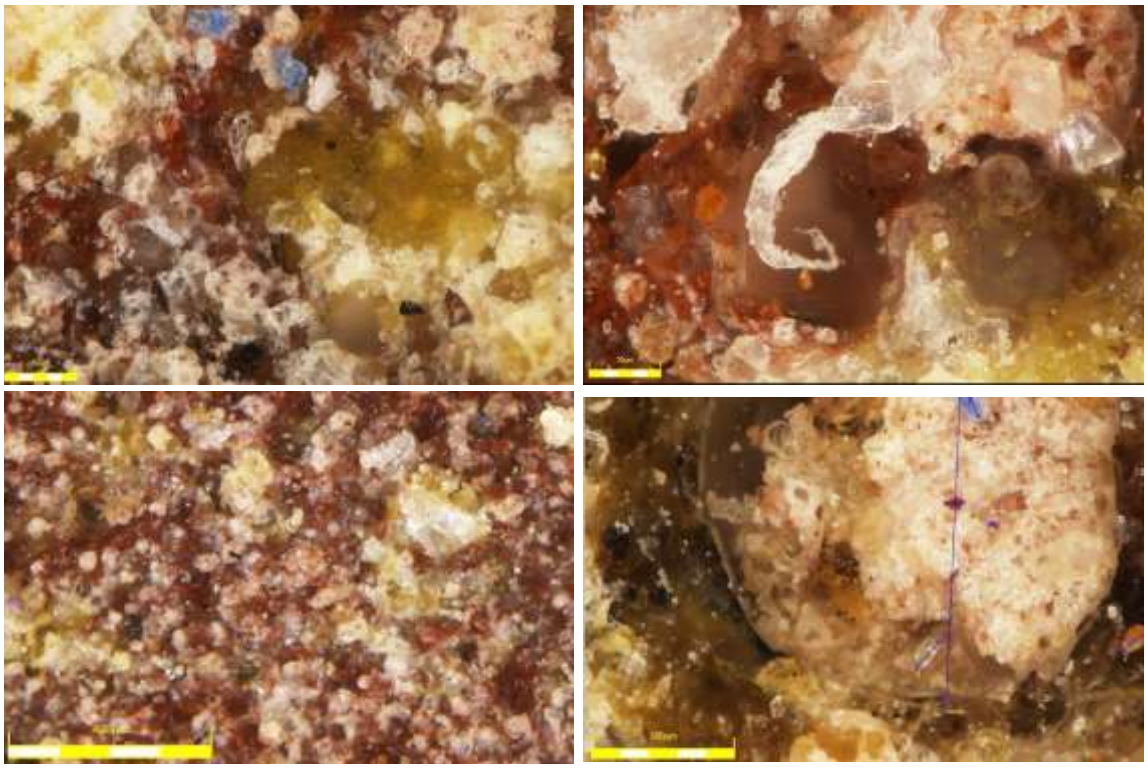


Рис.7.30. Фото керамики из глины Хлыствского месторождения с 5% портландита. $T_{обж}$ = 1150°С

Мы полагаем, что свтлые кристаллы – это кварц, желто-зеленоватые – диопсид, красные – гематит. РЭМ изображения образца керамики (рис.7.31, 7.32) демонстрируют существенные различия в структуре и элементном составе различных фрагментов образца.

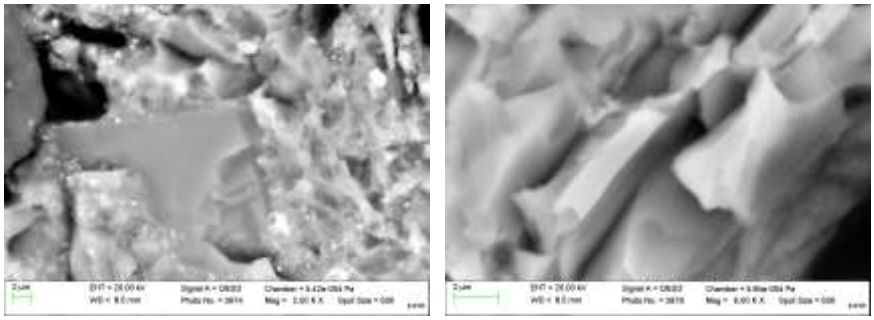


Рис.7.31. РЭМ изображение образца керамики из глины Хлыствского месторождения с 5% портландита.

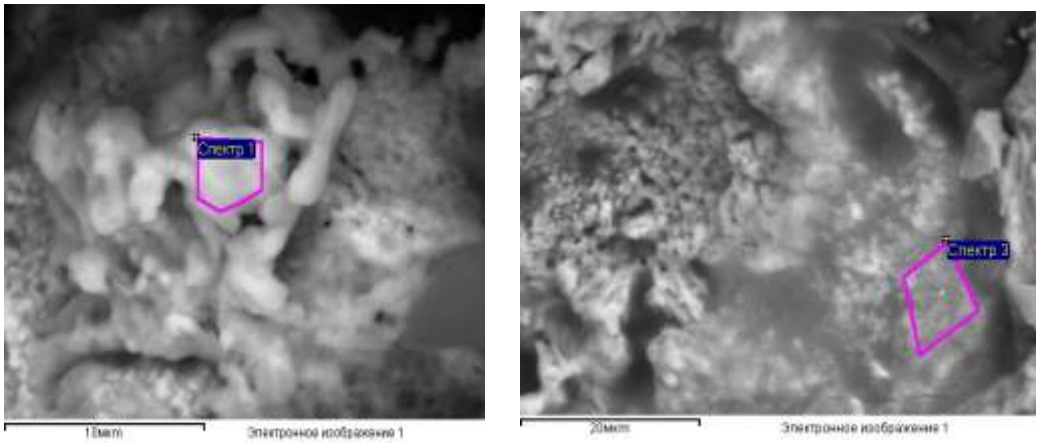


Рис.7.32. РЭМ изображение керамики из глины Хлыствского месторождения с 5% портландита. $T_{обж}$ = 1150°С . Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 63, Al – 1, Si – 11, K – 1, Ca – 17, Fe – 7%, «Спектр 3»: O – 64, Na – 1, Mg – 2, Al – 6, Si – 20, K – 1, Ca – 5, Fe – 2%

7.2. Керамические материалы с пористой структурой

Если строго следовать определению структуры как пространственной сетки (каркаса) и процесса структурообразования как формирования и развития этой пространственной сетки (каркаса), то логично прийти к заключению, что основной структурной характеристикой строительных материалов следует считать пористость, а степень развития порового пространства – основной кинетической характеристикой структурообразования.

В большинстве случаев разделение пространства пор на элементарные поры проводится весьма произвольно, иногда оно даже невозможно, как, например, в волокнистых материалах. Основной характеристикой пор является их размер. Это понятие также условно и неоднозначно. В порах сложной формы (таких, как в цеолитах) можно выделить несколько характерных размеров, поэтому наиболее плодотворным оказывается путь, когда размер пор, как и удельную поверхность, связывают с измеряемыми физическими величинами.

Пористые материалы в большинстве случаев обладают сложной нерегулярной стохастической структурой. Отдельные поры, составляющие в совокупности пространство пор, отличаются по форме, размерам, ориентации и кривизне поверхности. Ввиду необозримого многообразия пористых структур нет единой классификации пористых тел и самих пор. Пористые тела можно разделить на корпускулярные и губчатые. В телах корпускулярного строения поры образованы промежутками (пустотами) между компактными частицами, составляющими скелет тела. В телах губчатого строения поры представляют собой каналы и полости в сплошном твердом теле. К корпускулярным телам относятся сажи, аэросилы, ксерогели и пр.

Весьма характерными твердофазными материалами с пористой структурой являются изделия стеновой керамики (рис.7.33, 7.34).

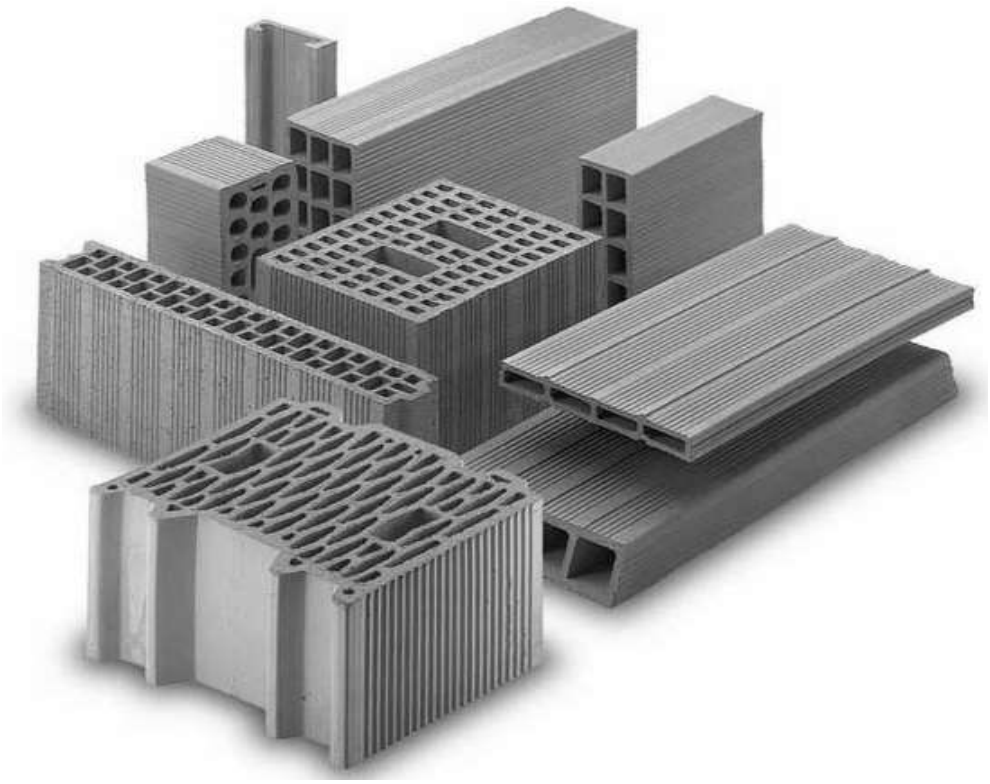


Рис.7.33. Современные изделия стеновой керамики

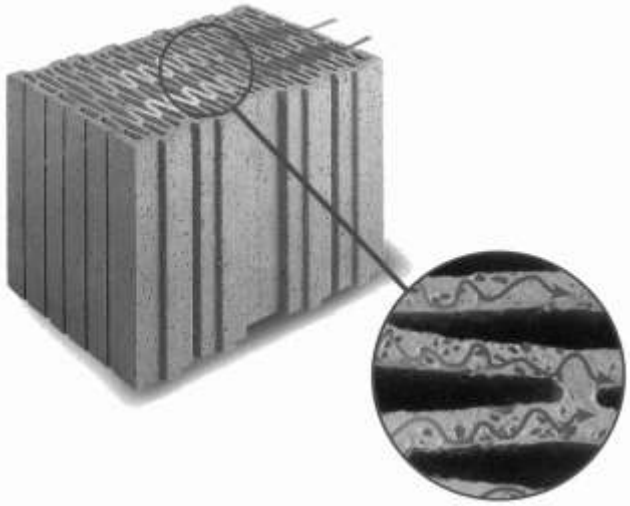


Рис.7.34. Поры в стеновой керамике, создающие препятствия тепловому потоку

Традиционным способом формирования пор в керамических материалах является добавление выгорающих добавок. Изменяя количество, виды и дисперсность выгорающих добавок существенным образом меняют теплотехнические характеристики строительных материалов. Этому научному направлению посвящено значительное количество работ, что позволило организовать крупномасштабное производство керамических материалов с высокими теплотехническими характеристиками (рис.7.35).

λ = 0,14 Вт/м·К λ = 0,16 Вт/м·К λ = 0,26 Вт/м·К

Рис.7.35. Стеновые блоки с низкими значениями коэффициента теплопроводности

При производстве конструкционно-теплоизоляционных керамических изделий традиционно в качестве выгорающих добавок используется шлам, образующийся при производстве бумаги, древесные опилки и гранулированный пенополистирол. Каждый вид из этих выгорающих добавок окисляется при различных температурах. На некоторых предприятиях одновременно используется несколько различных добавок, добиваясь при этом запрограммированной атмосферы обжига, которая существенно влияет на процессы спекания. При всех достоинствах этих порообразователей, их присутствие в смеси приводит к уменьшению внутриструктурных связей сырцовой массы (сообщающихся пор) и в значительной степени снижает механическую прочность готового изделия.

В качестве альтернативных порообразователей специалистами университета Баухаус в Веймаре предложено использование минеральных (неорганических) добавок. Несмотря на то, что в этом случае обожженное изделие имеет меньшую плотность по сравнению с традиционным пористым кирпичом, оно сохраняет высокие прочностные характеристики.

Одним из таких альтернативных порообразователей могут служить кремнистые и цеолитсодержащие добавки. Одновременно это позволяет снизить энергоемкость производства, поскольку при этом используются невысокие температуры обжига.

7.2.1. Методы исследования порового пространства

Традиционным и классическим методам исследования порового пространства является **ртутная порометрия**.

Разработанная российским учеными методика предназначена для определения пористости, распределения объема пор по характерным размерам пор, оценки удельной поверхности и её распределения по размерам пор в гетерогенных катализаторах и других пористых материалах.

Методика основана на свойстве жидкой ртути не смачивать поверхность подавляющего числа твердых материалов и проникать в объем пористого пространства таких материалов только при действии внешнего гидростатического давления P. Радиус доступных для ртути пор R в объеме образца связан с гидростатическим давлением P уравнением Лапласа-Уошборна.

Согласно этому уравнению каждому значению давления P_i соответствует величина характерного радиуса пор R_i, при которой все связанные с ртутью поры размера $R \geq R_i$ заполняются ртутью, а все поры размера $R < R_i$ остаются незаполненными. В результате при повышении давления от некоторого давления P_1 до давления P_2 заполняются поры в диапазоне размеров от R_1 до R_2 (где $R_2 < R_1$), т.е. по мере повышения давления ртути последовательно заполняются поры все меньших размеров. Измерения объема ртути вне образца позволяют определить объем таких пор.

Современные методы исследования позволяют выявить структуру пористых материалов на различных масштабных уровнях.

Для исследования пор нанометрового диапазона целесообразно использование **ЯМР-порометрии.** Этот метод является сравнительно новым для изучения микроструктуры таких объектов. Поэтому остановимся на его описании подробнее. Перед проведением измерений образец подвергается следующей обработке: измельчение до размеров 2-3 мм, после чего прокаливается. После этого образцы заливаются циклогексаном и вакуумируются до прекращения выделения пузырей воздуха. Образцы охлаждаются парами жидкого азота, а затем медленно прогреваются. Точность измерения температуры составляла 0.1 К.

Измерения амплитуды сигнала ЯМР проводятся на релаксометре с резонансной частотой протонов ν = 19.08 МГц. Амплитуда сигнала от расплавившегося циклогексана измеряется методом спинового эхо Хана. С помощью импульсного ЯМР можно легко различать сигналы жидкости и твердого тела на основе значительно различающихся времен релаксации. Так, для циклогексана замерзание приводит к существенному сокращению времени T_2 от 2,4 с до 14 мкс, что позволяет селективно регистрировать сигнал жидкой фазы циклогексана.

Понижение температуры фазового перехода жидкость -твердое тело может быть описано уравнением Гиббса-Томсона:

$$\Delta T = T_0 - T(R) = \frac{4\sigma T_0}{\Delta H \rho}\frac{1}{R} = \frac{K}{R} \qquad (7.1)$$

где σ- поверхностная энергия на границе жидкость - твердое тело, T_0 — нормальная температура плавления, $T(R)$ — температура плавления кристалла радиусом R, ΔH — энтальпия плавления, и ρ — плотность кристалла.

В экспериментах по ЯМР-криопорометрии при медленном охлаждении жидкости в порах или нагревании предварительно замороженного образца получают *IT*-кривые — зависимость интегральной амплитуды сигнала ЯМР от температуры *I(T).* Путем обработки полученных *IT* -кривых можно получить дифференциальное распределение пор по размерам:

$$\frac{dI}{dR} = -\frac{K}{R^2}\frac{dI}{dT} \qquad (7.2)$$

Величина *K* может быть определена из сопоставления ЯМР измерений с данными традиционных методов.

В последние годы широкое распространение в материаловедении получил метод рентгеновской компьютерной томографии (рис.7.36).

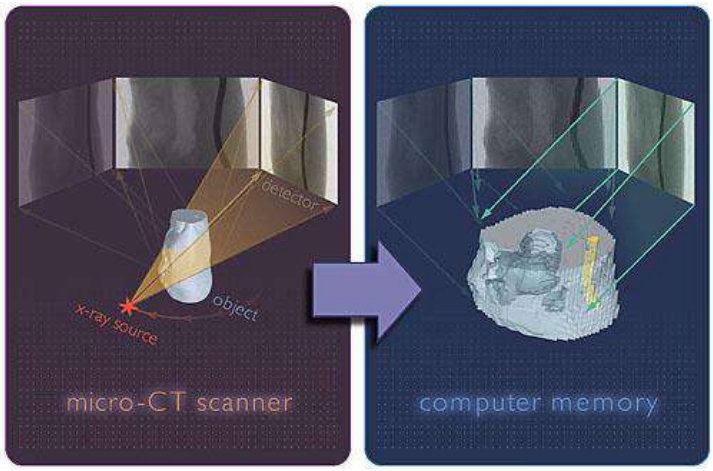


Рис.7.36. Принцип действия компьютерного томографа

Микрофокусная рентгеновская трубка освещает объект и с помощью планарного детектора излучения получают увеличенные его теневые проекции. В процессе сканирования объект по-ворачивается и на компьютере накапливается пакет из сотен виртуальных сечений. Затем можно просмотреть вид любого сечения или, объединив сечения вместе, получить объемное изображение образца. Программное обеспечение позволяет изучать характеристики «виртуального среза» объекта в любой заданной плоскости, в том числе и характеристику пор (рис.7.37).

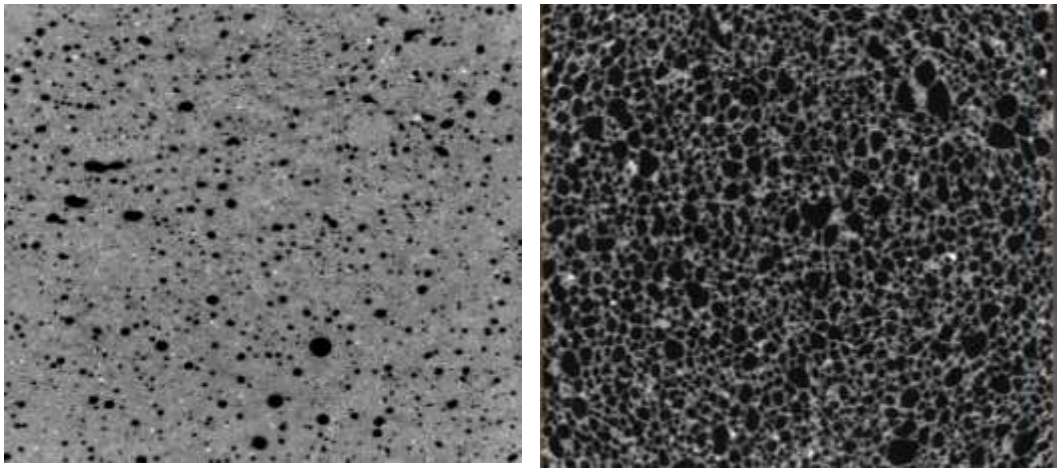


Рис.7.37. РКТ-изображение образца бетона (слева) и пористого стекла (справа)

7.2.2. Исследование поровой структуры материалов

Плотные керамические материалы (клинкер) имеют низкое водопоглощение, их размеры пор находятся преимущественно в нанометровом диапазоне. В исследуемом образце керамического клинкера 20% пор имеют размер 6,3 нм, 80% пор имеют размер 40нм (рис.7.38).

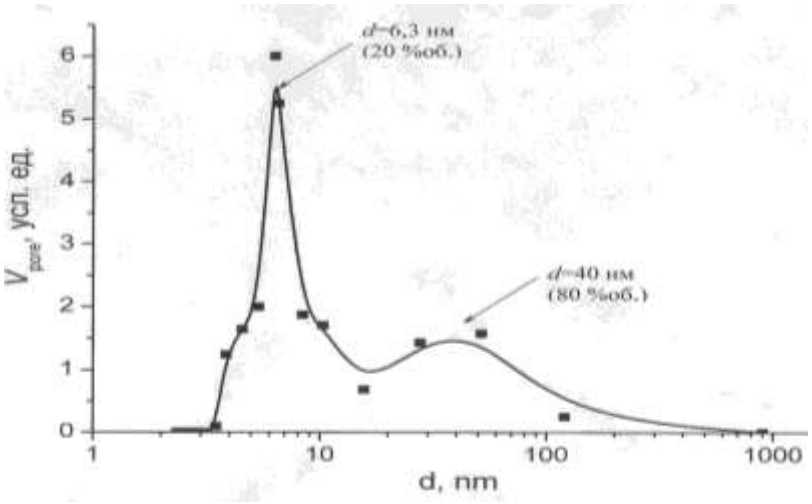


Рис.7.38. Распределение пор по размерам в керамическом клинкере. Метод ЯМР на протонах

В изделиях стеновой керамики размеры пор существенно крупнее. Средний диаметр пор рядового керамического кирпича составляет 2537 нм (рис.7.39).

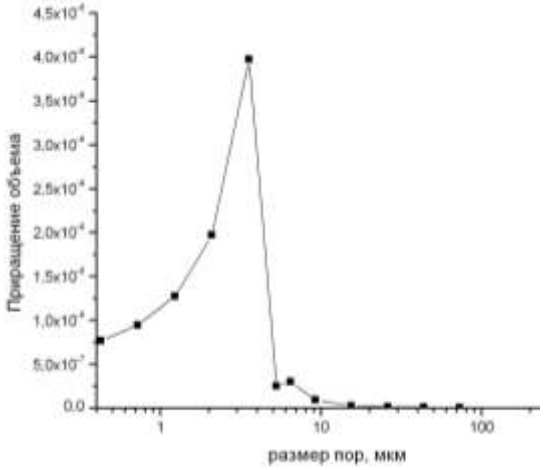


Рис. 7.39. Диаграмма распределения пор по размерам в керамическом кирпиче, полученная методом ртутной порометрии

Структура, в том числе и организация порового пространства керамического кирпича в значительной степени зависят от состава сырья и режима его обжига. Для производства рядового кирпича обычно используются легкоплавкие глины, которые обжигаются при температуре 950 - 1020°С.

Анализ РЭМ изображений фрагментов рядового кирпича (рис.7.40) свидетельствует о наличии в структуре зерен различного размера, между которыми имеются поры самого различного размера. При добавлении в сырье выгорающих добавок размер пор существенно увеличивается (рис.7.41), их средний размер составляет 3700 нм. Наряду с мелкими порами появляются поры в 100 мкм и больше.

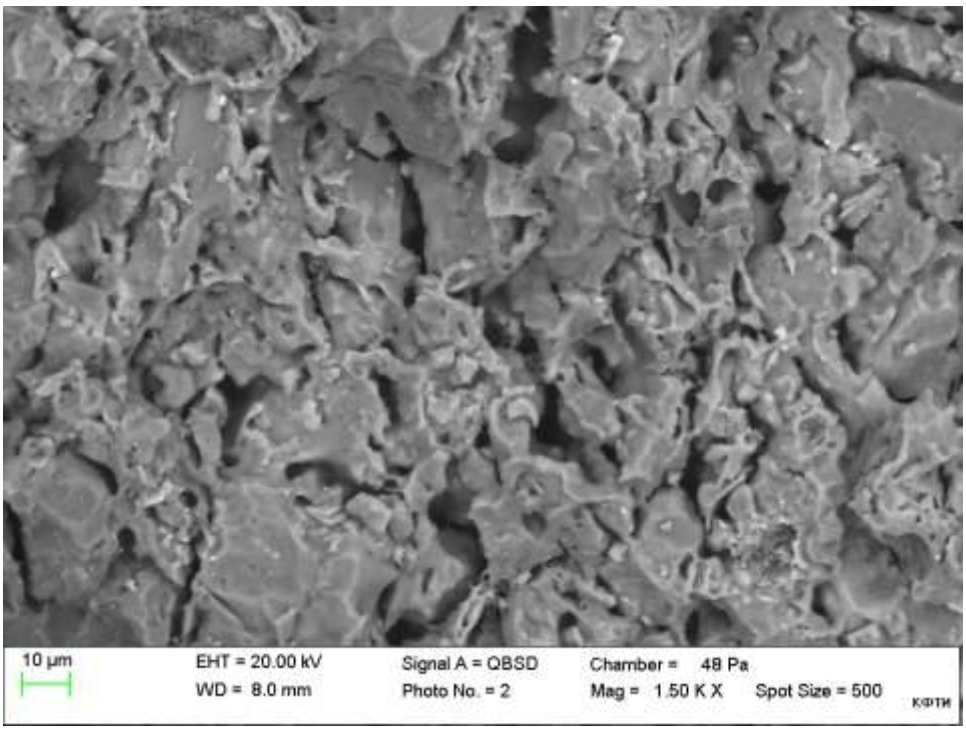


Рис. 7.40. РЭМ изображение кирпича

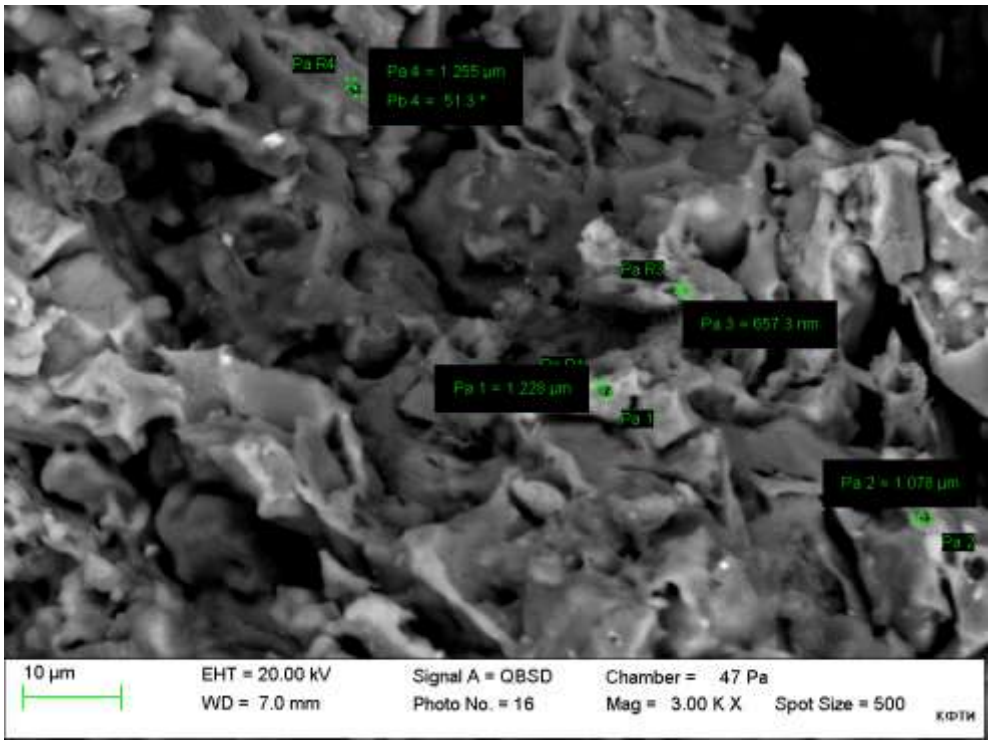


Рис. 7.41. РЭМ изображение кирпича из сырья с выгорающими добавками

Если используются те же глины, но в их состав включены высокодисперсные карбонаты, то после низкотемпературного обжига (950 - 1020°С) средний размер пор керамики существенно снижается, ввиду появления значительного количества *новых пор* размером 3 – 5 мкм (рис.7.42), отметим, что при этом в 2 раза возрастает удельная поверхность

пор. Изделия из такого сырья отличаются повышенным (до 20%) водопоглощением.

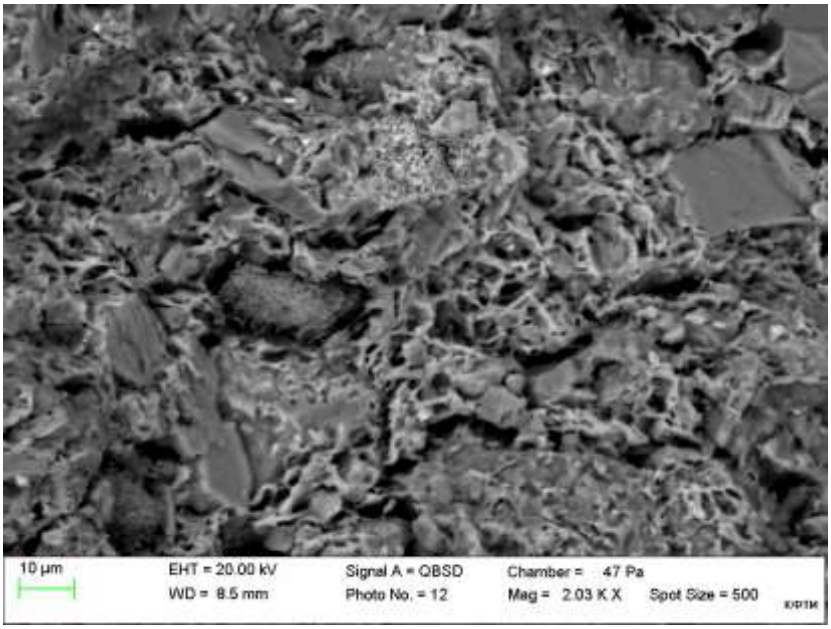


Рис. 7.42. РЭМ изображение фрагмента кирпича из сырья с дисперсными карбонатами

Структура поровой фазы материалов предопределяет такие важнейшие характеристики материалов, как водопоглощение и морозостойкость. Насколько отличаются размеры пор (рис.7.43), настолько отличаются и возможности использования материалов.

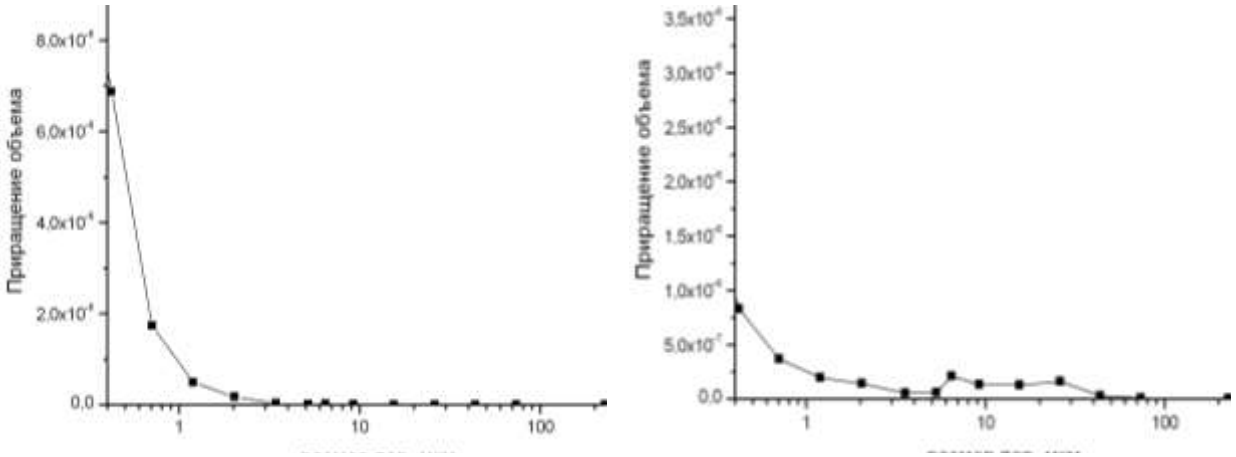


Рис. 7.43. Диаграмма распределения пор по размерам в керамической плитке (слева) и в силикатном кирпиче (справа)

7.2.3. Инновационные материалы передовых предприятий по производству стеновой керамики

В настоящее время на заводе ОАО «Алексеевская керамика» из композиции глин Салмановского, Алексеевского и Сахаровского месторождений производится качественный лицевой кирпич, названный «слоновая кость». В структуре кирпича отмечается (рис.7.44) равномерное

распределение пор микрометрового и нанометрового диапазонов, что позволяет продукции одновременно сочетать высокие прочностные и теплотехнические характеристики. В его фазовом составе (рис.7.45) кварца 31, волластонита 20, альбита – 16, ангидрита – 2, магнетита 2%, аморфной фазы – 29%.

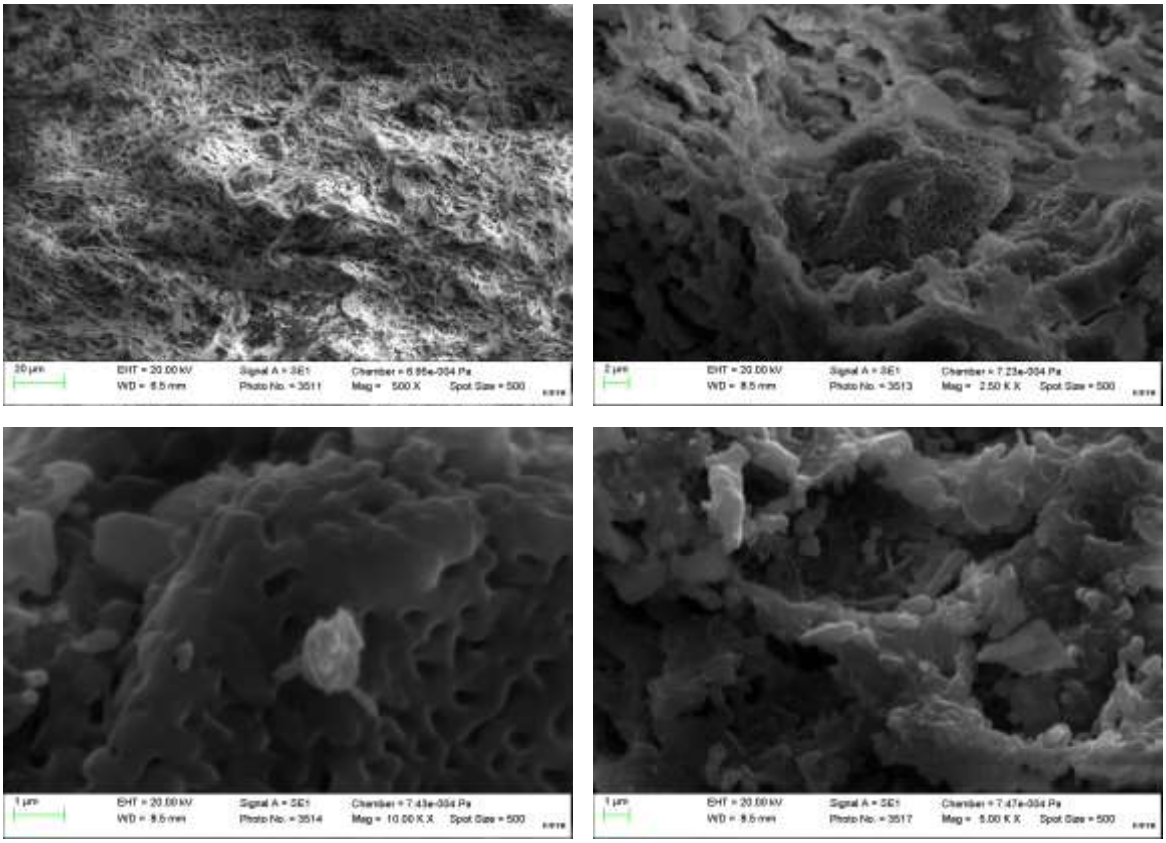


Рис.7.44. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика»

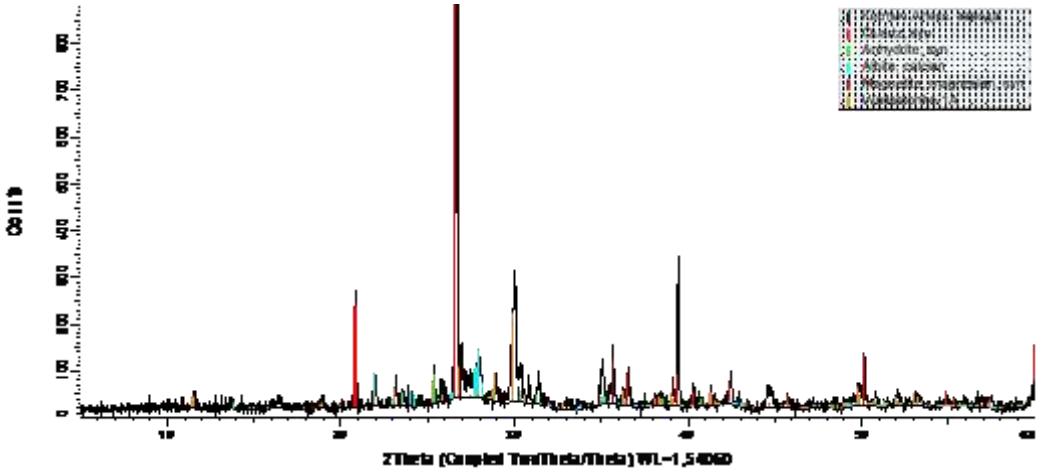


Рис. 7.45. Дифрактограмма карпича завода «Алексеевская керамика»

Синтезированные в процессе обжига кристаллические новообразования достаточно плотно прилегают друг к другу, обеспечивая высокие прочностные характеристики (рис.7.46).

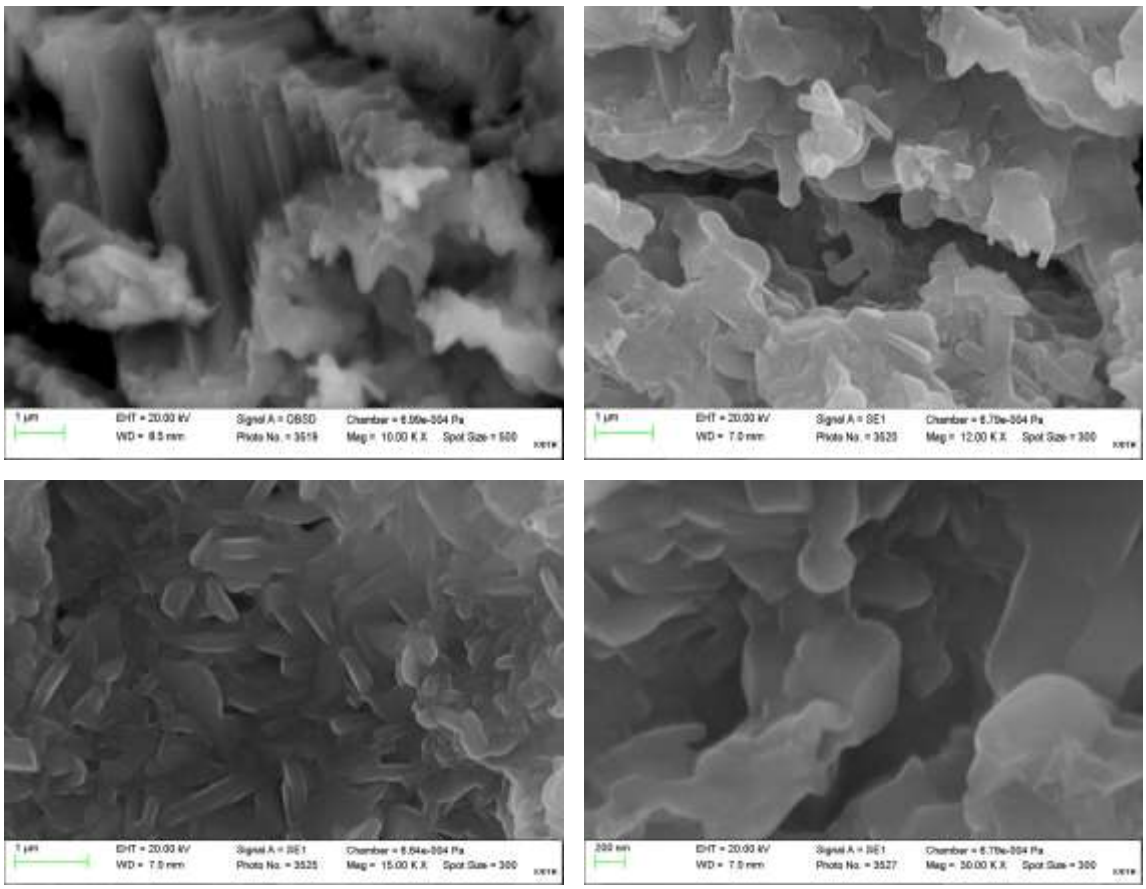


Рис.7.46. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика»

В элементном составе исследуемого участка кирпича (рис.7.47) количественное соотношение атомов кремния и кальция составляет 15:9.

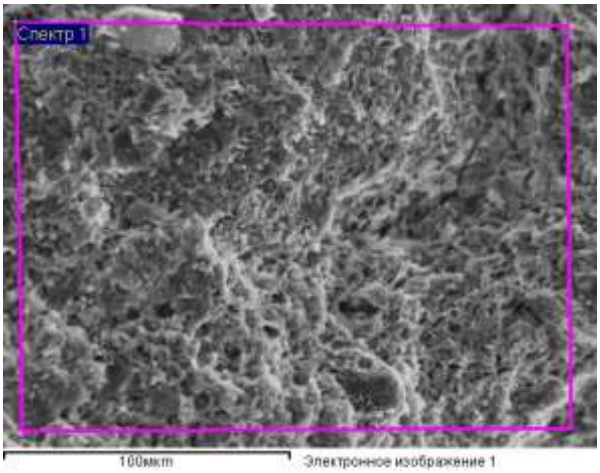


Рис.7.47. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика». Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 67, Na – 1, Mg – 1, Al – 5, Si – 15, K – 1, Ca – 9, Fe –1%

Колебания элементного состава проследим на границе кристаллической и аморфной фаз (рис.7.48).

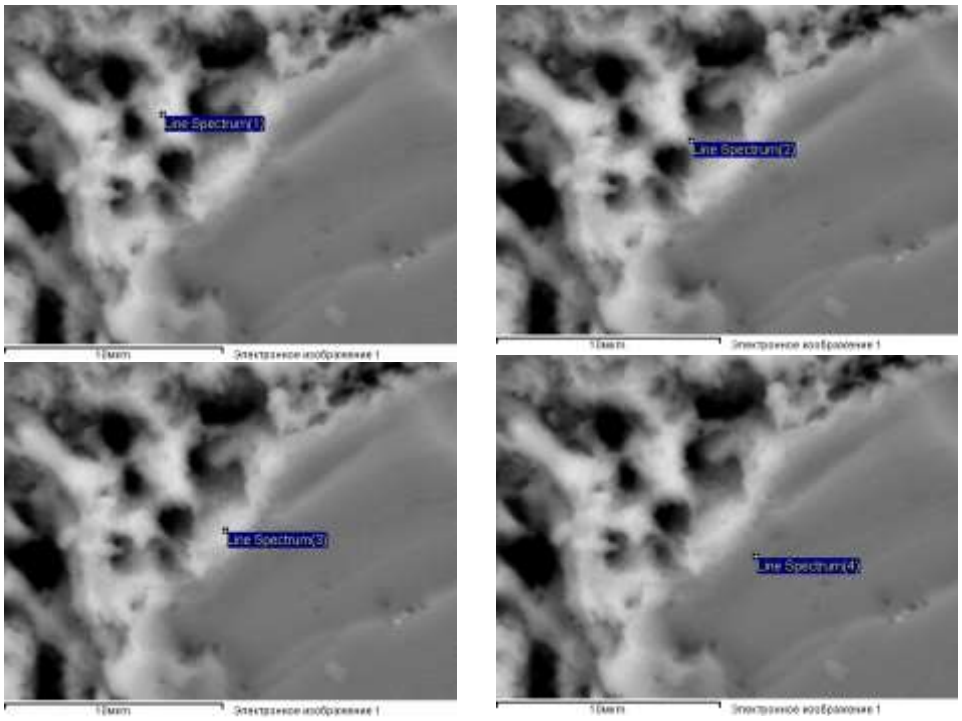


Рис.7.48. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика». Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Линейный спектр 1»: O – 61, Mg – 1, Al – 3, Si – 19, Ca – 14, Fe –1%
«Линейный спектр 2»: O – 64, Mg – 1, Al – 6, Si – 16, K – 9, Ca – 9, Fe –2%
«Линейный спектр 3»: O – 63, Na – 1, Mg – 1, Al – 8, Si – 20, K – 3, Ca – 5, Fe –1%
«Линейный спектр 4»: O – 65, Na – 1, Al – 7, Si – 21, K – 5%

Отметим, что зерно кварца (рис.7.49) окружено своеобразной оболочкой, что вызвано взаимодействием кварца с кальцийсодержащими компонентами. Мы полагаем, что это обстоятельство является одной из причин высоких прочностных характеристик кирпича завода «Алексеевская керамика».

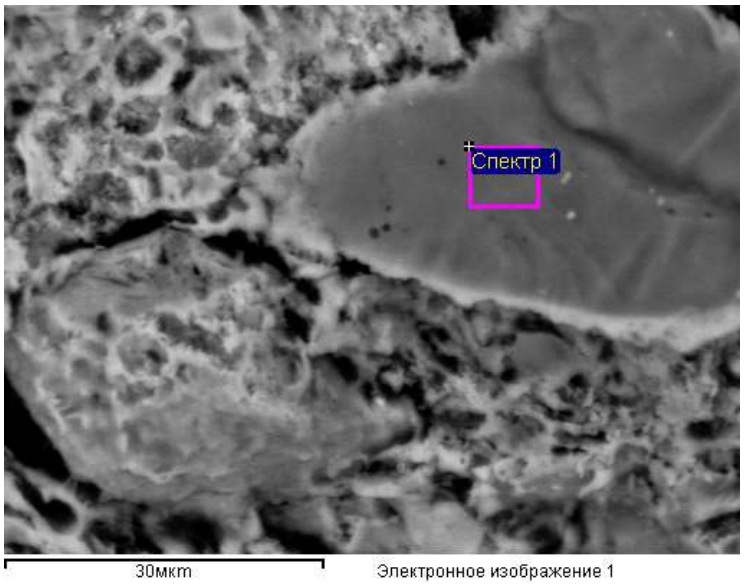


Рис.7.49. РЭМ изображение фрагмента кирпича завода «Алексеевская керамика». Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»: O – 57, Si – 43%

В перспективных разработках завода осуществляются дальнейшие исследования по управлению процессом структурообразования кирпича, в том числе и с применением нового модификатора W (промышленный отход завода стекловолокна) (рис.7.50).

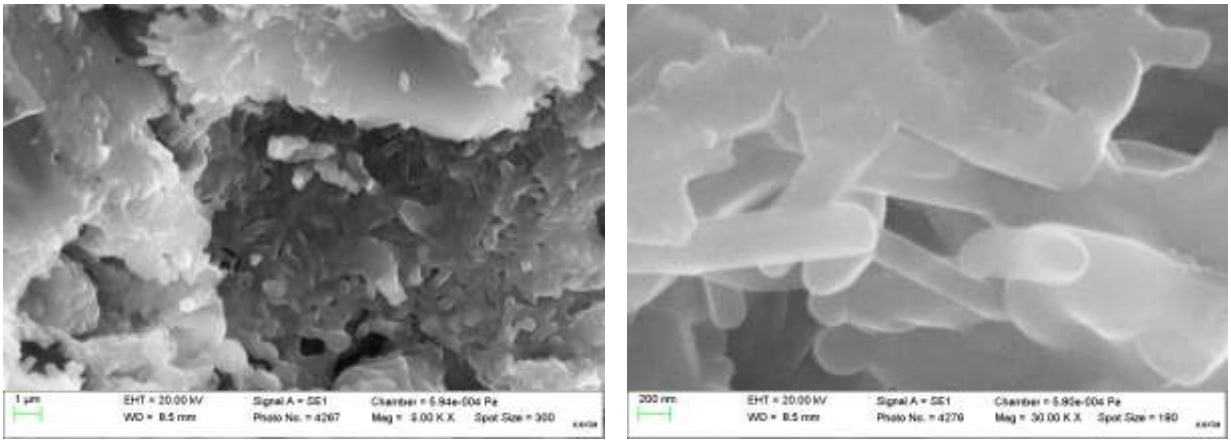


Рис.7.50. РЭМ изображение керамического образца из композиции Салмановской и Алексеевской глин с добавлением 2% модификатора W. Образцы обожжены в заводской печи при температуре 1020°С.

Достаточно близкий по цвету и по прочностным характеристикам кирпич производится на Нижегородском заводе «Керма» (торговая марка «Бежевый»). Основным сырьем для кирпича является глина Старкинского месторождения, в которой, как было отмечено ранее, высокое содержание оксидов кальция и магния. В фазовом составе кирпича (рис.7.51) содержание аморфной фазы 27, кварца 31, авгита 12, микроклина 14, альбита 5, геленита (магнезиального) 11%.

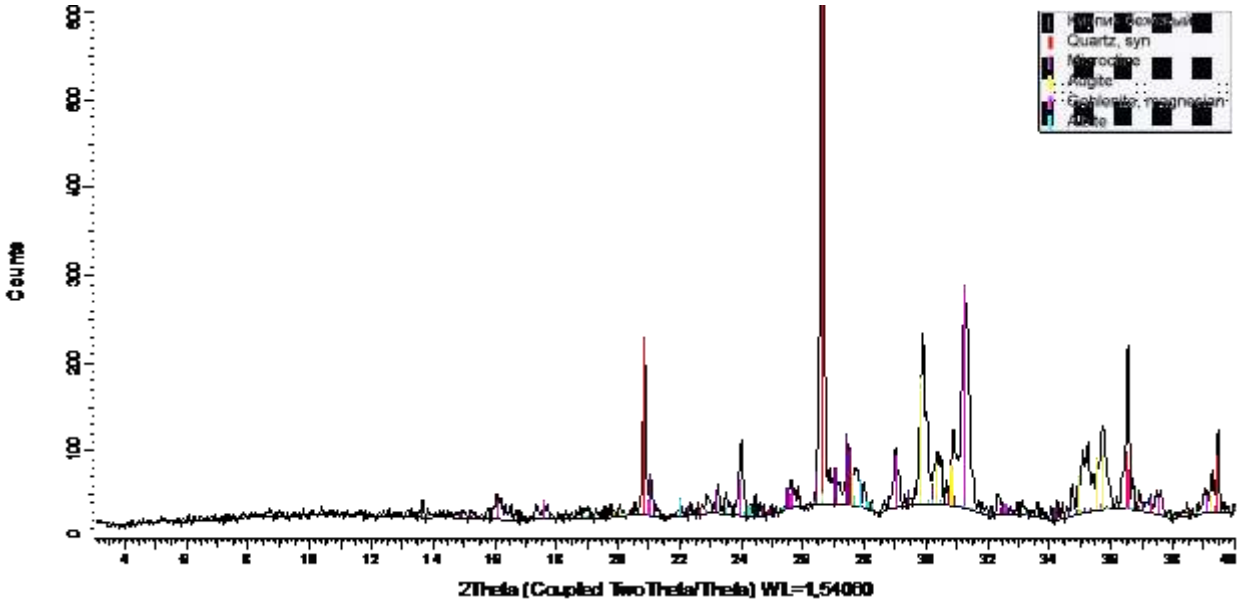


Рис.7.51. Дифрактограмма лицевого кирпича завода «Керма»

Структура кирпича завода «Керма» на всех масштабных уровнях характеризуется равномерным распределением пор (рис.7.52, 7.53).

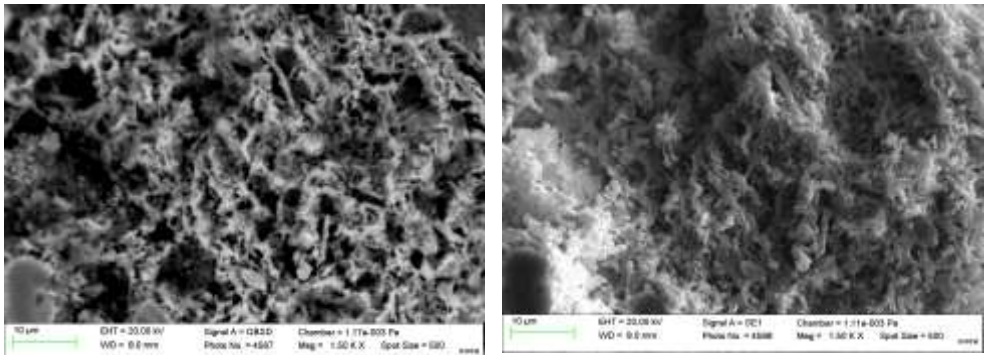


Рис.7.52. РЭМ изображение кирпича завода «Керма»

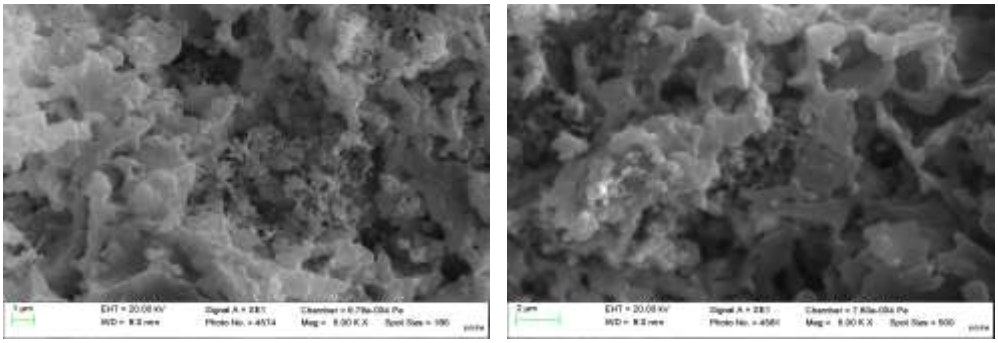


Рис.7.53. РЭМ изображение кирпича завода «Керма»

Такая структура и обеспечивает высокие прочностные и теплотехнические характеристики кирпича.

7.2.4. Фарфор

Среди величайших открытий китайских ученых и техников, наряду с бумагой, порохом и магнитом, непременно называют фарфор. Под фарфором понимают вид керамики, непроницаемый для жидкости и газа. Фарфор – один из самых интересных керамических материалов. Фарфор обладает высокой прочностью, открытая пористость его не превышает 0,5%, истинная пористость – 3 – 5 %, плотность 2,2 – 2,6 г/см^3. Появлению фарфора в Китае способствовало наличие уникального сырья: «китайского камня» и китайской глины – каолина, а также успешное развитие техники высокотемпературного обжига.

«Китайский» или, как его еще называют, фарфоровый камень содержит природную смесь кварца с поливошпатной породой и в смеси с каолином обеспечивает необходимый для изготовления фарфора химический состав. Фарфоровый камень тщательно готовили, измельчая с ступах и осаждая в воде. Смешав с каолином, сырьевой материал помещали на длительное вылеживание в особые ямы. Зачастую плодами столь длительной подготовки

мог воспользоваться лишь внук мастера. За это время в фарфоровой массе происходили сложные биохимические процессы, сопровождающиеся диспергации и образованием новых химических соединений. Такой длительный способ подготовки массы обеспечивал высокую прочность даже тонкостенным высушенным, но еще не обожженным изделиям, что позволяло китайским мастерам использовать искусство резьбы.

С режимом обжига, т.е. со скоростью подъема и снижения температуры, максимальной температурой и продолжительностью выдержки при ней, а также с атмосферой обжига был связан еще один секрет фарфора – его белизна.

Рецепт «настоящего» или твердого фарфора был открыт европейцами только в XVIII веке, что привело к созданию первой в Европе фарфоровой фабрики в Мейсене (Германия), а затем в Севре (Франция).

Химический состав различных видов фарфора приведен в табл. 7.7.

Таблица 7.7. Химический состав фарфора, в %

Виды фарфора	SiO_2	Al_2O_3	$Na_2O + K_2O$	CaO
Фарфор фабрики Севр, XVIII век	58	34,5	3	4,5
Современный фарфор фабрики Севр	71	22	5	2
Китайский фарфор	70	25	5	

На дифрактограммах фарфора обязательно диагностируется минерал муллит. Кроме того, для фарфора характерно высокое (70 – 80%) содержание рентгеноаморфной фазы. Нами были исследован фазовый состав фарфора различного цвета (рис.7.54 – 7.59, табл.7.6).

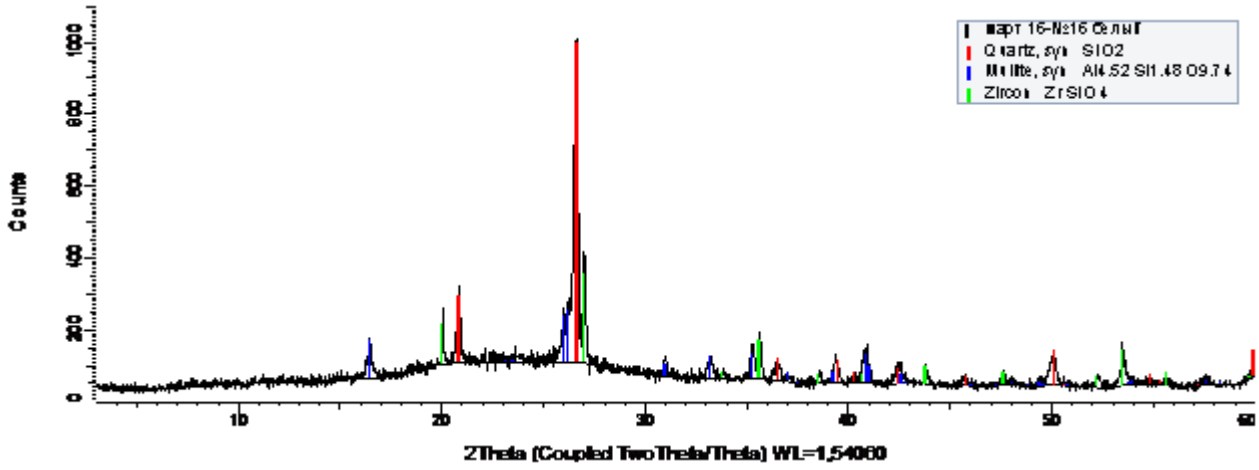


Рис.7.54. Дифрактограмма образца фарфора белого цвета

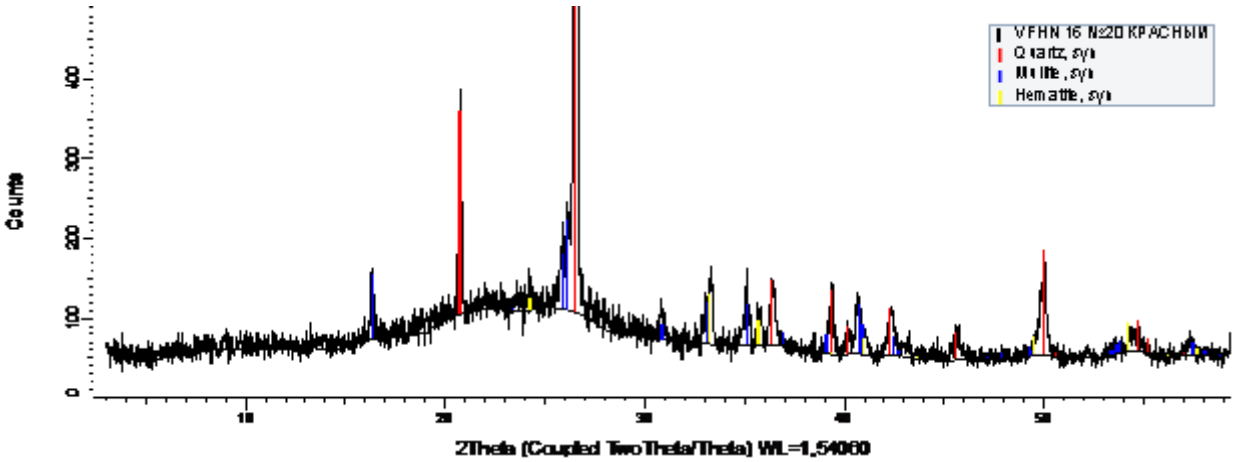


Рис.7.55. Дифрактограмма образца фарфора красного цвета

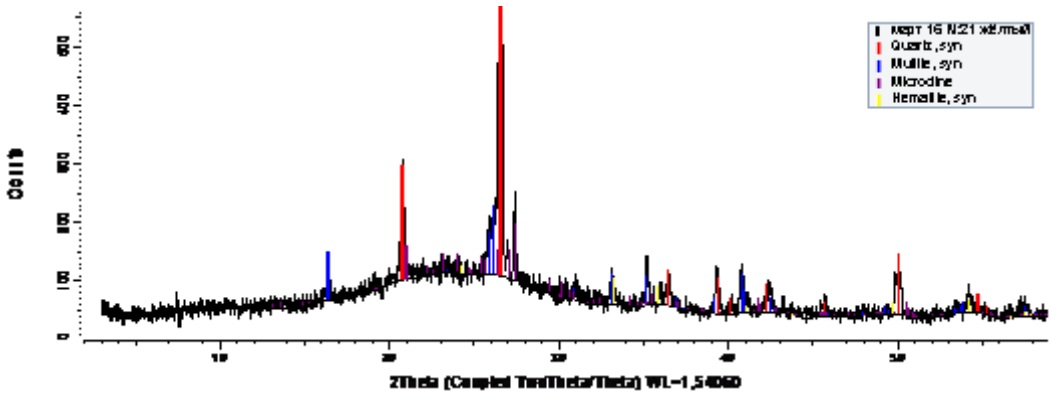


Рис.7.56. Дифрактограмма образца фарфора желтого цвета

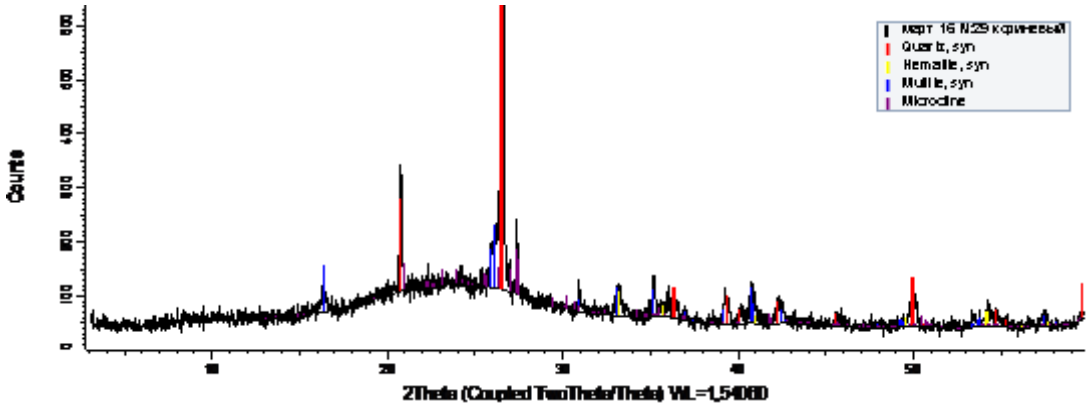


Рис.7.57. Дифрактограмма образца фарфора коричневого цвета

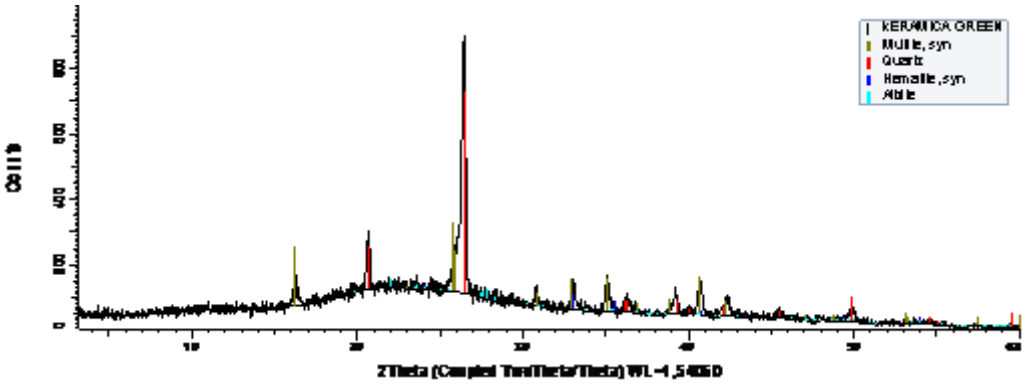


Рис.7.58. Дифрактограмма образца фарфора зеленого цвета

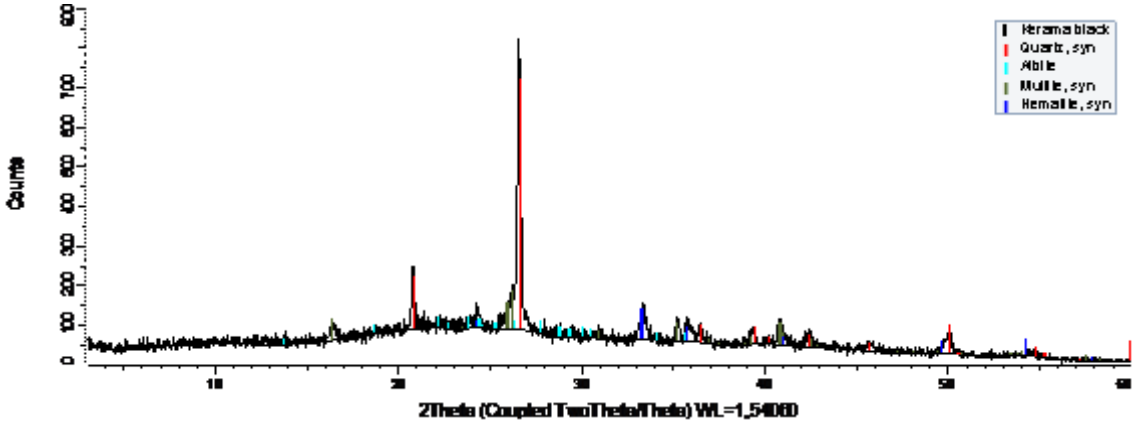


Рис.7.59. Дифрактограмма образца фарфора черного цвета

Таблица 7.6. Минеральный состав кристаллических фаз образцов фарфора различного цвета

Цвет образца	Минеральный состав, %					Сумма, %
	Кварц	Полевые шпаты	Гематит	Циркон	Муллит	
Белый	53,30			8,54	38,20	100,04
Красный	66,60		5,62		27,80	100,02
Желтый	56,10	17,80	2,11		24,00	100,01
Коричневый	42,50	27,90	3,65		25,90	99,95
Зеленый	41,4	15,1	0,21		43,3	100,01
Черный	54,1	11,2	9,47		25,2	99,97

В структуре образцов фарфора исключительно замкнутые поры размером менее 10 мкм (рис.7.60 – 7.68).

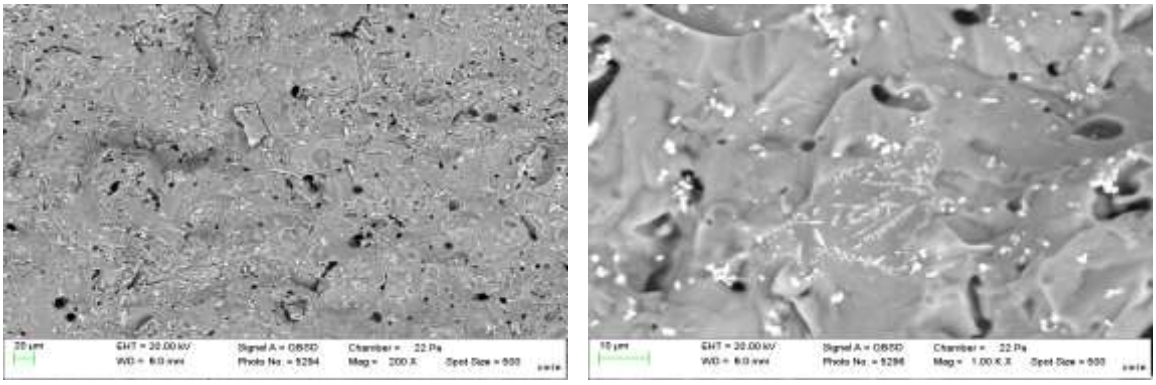


Рис.7.60. РЭМ изображение фрагмента фарфора черного цвета

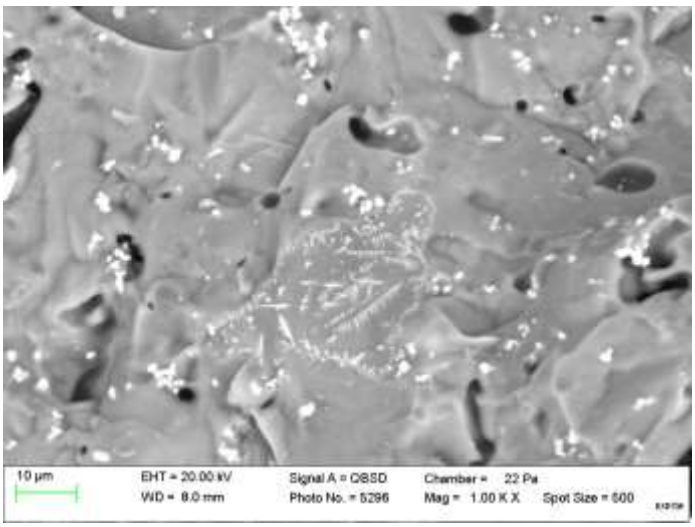


Рис.7.61. РЭМ изображение фрагмента фарфора черного цвета.

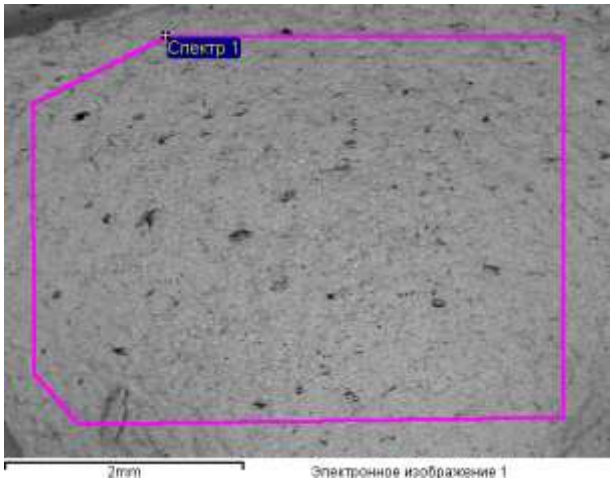


Рис.7.62. РЭМ изображение фрагмента фарфора черного цвета. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 64,1, Na – 1,4, Mg – 0,4, Al – 8,8, Si – 22,1, K – 1,7, Ca – 0,3, Cr – 0,3, Fe – 1,0%

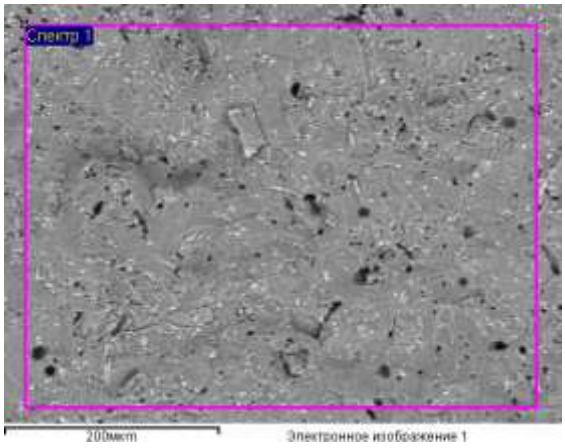


Рис.7.63. РЭМ изображение фрагмента фарфора черного цвета. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 63,7, Na – 1,8, Mg – 0,5, Al – 8,9, Si – 21,9, K – 1,7, Ca – 0,2, Cr – 0,3, Fe – 1,0%

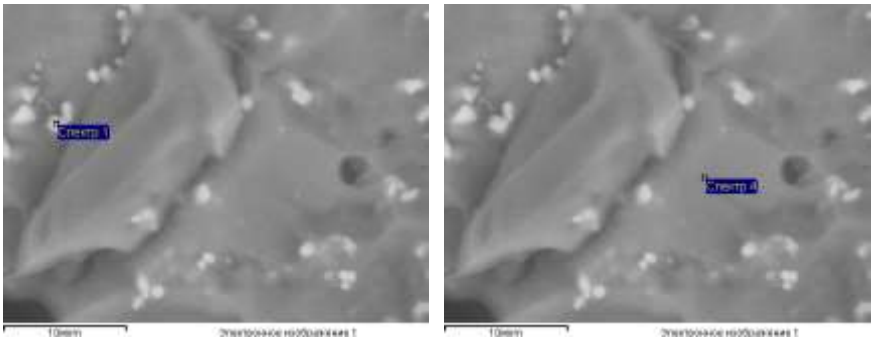


Рис.7.64. РЭМ изображение фрагмента фарфора черного цвета. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных «Спектр 1»:
O – 62,1, Na – 1,2, Al – 6,6, Si – 11,4, K – 0,4, Ti – 0,2, Cr – 5,6, Fe – 12,3%
«Спектр 4»:
O – 65,8, Na – 1,5, Al – 7,2, Si – 22,8, Ca – 0,3, Fe – 0,4%

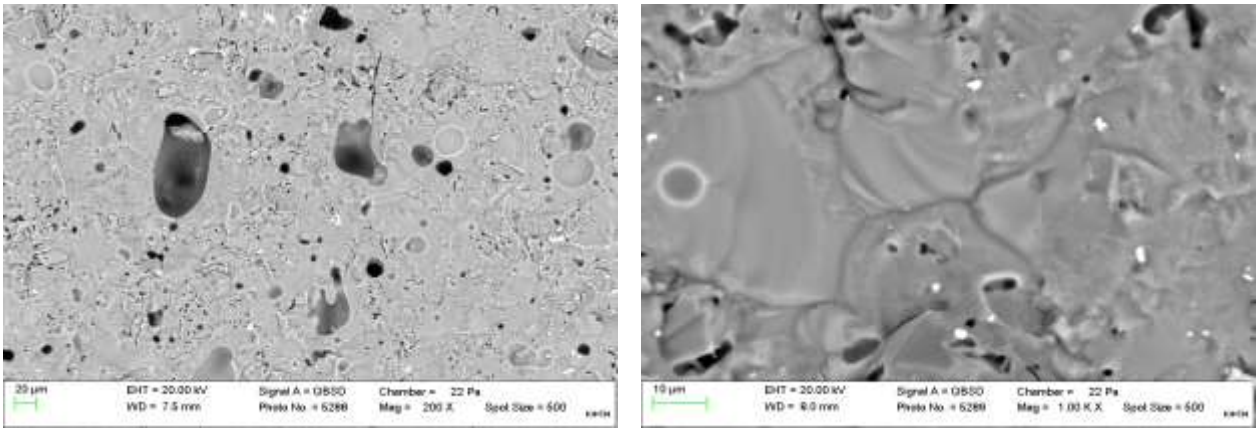


Рис.7.65. РЭМ изображение фрагмента фарфора зеленого цвета.

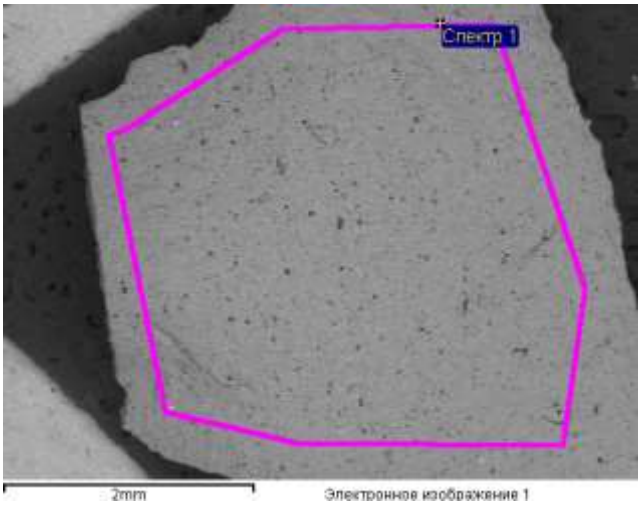


Рис.7.66. РЭМ изображение фрагмента фарфора зеленого цвета. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 65,5, Na – 1,4, Al – 10,0, Si – 21,7, K – 1,0, Ca – 0,2, Fe – 0,2%

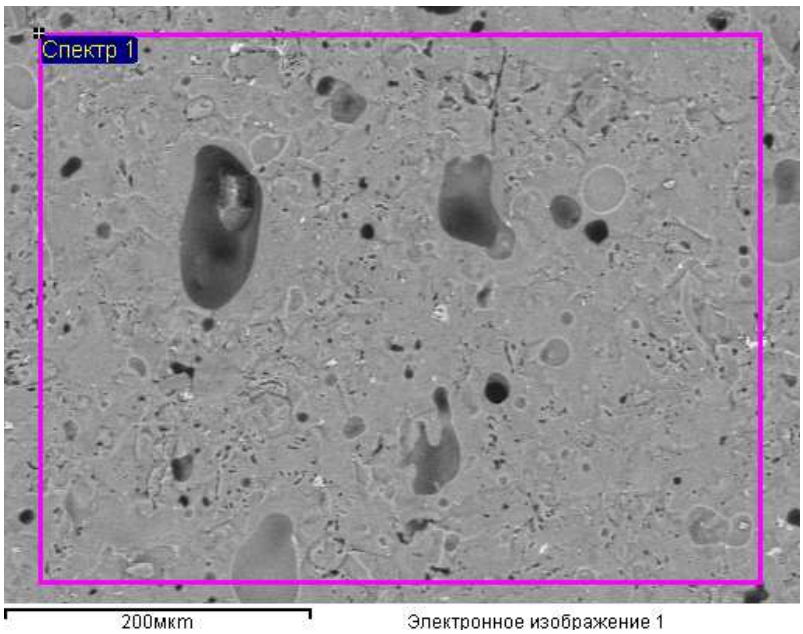


Рис.7.67. РЭМ изображение фрагмента фарфора зеленого цвета. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1»:
O – 65,2, Na – 1,8, Al – 9,7, Si – 21,9, K – 1,0, Ca – 0,2, Fe – 0,2%

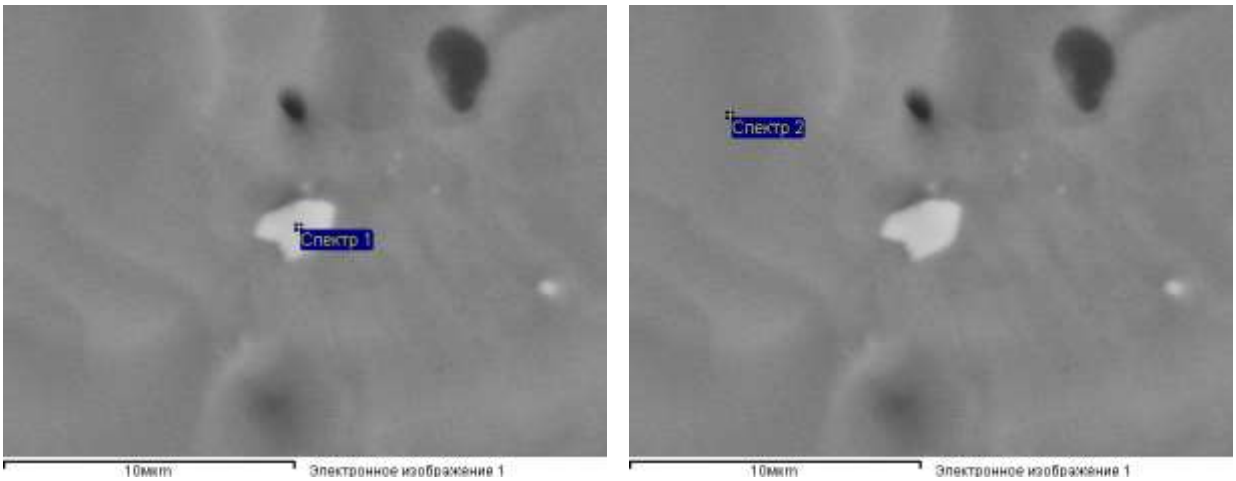


Рис.7.68. РЭМ изображение фрагмента фарфора зеленого цвета. Элементный состав из рентгеновских спектров участков, обозначенных
«Спектр 1»: O – 57,0, Na – 1,3, Al – 10,0, Si – 10,4, K – 0,5, Cr – 20,8%
«Спектр 2»: O – 60,0, Na – 1,7, Al – 9,7, Si – 26,8, Ca – 1,6, Ca – 0,4%

Черепок фарфора плотный, часто просвечивающий в тонком слое. Во время своих путешествий по Китаю Марко Поло (1254 - 1324) познакомился с просвечивающей белой керамикой, которая напоминала ему раковину каури, по-итальянски она называлась porcellana (поросенок), откуда и произошло название porcelain (фарфор).

Самые известные фарфоровые изделия в Китае выпускались в эпоху династии Мин (1368 – 1644), многие из них были украшены подглазурной росписью синим кобальтом и красной медью (единственные пигменты, чьи цвета не искажались при высокотемпературном обжиге) (рис.7.69).

Рис. 7.69. Фарфоровые изделия с подглазурной росписью

Изделия из фарфора в настоящее время широко применяются во многих отраслях промышленности (рис.7.70, 7.71).

Рис. 7.70. Современный электротехнический фарфор

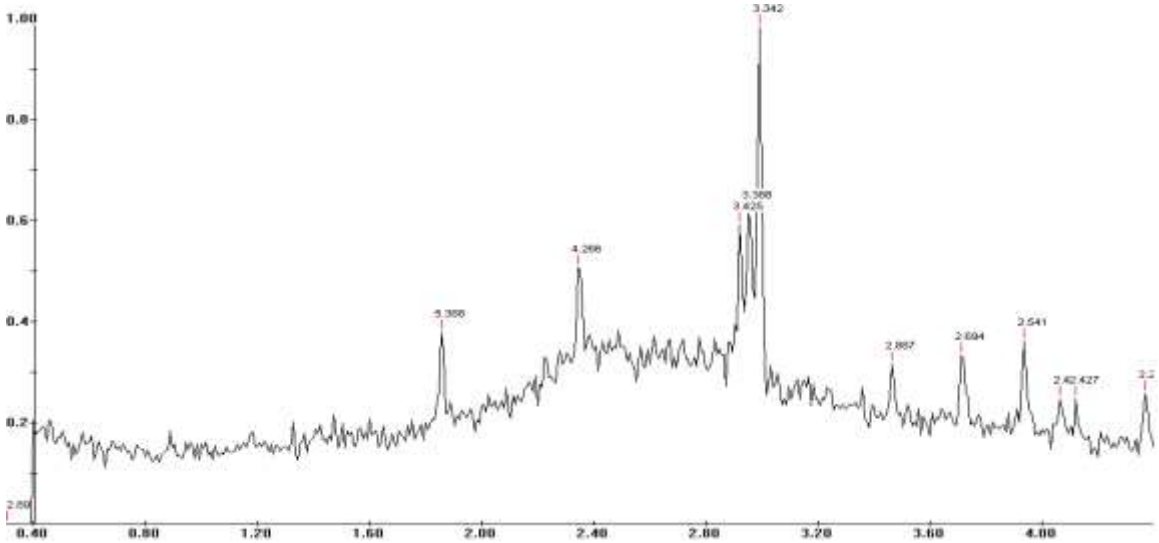


Рис.7.71. Дифрактограмма электротехнического фарфора

Современное производство фарфора полностью автоматизировано, номенклатура его изделий непрерывно расширяется (рис. 7.72).

Рис. 7.72. Современное производство фарфора. Германия

В русском языке название «фарфор» произошло от персидского *фахрур,* что означает *императорский.* Возникновение российского фарфора связано с именем Дмитрия Ивановича Виноградова. Им написана первая в Европе научная монография по технологии фарфора. В 1748 году Виноградов возглавил Казенную порцелиновую мануфактуру, позднее переименованную в Императорский фарфоровый завод. Отметим, что в русском языке название «фарфор» произошло от персидского *фахрур,* что означает *императорский.*

Уже к концу XVIII века Императорский фарфоровый завод успешно соперничал с известными европейскими мануфактурами. Для улучшения качества материалов и повышения художественного уровня изделий на завод приглашались лучшие зарубежные технологи, скульпторы и художники. Это был период подлинного расцвета российского фарфора.

Традиции создания высокохудожественных произведений продолжались и в XIX веке, когда завод добился небывалого размаха производства за счет технического оснащения, использования передовых технологий и новых материалов.

7.2.5. Фаянс, облицовочные плитки

В отличие от фарфора фаянс характеризуется пористой структурой. Изделия фаянса, которые впервые увидели итальянцы, были привезены с Майорки и получили название maiolica (**майолика**), а французы научились этой технике у мастеров, эмигрировавших из города Faenza, и потому назвали изделия faience **(фаянсом**). Заметим, что и в Англию фаянс попал благодаря голландским мастерам, спасавшимся от религиозных преследований, и потому стал называться **делфтским**, по имени голландского города Делфт, который являлся центром производства декоративной керамики (рис.7.73).

Рис. 7.73. Фриз из плиток майолики, Дорсчер, Англия, XIX век

Действительно, конец XVI века в Нидерландах отмечен впечатляющим периодом расцвета культуры керамических плиток. Ковен – музей в Аахане располагает знаменитой коллекцией плиток, где демонстрируется свыше 6000 плиток, представляющих все голландское плиточное мастерство.

Изразцы – облицовочные плитки из обожженной глины, имеющие позади выступ, рельефные или гладкие, покрытые с лицевой стороны глазурью, были известны издавна. Изобретение печатного рисунка принадлежит ирландскому граверу Джону Бруксу, процесс перенесения рисунка на керамику был впервые применен в Ливерпуле граверами Седлером и Грином. В 1756 году они радикально изменили процесс производства и за 6 часов стали печатать по 1200 облицовочных плиток, что позволило сделать этом продукт весьма распространенным.

К концу XIX века облицовочная плитка стала занимать заметное место в декоративном оформлении фасадов многих европейских городов (рис.7.74 – 7.76).

Рис.7.56. Облицовочные плитки в городской архитектуре. Париж

Рис. 7.75. Декоративное оформление фасадов. Париж, начало XX века

Рис. 7.76. Облицовочные плитки на фасаде собора. Казань

Технологическая революция XX века, безусловно, позволила улучшить технические характеристики керамических плиток, однако многие полагают, что при этом несколько пострадала художественная выразительность изделий.

Сегодня промышленность выпускает чрезвычайно широкую номенклатуру керамических плиток, в том числе крупноразмерных площадью более 2 м^2. Прочность плитки достаточна высока, до 50 МПа при изгибе, твердость – до 6 по шкале Мооса. Современные методы поверхностной обработки позволяют придавать керамическим изделиям вид ценных пород гранита или мрамора (7.77), при этом стоимость керамической плитки существенно ниже стоимости природных материалов.

Рис. 7.77. Плитка «под паркет» и «под мрамор»

7.2.6. Огнеупоры

Значение огнеупоров определяется тем, что без их использования практически невозможно поддерживать высокие рабочие температуры в промышленных печах. Огнеупоры являются совершенно необходимым материалом в производстве металлов, строительных материалов, в энергетике и новейших отраслях техники.

Структурно (рис.7.78) огнеупоры представляют собой крупные зёрна

кристаллических фаз, более мелкие частицы (связки) и поры.

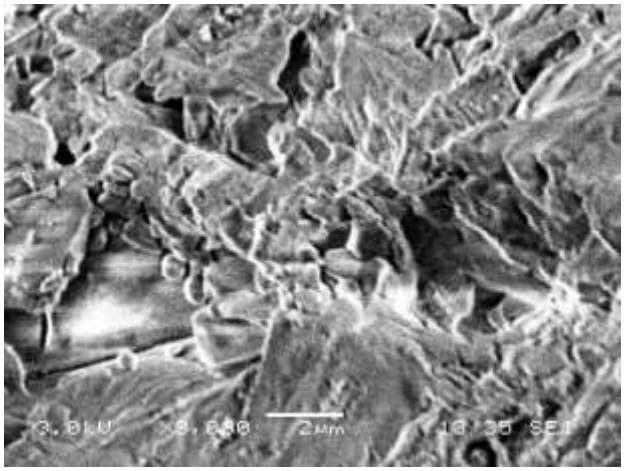


Рис.7.78. РЭМ изображение фрагмента огнеупора

Связки, содержащие оксиды – стеклообразователи, как правило, характеризуются полимерным строением и обладают некоторой эластичностью, что влияет на свойства изделий в целом.

Поры являются неотъемлемой частью огнеупоров. Некоторые требования к характеристикам огнеупоров взаимно противоречивы. С одной стороны предъявляются требования к повышению пористости огнеупоров с целью повышения их теплоизоляционных свойств, а с другой, - требования к снижению их пористости с целью повышения стойкости к коррозии. Это обстоятельство стимулирует поиск сочетания обоих свойств с целью создания оптимальных структур

Для характеристики пространственного распределения пор и твёрдых фаз в литературе применяют различные термины: структура, макроструктура, микроструктура, текстура, структура пор и т.д. По предложению, принятому на международной конференции керамиков в Оксфорде в 1961 г., количественное соотношение зёрен и пор в огнеупорных (как и во всех керамических) изделиях, а также степень и характер их распределения принято называть ***текстурой***.

По мере изучения строения огнеупорных материалов появились новые характеристики: канальность пор, пространственное распределение конденсированных фаз (наличие или отсутствие непосредственной связи кристаллов), локализация пор, изменения структуры, вызванные диффузионными процессами (рекристаллизация), обособление отдельных частиц в сепаратные группы (фрагментация) и т.п.

Технологические параметры производства (зерновой и вещественный состав, дисперсность, форма зёрен, степень равномерности и уплотнения и т.п.) формируют строение, которое при нормальной и сравнительно невысокой температуре называют *первичной структурой.*

Протекающие при высокой температуре эксплуатации огнеупоров диффузионные и капиллярные процессы формируют так называемую

вторичную структуру.

Все огнеупоры классифицируются по химико – минералогическому составу на типы и группы.

Динасом называют огнеупорный материал, содержащий не менее 93 % SiO_2, изготовленный из кварцевых пород на известковой или иной связке и обожжённый при температуре, которая обеспечивает полиморфное превращение кварца в тридимит и кристобалит.

Как правило в качественном динасе содержание SiO_2 составляет 95 – 97 %, Al_2O_3 - менее полутора процентов, содержание других примесей – менее 5 %. Основным сырьём для производства динаса являются кварциты и кремнезёмистые песчаники, состоящие почти исключительно (не менее чем на 95 %) из SiO_2.

В измельчённый кварцит в небольшом количестве вводят добавки для придания динасу необходимых свойств. В качестве добавок наиболее часто применяют CaO (в виде известкового молока), оксиды железа, глину, оксид магния и др .Обжиг осуществляется при температуре 1400 – 1500°С.

Шамотные огнеупоры относятся к типу алюмосиликатных и характеризуются содержанием Al_2O_3 от 20 до 44 процентов.

Кордиеритовые огнеупоры представлены преимущественно кристаллической фазой кордиерита ($2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$). Они широко применяются в керамической промышленности, в частности , в качестве подложек для обжига черепицы и других изделий.

Высокоглинозёмистыми называют огнеупорные изделия содержащие более 45 процентов Al_2O_3. По минералогическому составу различают высокоглинозёмистые изделия: муллитовые – $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$,,

Магнезитовыми (периклазовыми) огнеупорами называют материалы, состоящие в основном из минерала периклаза (MgO) – до 80 – 85 процентов. Огнеупорность таких материалов, как правило, выше 2000градусов (температура плавления чистого периклаза 2800 градусов).

Сырьём для получения магнезитовых изделий служит горная порода магнезит – $MgCO_3$. Магнезит образует непрерывный ряд твёрдых растворов с сидеритом ($FeCO_3$).

Форстеритовыми огнеупорами называются изделия, содержащие от 35 до 55процентов MgO, при отношении MgO к SiO_2 в пределах 0,94 – 1,33; главная составная часть их – минерал форстерит ($2MgO{\cdot}SiO_2$).

Доломитовыми огнеупорами называют материалы, получаемые путём обжига достаточно чистых доломитов.

Передача тепла через огнеупор – ***эффективная теплопроводность*** складывается из следующих одновременно протекающих процессов: передача тепла через конденсированные фазы (кондуктивная теплопроводность и излучение), передача тепла через поры (теплопроводность газа, излучение и конвекция) и передача тепла через контакты между зёрнами.

Кондуктивная теплопроводность непрерывной твёрдой фазы носит фононный характер и зависит от степени тепловой прозрачности тел. Среди

огнеупорных оксидов имеются вещества, у которых кондуктивная теплопроводность при низких температурах высока [около 10 Вт/(м·К)], но с повышением температуры теплопроводность снижается. К таким оксидам относятся Al_2O_3, CaO, MgO. У оксидов другой группы – SiO_2, ZrO_2 – теплопроводность при низких температурах мала [1 – 2 Вт/(м·К)], но повышается с ростом температуры. К этой группе относятся и аморфные тела.

Способность твёрдых тел пропускать тепловое излучение пропорциональна кубу абсолютной температуры. В порах менее 5 мм конвекция практически отсутствует, и в теплопередаче огнеупоров её не учитывают.

Наибольшее сопротивление тепловому потоку оказывают контакты между зёрнами, характер которых зависит от типа текстуры.

7.2.7. Другие направления использования пористой керамики

Учитывая, что многие материалы могут быть в виде пористой керамики, естественно ожидать большого многообразия их химических свойств и обусловленных этим химических функций. Например, хемосорбция различных газов на поверхности керамики сопровождается пропорциональным изменением ее электропроводности, что позволяет определить концентрацию тех или иных компонентов газовой смеси. На этом принципе основано действие большого числа созданных в последнее время газовых детекторов. Рабочим материалом для них служат металлооксиды олова, цинка, железа, титана, вольфрама, тория, марганца. Диапазон детектируемых газообразных веществ также исключительно велик и включает такие важные для экологии и химической промышленности вещества, как вода, кислород, водород, оксиды углерода, углеводороды и др. Особенно высокой чувствительностью обладают керамические датчики, которые позволяют определить моноксид углерода в газовых средах с чувствительностью до миллионных долей за время менее 1 мин.

Глава 8.
Основные характеристики материалов

При создании современных технологий существенно использовались обширнейшие эмпирические данные. Однако куда более важна ***физическая*** *теория, лежащая в основе этих технологий.*

Роджер Пенроуз

8.1 Механические характеристики

8.1.1. Плотность и модуль упругости материалов

Известен *закон Авогадро,* согласно которому при неизменных условиях плотность газов пропорциональна молекулярной массе их молекул, что свидетельствует о том, что физические свойства газов не очень зависят от конкретных свойств составляющих их молекул. Поэтому плотность числа молекул оказывается одной и той же у всех газов, находящихся в одинаковых условиях. При нормальных давлениях и температуре $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Для твердых тел нет закона Авогадро, и плотность числа частиц неодинакова в разных веществах. Тем не менее, она лежит в не очень широких пределах – $10^{22} – 10^{23}$ см $^{-3}$. Почти такие же величины порядка $10^{21} – 10^{22}$ см $^{-3}$ она имеет в простых жидкостях.

Плотность конструкционных материалов приведена в табл.8.1.

Таблица 8.1. Плотность (ρ) разных материалов

Материал	ρ, кг/дм^3	Материал	ρ, кг/дм^3
Осмий	22,7	Карбид титана	7,2
Платина	21,4	Карбид циркония	6,6
Золото	19,3	Оксид алюминия	3,9
Уран	18,9	Оксид магния	3,5
Карбид вольфрама	15 – 17	Карбид кремния	2,5 – 3,2
Сплавы молибдена	10 – 13	Нитрид кремния	3,2
Сплавы свинца	10 – 11	Муллит	3,2
Серебро	10,5	Оксид бериллия	3,0
Никель	8,9	Кальцит	2,7
Сплавы никеля	7 – 9	Кварцевое стекло	2,6
Медь	8,9	Натриевое стекло	2,5
Железо	7,9	Углепластик	1,5 – 1,6
Титан	4,5	Полиуретан	1,1 – 1,3
Алюминий	2,7	Пенопласты	0,01 – 0,6

Большинство металлов имеют высокую плотность вследствие большого атомного веса и плотной упаковки атомов. Плотность полимеров намного ниже, поскольку они состоят из атомов с небольшим атомным весом и их

упаковка не столь плотна. Для керамических материалов даже при плотной упаковке характерна меньшая плотность, чем для металлов, потому что большинство из них содержит легкие атомы.

Хорошо известна линейная зависимость деформации от напряжения абсолютно упругого тела. Наклон зависимости «деформация – напряжение» при сжатии и растяжении равен модулю упругости материала (модуль Юнга) (табл.8.2).

Таблица 8.2. Значения модуля Юнга (***E)*** различных материалов

Материал		***E*, ГПа**
Керамики:	алмаз	1000
	карбид вольфрама WC	450 – 650
	керметы (карбиды кобальта, вольфрама)	400 – 530
	карбид кремния	430 – 445
	оксид алюминия Al_2O_3	385 – 382
	нитрид кремния Si_3N_4	280 – 310
	оксид магния	240 -275
	муллит	145
	кварц	94
	натриевое стекло	69
	гранит	62
	кальцит, мрамор, известняк	31
	графит	27
	лед	9,1
Металлы:	железо	196
	низколегированные стали	196 – 207
	мягкая сталь	200
	чугуны	170 – 190
	медь	124
	титан	116
	золото	82
	алюминий и его сплавы	69 – 79
Полимеры:	меламины	6 - 7
	полиэфиры	1,8 – 3,5
	нейлон	2 – 4
	поливинилхлорид	0,2 – 0,8
	полиэтилен высокой плотности	0,7
	полиэтилен низкой плотности	0,2

Плотные керамические материалы, подобно металлам обладают точно определенным модулем упругости. Значение модуля упругости керамики в целом выше, чем у металлов, что отражает высокую жесткость ионной связи простых оксидов и ковалентной связи силикатов.

Во многих материалах при деформациях выше 0,1% появляется необратимая (*пластическая*) деформация и, соответственно, необратимо меняется их форма.

8.1.2. Прочность и вязкость разрушения материалов

До середины прошлого века считалось само собой разумеющимся, что внешняя растягивающая нагрузка распределяется по межатомным связям в твердом теле и при ее достаточной величине разъединяет атомы, что и ведет к разрушению твердого тела. Отсюда и возникло понятие предела прочности – критического внешнего напряжения, превышение которого вызывало резкую потерю целостности твердого тела.

Академик АН СССР Журков С.Н. внес существенный вклад в изучение физической природы механических свойств твердых тел, и, прежде всего их прочности. Им было пересмотрено традиционное представление о существовании предела прочности как реальной физической характеристики. К такому сомнению его привели данные о том, что тела могут разрушаться и при меньших, чем предел прочности, нагрузках, но только не сразу, а через некоторое время. К тому же, уже тогда был очевиден резкий (до стократного и более) разрыв между заложенными природой в твердые тела возможностями и низкими значениями прочности реальных материалов.

В созданном С.Н. Журковым кинетическом учении о природе прочности твердых тел ключевым выступает положение о том, что в классической области температур элементарными актами процессов, ведущих к разрушению твердого тела, являются разрывы напряженных межатомных связей **локальными флуктуациями энергии**.

Для сопоставления прочностных характеристик материалов вводится понятие *удельная прочность* – прочность, отнесенная к единице плотности материала и *длина разрыва* – длина ленты одинаковой ширины, которая при подвешивании за один конец разрывается под собственной тяжестью (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Удельная прочность на разрыв различных материалов

Материал	Прочность на разрыв, МПа	Плотность, кг/дм^3	Удельная прочность, кН·м/кг	Длина разрыва, км
Цемент	10	2,30	4,34	0,44
Резина	15	0,92	16,3	1,66
Латунь	580	8,55	67,8	6,91
Нейлон	75	1,15	97,3	9,92
Полипропилен	80	0,90	88,9	9,06
Алюминий	600	2,70	222	22,7
Сталь	2000	7,86	254	25,9
Титан	1300	4,51	288	29,4
Карбид кремния	3440	3,16	1,088	110
Стекловолокно	3500	2,60	1,307	133
Графит	4300	1,75	2,457	250
Углеродные нанотрубки	62000	1,34	46,268	4716

Значение модуля упругости керамики выше, чем у металлов, что отражает высокую жесткость ковалентной связи силикатов. Вследствие этого удельный модуль упругости (E/ρ) оказывается заманчиво высоким, например, удельный модуль упругости оксида алюминия равен 100, тогда как у стали только 27. В этом состоит одна из причин того, что керамические волокна используют в композитах: они сильно повышают удельную жесткость композита.

Поскольку керамические материалы в основном состоят из легких атомов (кислорода, кремния, алюминия), а их структура не является плотноупакованной, плотность керамических материалов сравнительно невысока.

Из курса материаловедения известно, что когда материал ползет под растягивающей нагрузкой или сжимается при испытании на твердость, в нем происходит **движение дислокаций**, которые представляют собой возмущение кристаллической структуры. В сущности, при испытании определяется степень стеснения движения дислокаций в материале. Величина нагрузки, необходимой для перемещения дислокаций, обычно составляет значительную долю от модуля упругости - примерно $E/30$.

Хорошо известно, что у металлов (как и любых других пластичных материалов) прочность при сжатии практически равна прочности при растяжении. Однако для хрупких материалов, к которым относится большинство керамических изделий, ситуация совершенно иная. Здесь *прочность при сжатии примерно в 15 раз будет превышать прочность при растяжении.*

Предположим, пластине толщиной t длина трещины увеличилась от a до $a + \delta a$. В этом случае работа, совершенная внешней силой, должна превышать изменение упругой энергии и энергии, поглощенной в кончике трещины:

$$\delta W \geq \delta U^{el} + G_c\, t\delta a, \qquad (8.1)$$

где G_c – энергия образования единицы площади трещины, $t\delta a$ – увеличение площади трещины.

Параметр G_c называется *вязкостью разрушения,* под вязкостью разрушения понимается энергия, поглощаемая при образовании трещины единичной площадки. Вязкость разрушения является критическим значением коэффициента интенсивности напряжений, когда трещина начинает стремительно разрушаться. Как видно из таблицы 8.4 вязкость разрушения керамических материалов оказывается примерно в 50 раз ниже, чем у пластичных материалов (рис.8.1).

Вязкость разрушения имеет размерность Дж/м^2.

Таблица 8.4. Вязкость разрушения различных материалов

Материал	G_c, кДж/м^2
Беспримесные пластичные металлы (Cu, Ni, Ag, Al)	100-1000
Титановые сплавы	26-114
Чугун	0,2 – 3
Керметы из карбида кобальта/вольфрама	0,3-0,5
Нитрид кремния Si_3N_4	0,1
Карбид кремния SiC	0,05
Натриевое стекло	0.01
Электротехнический фарфор	0,01

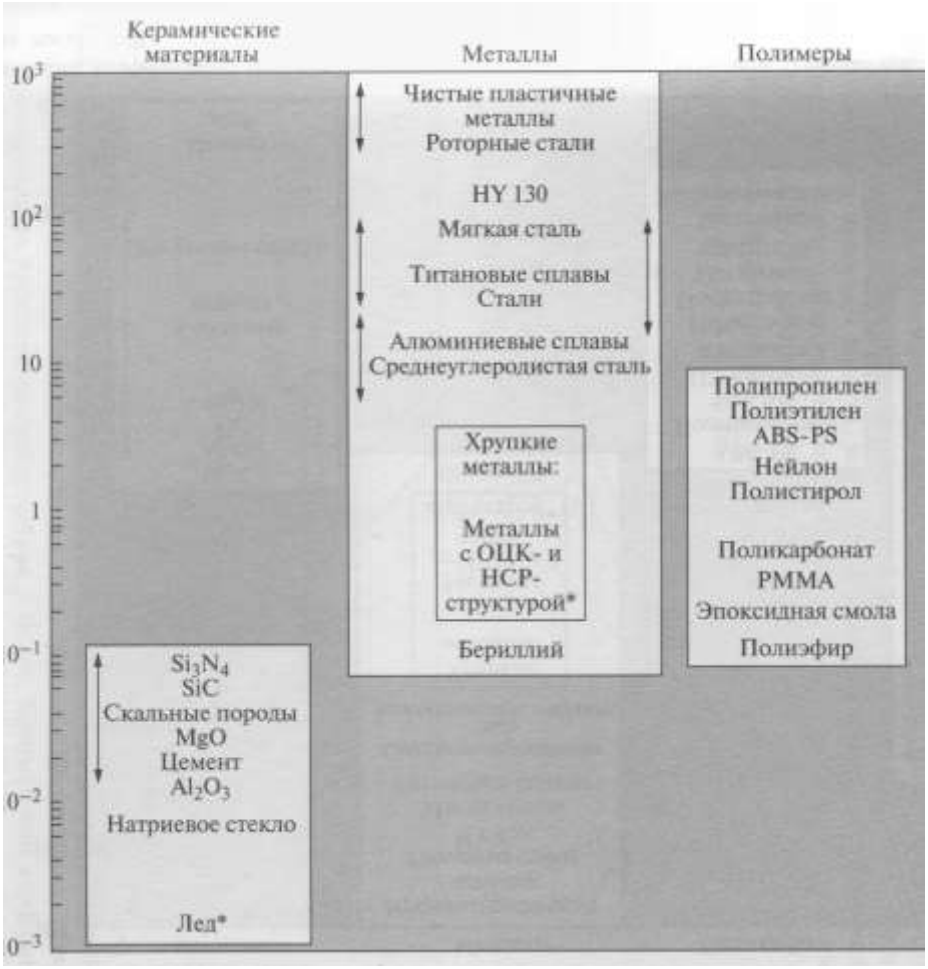


Рис.8.1. Вязкость разрушения различных материалов

Как видно из таблицы 8.4 вязкость разрушения керамических материалов оказывается примерно в 50 раз ниже, чем у пластичных материалов. Помимо этого, в керамике почти всегда имеются трещины и дефекты. Мелкие поры могут быть вызваны тепловыми напряжениями при охлаждении. Даже в отсутствии термических или других трещин коррозия (из-за воздействия

воды) или трение (из-за пыли) вполне способны инициировать появление трещин на поверхности керамики. И, наконец, трещины в хрупком твердом материале возникают под нагрузкой из-за упругой анизотропии зерен.

Даже в вершине трещины, где отмечается высокая концентрация напряжения, жесткость решетки сильно затрудняет скольжение. Известно, что именно пластичность в вершине трещины объясняет высокую вязкость металлов, где развитие зоны пластичности поглощает энергию, что препятствует росту трещины. Хотя и в керамических материалах в вершине трещины может возникать пластичность, но она весьма ограничена. Как следствие, величина поглощенной энергии мала и вязкость разрушения остается низкой.

Существуют различные способы повышения прочности керамических материалов, основные направления их сводятся к следующим:

- снижение размеров трещин путем повышения дисперсности сырья (трещины редко бывают меньше размеров зерен),
- повышение степени гомогенизации (совершенствование массоподготовки),
- совершенствования режимов сушки и обжига;
- повышение вязкости разрушения путем оптимального соотношения различных кристаллических и аморфных фаз.

Для повышения вязкости разрушения керамические материалы иногда упрочняют волокнами. Из повседневного опыта известно, что штукатурка в старых домах содержала конский волос, а в саманные кирпичи с незапамятных времен добавляли рубленую солому.

Известно, что наряду с увеличением вязкости разрушения предельно возможное уменьшение длины трещины становится основным при рассмотрении механических свойств керамики. Длина трещин определяется размером зерна, поэтому с уменьшением размера зерна прочность возрастает.

8.1.3. Хрупкое разрушение

Из практики известны случаи *хрупкого разрушения,* общей чертой которого является наличие исходных трещин. Хрупкое разрушение вызывается ростом трещин, которые внезапно становятся неустойчивыми и распространяются в материале со скоростью звука, т.е. имеет место превышение некоторого критического напряжения, при котором концентрируется энергия, достаточная для распространения трещины.

При высокой вязкости разрушения распространение трещины затруднено (это характерно, например, для меди, у которой $G_c \approx 10^6$ Дж/м^2). Напротив, стекло растрескивается очень легко и для него G_c составляет лишь 10 Дж/м^2.

Прочность материала пропорциональна его вязкости разрушения и обратно пропорциональна квадратному корню длины самой крупной микротрещины. В плотных керамических материалах обычно изначально присутствуют трещины длиной порядка размера микрочастицы. В изделиях строительной керамики благодаря множеству трещин размером до 2 мм, возникающих в процессе их производства, прочность значительно ниже.

Общей чертой хрупкого разрушения (ему подвержены сварные корпуса судов, трубы газопроводов и сосуды высокого давления) является наличие исходных трещин, что часто происходит из-за низкого качества сварки. Хрупкое разрушение вызывается ростом трещин, которые внезапно становятся неустойчивыми и распространяются в материале со скоростью звука.

Принято считать, что критерием хрупкого разрушения является:

$$\sigma(\pi a)^{1/2} = (EG_c)^{1/2} \qquad (8.2)$$

Смысл левой части уравнения состоит в том, что хрупкое разрушение наступает тогда, когда при фиксированном напряжении σ трещина в материале достигает некоторой критической длины a. Иначе говоря, разрушение происходит, когда в материале, содержащем трещину длиной a достигается критическое напряжение σ. Правая часть уравнения (8.2) зависит только от свойств материала, а именно модуля упругости E и вязкости разрушения G_c. Таким образом, критическая комбинация внешнего напряжения и длины трещины, при которой происходит хрупкое разрушение, является важной характеристикой материала.

Параметр $\sigma(\pi a)^{1/2}$ появляется при анализе хрупкого разрушения столь часто, что его сокращенно обозначают символом K (размерность Н/м$^{3/2}$). Величину K называют коэффициентом интенсивности напряжения. Следовательно, хрупкое разрушение наступает при выполнении критерия:

$$K = K_c,$$

Где $K_c = (EG_c)^{1/2}$ - критическое значение коэффициента интенсивности напряжения.

Итак, важные характеристики материалов:

- **G_c – вязкость разрушения.** Ее размерность Дж/м^2**;**
- **$K_c = (EG_c)^{1/2}$ - критический коэффициент интенсивности напряжения.** Его размерность Н/м$^{3/2}$**;**
- **$K = \sigma(\pi a)^{1/2}$ - коэффициент интенсивности напряжения,** размерность которого также Н/м$^{3/2}$**.**

8.1.4. Критический коэффициент интенсивности напряжения

Вязкость разрушения и критический коэффициент интенсивности напряжения являются важнейшими характеристиками, их незнание многократно приводило к катастрофам.

Величину K_c для любого материала можно определить экспериментально, надрезав образец и нагрузив его вплоть до хрупкого разрушения. Значения K_c варьируются в широких пределах (табл.8.5). Они

минимальны для хрупких материалов, например, керамики, а максимальны для пластичных металлов.

Таблица 8.5. Критический коэффициент интенсивности напряжения различных материалов

Материал	K_c, МН/м$^{3/2}$
Беспримесные пластичные металлы (Cu, Ni, Ag, Al)	100 – 350
Высокопрочные стали	50 – 154
Титановые сплавы	55 – 115
Стеклопластик	20 – 60
Углепластик	32 – 45
Полиэтилен низкой плотности	1
Полиэтилен высокой плотности	2
Цемент, армированный сталью	10 – 15
Гранит	3
Карбид кремния	3
Нитрид кремния	4 -5
Оксид алюминия	3 – 5
Бетон (неармированный)	0,2
Кальцит, мрамор, известняк	0,9
Натриевое стекло	0,7 – 0,8
Электротехнический фарфор	1

Некоторые материалы, например, стекло, имеют низкие значения G_c и K_c и поэтому легко растрескиваются. Пластичным металлам свойственны высокие G_c и K_c и они весьма стойки к хрупкому разрушению. Для полимеров характерны промежуточные значения G_c, причем их вязкость можно повысить с помощью армирования волокнами. Отметим, что многие металлы на холоде становятся хрупкими (G_c и K_c уменьшаются при снижении температуры).

Рассмотрим, что происходит под нагрузкой с *пластичным* металлом, содержащим трещину. При достаточно высоком напряжении разрушение произойдет вследствие роста этой трещины. Если исследовать поверхность металла после разрушения, мы увидим, что поверхность разрушения крайне неровная, что свидетельствует о большой совершенной пластической работе. Это можно объяснить тем, что напряжение вблизи кончика трещины выше среднего напряжения. Иными словами, в кончике трещины имеется *концентрация напряжения*.

Пластическое течение в кончике трещины постепенно приводит к ее затуплению. Важная особенность вязкого разрушения состоит в том, что *на пластическое течение расходуется большое количество энергии.* Чем больше зона пластичности, тем больше поглощаемая энергия G_c (и K_c). Именно поэтому пластичные металлы имеют высокую вязкость разрушения. Этот механизм разрушения типичен и для других материалов, например, пластилина. Вязкость полимеров также обусловлена процессом пластического течения.

8.1.5. Прочность хрупких материалов

Если рассмотреть поверхность разрушения керамического материала, например, стекла, мы увидим совсем такую картину. Вместо неровной поверхности мы увидим довольно гладкую поверхность, свидетельствующую о незначительной пластической деформации или ее полном отсутствии. Керамические материалы имеют весьма высокий предел текучести, поэтому им не свойственна интенсивная пластическая деформация в кончике трещины. Даже если допустить наличие небольшого затупления трещины, напряжение в ее кончике превосходит теоретический предел прочности, происходит разрыв межатомных связей и трещина распространяется между двумя плоскостями атомов. Подобный хрупкий скол приводит к образованию атомно-плоской поверхности разрушения. Энергия разрыва атомных связей намного меньше энергии, поглощаемой при пластическом разрушении материала, поэтому стекло и многие керамические материалы столь хрупки.

Критический коэффициент интенсивности напряжения K_c керамических материалов и жестких полимеров гораздо ниже, чем у металлов и композитов. Наименьшее значение K_c имеют цемент и лед (около 0,2МН/м$^{3/2}$). Традиционные керамические материалы (кирпич, фаянс, фарфор), а также естественный камень имеют более высокий K_c, равный 0,5 – 2 МН/м$^{3/2}$. Но даже у высокотехнологичных керамических материалов, например, нитрида кремния или карбида кремния это показатель достигает лишь 4 МН/м$^{3/2}$. У жестких термопластов ниже температуры стеклования и поперечносшитых реактопластов вроде эпоксидной смолы K_c = 0,5 - 4 МН/м$^{3/2}$. Низкая вязкость разрушения делает керамику и жесткие полимеры весьма чувствительными к влиянию дефектов. Эти материалы склонны к хрупкому разрушению до наступления текучести.

Многие из этих материалов обычно содержат огромное количество мелких дефектов. Кроме того, практически во всех хрупких материалах при их обработке или воздействии абразивной среды неизбежны поверхностные дефекты. Следовательно, прочность при растяжении хрупких материалов лимитируется их низкой вязкостью и дефектами. Если размер самой длинной трещины в образце составляет $2a_m$, предел прочности можно рассчитать по формуле

$$\sigma_{TS} = K_c/(\pi a_m)^{1/2} \qquad (8.3)$$

Некоторые конструкционные керамики имеют предел прочности при растяжении, равный половине прочности стали, т.е. около 200 МПа. Если допустить, что критический коэффициент интенсивности напряжения равен 2 МН/м$^{3/2}$, то размер самой большой микротрещины составит 60 мкм, что вполне соизмеримо с размерами частиц, из которых спекают керамику. В целом предел прочности при растяжении гончарных изделий и кирпича значительно ниже (около 20 МПа). При типичном значении критического коэффициента интенсивности напряжения 1 МН/м$^{3/2}$ это соответствует дефекту размером 2 мм. Прочность цемента и бетона еще ниже (для больших

изделий она равна приблизительно 2 МПа), что при критическом коэффициенте интенсивности напряжения 0,2 МН/м$^{3/2}$ свидетельствует о наличии трещин длиной не менее 6 мм.

У металлов (как и других пластичных материалах) прочность при сжатии равна прочности при растяжении. Однако для хрупких твердых тел прочность при сжатии почти в 15 раз выше, чем при растяжении. Дело в том трещины при сжатии распространяются у*стойчиво*, меняя свою первоначальную ориентацию так, чтобы начать распространяться *параллельно оси* сжатия (рис.8.2).

Рис.8.2. Характер разрушения керамических материалов. Слева менее прочный образец, справа – более прочный, трещины в нем распространялись параллельно оси сжатия

При сжатии разрушение вызывается не быстрым неустойчивым распространением трещины, а медленным удлинением множества трещин, образующих зону смятия. Существенное значение имеет не размер самой большой трещины a_m, а средняя величина трещин $a_{ср.}$ Предел прочности при сжатии определяется уравнением

$$\sigma_c = CK_c(\pi a)^{-1/2} \qquad (8.4)$$

Постоянная *C* здесь приблизительно равна 15.

Когда мы пишем мелом на доске, нас не очень беспокоит, что ломаются 3 из каждых 10 мелков; однако если ломается каждый второй мелок, то неплохо бы заменить поставщика мела. Таким образом, вероятность разрушения, равная 0,3 кажется нам более или менее приемлемой. В случае керамического режущего инструмента разрушение 1 из 100 также может быть приемлемым, поскольку инструмент легко заменить. Но если речь идет о смотровом окне вакуумной системы, разрушение которого может привести

к травмам, инженер будет требовать, чтобы вероятность разрушения составляла не более 10^{-6}. В случае керамической защитной панели космического корабля многоразового пользования, когда единственное повреждение любой из 10000 панелей может привести к катастрофе, вероятность разрушения не должна превышать 10^{-8}.

При использовании хрупкого материала невозможно быть полностью уверенным в том, что деталь не разрушится. Но если установить уровень приемлемой вероятности разрушения изделия, его можно сконструировать таким образом, что критерий приемлемого риска будет выполнен.

Мел является пористым керамическим материалом. Его критический коэффициент интенсивности напряжения равен 0,9 МН/м$^{3/2}$, он полон микротрещин и острых пор. Средняя прочность при растяжении куска мела составляет 15 МПа, что свидетельствует о том, что в нем имеются трещины длиной около 1 мм. Однако сам мел содержит и более короткие трещины. Значения прочности двух формально идентичных кусков мела при растяжении могут различаться в 3 раза. Это происходит потому, что в одном из них по счастливой случайности все трещины могут оказаться мелкими, а в другом случайно имелась длинная трещина.

Прочность хрупких материалов характеризуется значительным разбросом. **Керамические материалы не имеют единого «предела прочности при растяжении», однако имеется вероятность того, что образец имеет данную прочность.**

Разброс длины трещин имеет и другие последствия. Крупный образец будет разрушаться при меньшем среднем напряжении, чем небольшой, поскольку выше вероятность того, что в нем окажется более крупная трещина.

Важный вывод: **прочность хрупких материалов зависит от объема.**

По этой же причине хрупкий стержень при изгибе имеет более высокую прочность, чем при одноосном сжатии. При растяжении растянут весь образец, а при изгибе максимальное растягивающее напряжение испытывае5т лишь тонкий приповерхностный слой (объем которого невелик). Поэтому прочность при изгибе выше, чем при растяжении.

Шведский математик и инженер Валодди Вейбулл (1887-1979) описал вероятность $P_s(V_0)$ того, что образец объемом V_0 не разрушится при растягивающем напряжении σ, фукцией:

$$P_s(V_0) = exp[-(\sigma/\sigma_o)^m], \qquad (8.5)$$

где σ_o и m – постоянные. При условии $\sigma = \sigma_o$ получаем $P_s = 1/e = 0{,}37$. Таким образом, σ_o - это растягивающее напряжение, которое выдерживает лишь 37% образцов. Постоянная m называется *коэффициентом Вейбулла.* Она характеризует, насколько быстро вероятность P_s снижется от значения 1 до 0. Соответственно, она описывает степень дисперсии (разброса) прочности различных образцов. Чем ниже m, тем выше разброс показателей прочности.

Для куска мела коэффициент *m* равен приблизительно 5, что свидетельствует о значительном разбросе значений прочности.

Кирпич, гончарные изделия и цемент обладают примерно такими же характеристиками. Современные конструкционные керамические материалы (SiC, Al_2O_3 и Si_3N_4) характеризуются значениями *m*, равными примерно 10, соответственно разброс их значений прочности значительно меньше. Некоторая дисперсия прочности присуща даже стали, однако она невелика, и коэффициент Вейбулла в этом случае достигает примерно 100. Отметим, что при $m \approx 100$ принято считать, что данный материал имеет единственное, точно определяемое разрушающее напряжение.

8.1.6. Твердость материалов

Для большинства материалов наряду с прочностью, важное значение имеет твердость. Издавна в качестве ориентира применяют шкалу твердости Мооса (табл.8.6).

Таблица 8.6. Шкалы твердости

Твердое тело	По Моосу	По Виккерсу
Тальк	1	27
Графит	1,5	37
Гипс, хлорит	2	61
Ноготь	2,5	102
Кальцит, золото, серебро	3	157
Флюорит, доломит	4	315
Апатит, гематит, лазурит	5	535
Лезвие ножа	5,5	669
Полевой шпат	6	817
Кварц, гранат	7	1161
Топаз, берилл и фарфор	8	1567
Сапфир и корунд	9	2035
Алмаз	10	-

Шкала твердости Мооса предложена в качестве относительной шкалы твердости немецким ученым Фридрихом Моосом еще в 1811 году, однако применяется и сегодня. Минералогической шкалой твердости – шкалой твердости Мооса называют как набор эталонных минералов для определения относительной твердости методом царапания, так и собственно десятибалльную шкалу относительной твердости минералов, которые ступенчато классифицированы от 1 до 10 с помощью сравнения твердости при взаимном царапании.

Считают более мягким твердым телом то, на котором остается царапина, более твердым – то, на котором царапин нет. Понятие *царапина* означает, что

поверхность твердого тела подверглась пластической деформации. Показатель твердости служит ориентиром, который выражает сопротивление материала пластической деформации.

С помощью экспериментальных методов твердость можно выразить и количественно, тогда твёрдость - это сопротивление тела внедрению индентера - другого твёрдого тела.

Твердость определяется путем вдавливания в поверхность исследуемого материала заостренного стержня с наконечником из закаленной стали в виде ромба или шара. Чем глубже вдавливается *индентер*, тем мягче исследуемый материал им тем ниже его предел текучести. Твердость *H* определяется делением приложенной силы на площадь контакта индентера с изучаемым материалом (рис.8.3).

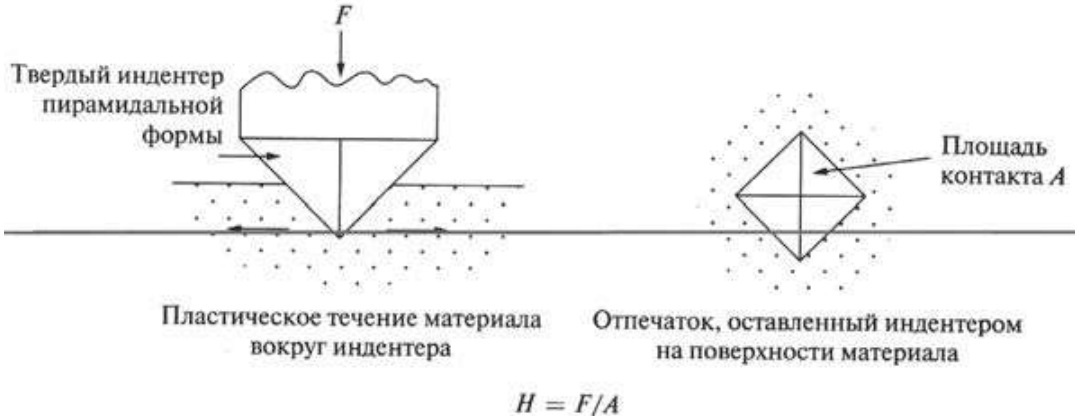


Рис. 8.3. Определение твердости

Твёрдость по Виккерсу [по названию английского военно-промышленного концерна "Виккерс" ("Vickers Limited")] основана на определении (измерении) твёрдости материалов вдавливанием в поверхность образца или изделия алмазного *индентера*, имеющего форму правильной четырёхгранной пирамиды с двухгранным углом, равным 136° при вершине. Твёрдость по Виккерсу во всех случаях обозначается буквами HV без указания размерности — МПа (кгс/мм²).

При вдавливании индентера, если нагрузка ниже определенной величины, возникает только упругая деформация и отпечатка от индентера не остается. В металлах при увеличении нагрузки сверх предела текучести происходит пластическая деформация. В отличие от металлов керамические материалы во многих случаях разрушаются в пределах упругости. Следовательно, если приложить нагрузку до зарождения отпечатка, то осуществляется не только пластическая деформация, но и возникают трещины, которые могут быть причиной разрушения. В этом смысле твердость может служить не только показателем сопротивления пластической деформации, но и показателем сопротивления разрушению. Измерение твердости является простым *неразрушающим* методом измерения предела текучести материалов, например, керамических.

Методом индентирования сегодня определяется не только твердость материалов, но и другие механические характеристики, в частности модуль упругости и вязкость разрушения.

8.1.7. Ползучесть материалов

При низких температурах металлы с объемо-центрированной кубической (ОЦК) ячейкой (вольфрам, хром и многие виды стали) становятся хрупкими и разрушаются путем скола, хотя при комнатной температуре они имеют весьма высокую вязкость разрушения. Только в металлах с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (медь, свинец, алюминий) вязкость разрушения не зависит от температуры. В остальных металлах движение дислокаций имеет *термоактивированный характер*. При низких температурах тепловое движение неактивно, и дислокации движутся не столь легко, как при комнатной температуре. В результате предел текучести повышается, а зона пластичности у кончика трещины становится столь малой, что механизм разрушения меняется с пластического разрушения на скол. Это называется *переходом от пластического к хрупкому поведению*. Известно, что кристаллическая структура, обеспечивающая минимум энергии решетки при одной температуре, при другой температуре может оказаться энергетически невыгодной. Так, олово при охлаждении изменяет свою кристаллическую решетку и становится намного более хрупким. Это обстоятельство имело следствием то, что пуговицы на мундирах солдат наполеоновской армии, изготовленные из сплава олова, разламывались во времена суровых русских морозов. У сталей в зависимости от их состава подобные переходы могут происходить уже при температуре около 0°. Поэтому зимой вероятность разрушения кораблей, мостов и морских нефтедобывающих платформ намного выше, чем летом. Нечто подобное происходит и со многими полимерами при переходе от стеклообразного к высокоэластичному состоянию.

В современном мире многие конструкции работают в широком интервале температур. При комнатной температуре деформация большинства металлов и керамик зависит только от напряжения:

$$\varepsilon = f(\sigma). \qquad (8.6)$$

При повышенной температуре напряжение вызывает *ползучесть* материала, которая представляет собой медленное удлинение под нагрузкой. Деформация, ранее зависящая только от напряжения, в этом случае зависит также от температуры и времени:

$$\varepsilon = f(\sigma,t,T). \qquad (8.7)$$

Первый тип поведения часто называют «низкотемпературным», а второй – «высокотемпературным». Температура плавления вольфрама превышает

3000°С, для него комнатная температура низкая. Лед тает при температуре 0°С. В умеренных широтах при температуре, близкой к 0°С, лед ползет весьма быстро и это является причиной движения ледников. Даже толщина ледяного купола Антарктиды зависит от движения льда вследствие ползучести при температуре около - 30°С. Температура, при которой материалы начинают ползти, зависит от их температуры плавления. Как правило, ползучесть возникает при:

$$T > (0{,}3 - 0{,}4)T_M \quad \text{для металлов;} \qquad (8.8)$$

$$T > (0{,}4 - 0{,}5)T_M \quad \text{для керамических материалов,} \qquad (8.9)$$

где T_M – температура плавления по шкале Кельвина.

Отметим, что температуру инициации ползучести можно повысить методом легирования.

Ползучесть свойственна и полимерам, причем для многих из них она заметна уже при комнатной температуре. Их ползучесть появляется при температуре стеклования, когда рвутся слабые Ван-дер-Ваальсовые связи.. Температура стеклования многих полимеров близка к комнатной, поэтому их ползучесть представляет собой серьезную проблему.

Отметим, что температуру инициации ползучести можно повысить методом легирования.

В табл. 8.7 приведены значения температуры плавления металлов и керамик, а также температуры размягчения полимеров.

Таблица 8.7. Температуры плавления или размягчения

Материал	*T*, К	Материал	*T*, К
Алмаз, графит	4000	Золото	1336
Сплавы вольфрама	3600	Серебро	1234
Карбид кремния	3100	Кварцевое стекло	1100
Оксид магния	3110	Натриевое стекло	700 – 900
Оксид бериллия	2700	Поликарбонат	400
Оксид алюминия	2323	Полиэтилен	
Нитрид кремния	2173	выс.плотности	300
Хром	2148	Полиэтилен	
Сплавы циркония	2100	низ.плотности	360
Сплавы титана	1900	Нейлон	360
Железо	1809	Полиуретан	365
Углеродистая сталь	2700	Углепластик	340
Керметы	1700	Ртуть	235
Кремний	1683		
Уран	1405		

Исследования на ползучесть требуют тщательного контроля температуры. Обычно образец подвергают растягивающей или сжимающей нагрузке в термошкафе, где поддерживают постоянную температуру. Удлинение образца измеряют в зависимости от времени (рис.8.4).

На диаграмме ползучести выделяют четыре области:

1) область упругого деформирования;
2) область нестационарной ползучести (A-B), при которой ее скорость постепенно уменьшается со временем;
3) стационарная ползучесть с постоянной скоростью (B – C);
4) область ускоренной ползучести (C – D), завершающейся разрушением.

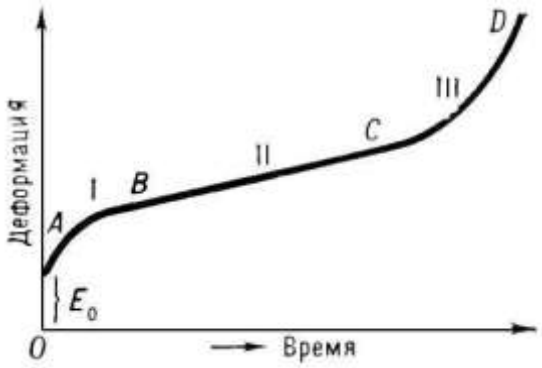


Рис.8.4. Диаграмма ползучести

Скорость стационарной ползучести $\acute{\varepsilon}_{ss}$ описывается формулой:

$$\acute{\varepsilon}_{ss} = C \cdot exp(-Q/RT), \qquad (8.10)$$

где Q – энергия активации ползучести.

Эта формула является частным случаем закона *Аррениуса.* Он применим к различным явлениям и описывает не только скорость ползучести, но и скорость окисления, коррозии, диффузии и даже скорость скисания молока. Этот закон гласит, что *скорость процесса* (ползучести, коррозии, диффузии и т.д.) *при увеличении температуры возрастает экспоненциально*.

Известно, что в изолированной термодинамической системе любое неравновесное состояние с неизбежностью переходит в состояние термодинамического равновесия. Это общий закон природы. Переход пространственно неоднородных состояний в состояние термодинамического равновесия обеспечивается соответствующими *диффузионными потоками*, которые стремятся выровнять существующие в системе неоднородности. В этой связи эти неравновесные процессы называют *процессами переноса*. Характерный пример диффузии – это распространение капли чернил в блюдце. Молекулы чернил перемещаются из участков их наибольшей концентрации в области, где их концентрация не столь высока. Чернила диффундируют в направление *градиента концентрации.* Основным эмпирическим законом, описывающим диффузионные потоки, является *закон Фика*:

$$J = - D(dc/dx). \qquad (8.11)$$

Здесь J – число молекул, диффундирующих в направлении *градиента концентрации в секунду в расчете на единицу площади.* Константу D называют коэффициентом диффузии.

Выделяют два механизма ползучести. *Дислокационная ползучесть* характеризуется степенным законом зависимости скорости ползучести от напряжения, а *диффузионная ползучесть* имеет линейный характер.

Скорость обоих процессов определяется диффузией, оба они описываются законом Аррениуса. Разрушение при ползучести также определяется диффузией, которая становится значительно при температуре примерно 0,3 T_M.

При уменьшении напряжения скорость ползучести, описываемая степенной зависимостью от напряжения, быстро падает. Однако процесс не прекращается и включается конкурирующий механизм ползучести. Движущей силой также является напряжение, но в этом случае атомы диффундируют от одних поверхностей зерен к другим, причем дислокации в этом процессе уже не участвуют. При высоких значениях T/T_M такая диффузия происходит по объему кристалла. В этом случае скорость ползучести пропорционально коэффициенту диффузии D и напряжению σ.

Диффузионная ползучесть наблюдается в мелкозернистых материалах (например, в керамике), а также при низких напряжениях и высоких температурах. Главными критериями выбора материала, стойкого к диффузионной ползучести, являются:

1) высокая температура плавления;

2) крупнозернистость материала (расстояние диффузии велико, поэтому границы зерен не имеют возможность ускорить диффузию). В этом отношении наилучшими материалами являются монокристаллы;

3) наличие на границах зерен выпавших частиц, препятствующих скольжению по межзеренным границам.

Металлические сплавы обычно разрабатывают так, чтобы они имели высокую стойкость к ползучести со степенной зависимостью от напряжения. Керамические материалы часто подвержены диффузионной ползучести (поскольку размер зерен невелик, а высокая стойкость кристаллической решетки препятствует ползучести со степенной зависимостью. Специальная высокотемпературная обработка, приводящая к увеличению размера зерна, может повысить стойкость таких материалов к ползучести.

Металлические сплавы обычно разрабатывают так, чтобы они имели высокую стойкость к ползучести со степенной зависимостью от напряжения. Керамические материалы часто подвержены диффузионной ползучести, поскольку размер зерен невелик, а высокая стойкость кристаллической решетки препятствует ползучести со степенной зависимостью. Специальная высокотемпературная обработка, приводящая к увеличению размера зерна, может повысить стойкость таких материалов к ползучести.

8.1.8. Трение и износ материалов

Если привести в соприкосновение два материала и заставить их скользить друг относительно друга, появляется *сила трения.* Из практики известно, что при скольжении сила трения F_s пропорциональна величине силы P, действующей перпендикулярно поверхности основания:

$$F_s = \mu_s P, \qquad (8.12)$$

где μ_s – статический *коэффициент трения*. После начала скольжения сила трения несколько уменьшается, и мы можем записать:

$$F_k = \mu_k P, \qquad (8.13)$$

где μ_k ($\mu_k < \mu_s$) – коэффициент трения при скольжении. Работа сил трения, совершаемая при скольжении, выделяется в виде тепла.

Этот результат на первый взгляд противоречит нашей интуиции. Каким образом трение между двумя поверхностями может зависеть только от *силы P,* прижимающей их друг к другу, а не от площади поверхности?

Дело в том, что если две поверхности соприкасаются, то они контактируют только в тех местах, где неровности одной поверхности встречаются с неровностями другой. Нагрузка, прижимающая поверхности друг к другу, действует только на контактирующие неровности. *Фактическая* площадь контакта ***a*** весьма мала, поэтому и величина напряжения *P/a* на каждую неровность очень велика.

Сначала при низких напряжениях неровности в точках соприкосновения деформируются упруго. Однако встречающиеся на практике высокие напряжения приводят к *пластической* деформации вблизи вершин неровностей. Если все неровности находятся в состоянии пластического течения, суммарная нагрузка на поверхность будет равна:

$$P = a\sigma_T, \qquad (8.14)$$

где σ_T – предел текучести при сжатии. Иными словами, фактическая площадь соприкосновения определяется по формуле:

$$a = P/\sigma_T. \qquad (8.15)$$

Очевидно, что при удвоении величины *P* фактическая площадь контакта *a* также увеличивается в два раза. Если одну поверхность заставить скользить относительно другой, на неровностях возникает сдвиговое напряжение F_s/a. Благодаря интенсивности пластической деформации в области соприкосновения вершины неровностей прижимаются весьма плотно друг к другу, так, что на границе возникают контакты между атомами. При скольжении поверхностей для возникновения межатомных связей на

границах неровностей остается меньше времени, чем в случае статического контакта. Как следствие, площадь соприкосновения уменьшается. Как только скольжение прекращается, благодаря ползучести эти контакты слегка увеличиваются, поэтому $\mu_k < \mu_s$.

Если *металлические* поверхности тщательно очистить в вакууме, их почти невозможно заставить скользить относительно друг друга. Сдвигающая сила вызывает развитие пластичности на границах неровностей, что приводит к полному заеданию ($\mu > 5$). Это свойство порождает проблемы при работе в открытом космосе и в средах, в которых с поверхности металла исчезают оксидные пленки. Присутствие кислорода или воды значительно уменьшает μ.

Из опыта известно, что все металлы, за исключением золота, имеют тонкий оксидный поверхностный слой. Эмпирически установлено, что для большинства металлов сдвиг по границе оксидных слоев происходит при меньшей нагрузке, чем скольжение металла, и μ снижается до значений 0,5 – 1,5 благодаря появлению оксидной пленки, препятствующей свариванию точек соприкосновения металла.

При скольжении двух мягких металлов (например, свинца по свинцу) места соприкосновения слабы, однако их площадь велика, так что значение μ оказывается высоким. При скольжении жестких металлов (например, стали по стали) области соприкосновения невелики, но прочны, поэтому коэффициент трения также оказывается высоким. Часто в подшипниках создают тонкий слой мягкого металла между двумя твердыми металлами, что позволяет добиться слабого взаимодействия на малой площади. К примеру, *баббитовые* подшипники состоят из мягких сплавов свинца или олова, поддерживаемых матрицей из более твердой фазы.

При скольжении керамики по керамике трение невелико. Большинство керамических материалов имеет высокую твердость (что обеспечивает им износостойкость), а благодаря своей относительной устойчивости в воздушной и водной среде они менее склонны к сцеплению и легче скользят.

Трение диссипирует много энергии, и помимо потерь мощности это приводит к выделению тепла, что может привести к нежелательным последствиям. Чтобы уменьшить трение, необходимо облегчить скольжение поверхностей. Очевидным решением этой задачи является модификация кончиков поверхностей материала, которая привела бы к:

- предотвращению свариванию поверхностей;
- легкому сдвигу поверхностей.

Эту задачу частично могут выполнить полимеры и мягкие металлы, однако еще большего снижения μ можно добиться путем использования смазочных материалов. К сожалению, даже самые лучшие пограничные смазки при температуре выше 200°С перестают действовать. Решение проблемы работы при высоких температурах заключается в использовании графита (до 600°С) и дисульфида молибдена (до 800°С).

Молекулы дисульфида молибдена состоят из одного атома молибдена, который прочно связан с двумя атомами серы. Размеры атомов серы

сопоставимы с атомами металлов, поэтому сера прочно прикрепляется к металлической поверхности трущейся детали (поршня или подшипника). Соединение серы с молибденом очень крепкое, а соединение между частицами серы в прилегающих молекулах – слабое (рис.9.7). Обе трущиеся металлические поверхности покрыты защитными слоями молекул дисульфида молибдена, легко перемещающимися относительно друг друга. Таким образом, исключается непосредственный контакт металла с металлом. Значительно уменьшается трение, вследствие чего исключается перегрев, уменьшается износ, что особенно важно в экстремальных температурных условиях и под давлением.

Дисульфид молибдена – это кристаллический порошок серо-голубого или черного цвета. На ощупь он жирный и очень похож на графит. Получают дисульфид из природного минерала молибденита, известного также как *молибденовый блеск*. Стоит отметить, что данный порошок не растворяется в воде и не реагирует на щелочи и кислоту.

Учеными создан искусственный дисульфид молибдена, который синтезируется при сжигании исходных компонентов - порошков серы и молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

8.2. Устойчивость конструкционных материалов к воздействиям окружающей среды

Мы уже отмечали, что керамические материалы, будучи оксидами, совершенно не окисляются. Щелочные галоиды также стабильны: NaCl, KCl, NaBr – все они широко распространены в природе. Металлы же, напротив, неустойчивы и в нормальных условиях только золото встречается в самородном виде (оно не окисляется при любых температурах). Все другие металлы при соприкосновении с воздухом окисляются. Полимеры также неустойчивы и большинство из них горит, что доказывает их окисляемость.

Склонность многих материалов вступать в реакцию с кислородом можно охарактеризовать энергией, необходимой для осуществления реакции:

материал + кислород + энергия → оксид материала

Если значение этой энергии *положительно*, то материал является устойчивым, напротив, если оно *отрицательно*, он будет окисляться. Значения энергии окисления приведены в табл. 8.8.

Таблица 8.8. Энергия окисления при 273 К

Материал	Оксид	Энергия, кДж/(моль O_2)
Магний	MgO	- 1162
Алюминий	Al_2O_3	- 1045
Цирконий	ZrO_2	- 1028
Кремний	SiO_2	- 836
Хром	Cr_2O_3	- 701
Нитрид кремния	$2SiO_2 + 2N_2$	- 629
Карбид кремния	$SiO_2 + CO_2$	- 580
Серебро	Ag_2O	- 5
Золото	Au_2O_3	+ 80

Скорость окисления описывается законом Аррениуса, при повышении температуры скорость окисления возрастает экспоненциально. В то же время, скорость окисления возрастает при повышении парциального давления кислорода, причем эта зависимость часто имеет сложный характер.

Важно знать, какое количество материала может быть окислено без существенного ухудшения прочностных характеристик изделия. Заметим, что механические свойства оксида обычно намного хуже, чем у материала. Даже если слой оксида прочно связан с материалом (что наблюдается далеко не всегда) фактическая площадь сечения изделия уменьшается. В табл. 8.9 приводится время окисления ряда материалов на глубину 0,1 мм при воздействии на них воздуха при температуре 0,7 T_M (что является типичной рабочей температурой лопастей турбины). Это время для различных материалов может отличаться во много раз, что свидетельствует об отсутствии корреляции между скоростью окисления и энергией реакции.

Таблица 8.9. Время окисления материала кислородом воздуха на глубину 1,0 мм при температуре 0,7 T_M

Материал	Время, час	Материал	Время, час
Au	Бесконечность!	Fe	24
Ag	Весьма длительное	Co	7
Al	Весьма длительное	Ti	Меньше 6
Si_3N_4	Весьма длительное	WC	Меньше 5
SiC	Весьма длительное	Zr	0,2
Si	$2 \cdot 10^6$	Ta	Очень короткое
Mg	10^5	Nb	Очень короткое
Cr	1600	U	Очень короткое
Ni	600	Mo	Очень короткое
Cu	25	W	Очень короткое

В сухой среде окисление обычно обусловлено диффузией ионов металла или электронов через поверхностные оксидные пленки. Вследствие

термоактивационной природы процессов диффузии и химических реакций оксидные пленки образуются на металлах даже при комнатной температуре. Тончайший слой оксида защищает материал от дальнейшего окисления, вызывает потемнение поверхности и затрудняет пайку. При наличии влаги картина резко меняется.

8.3. Материалы с электрическими функциями

Материалы с электрическими функциями исключительно многообразны по свойствам, среди которых в первую очередь выделяют электропроводность, обусловленную движением электронов. Диапазон изменения электропроводности материалов исключительно велик, так, проводимость серебра превышает проводимость кварца более чем на 20 порядков. Известно, что в металлах проводимость обусловлена движением свободных электронов, число которых соизмеримо с суммарным числом атомов в кристаллической решетке. Идеальная решетка, которую теоретически можно представить при температуре абсолютного нуля, не создает препятствий движению электронов. Такие препятствия возникают в первую очередь благодаря тепловым колебаниям атомов. Известно, что в летнее время потери в линиях электропередачи на 10% превосходят потери зимой из-за увеличения рассеяния электронов благодаря увеличению интенсивности тепловых колебаний атомов, а электропроводность различных сортов меди может отличаться в десятки раз, поскольку различные примеси могут вызывать существенные искажения кристаллической решетки.

Было бы ошибкой думать, что электронная проводимость характерна лишь для металлов. Известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимость приближаются к типичным металлам. Например, керамика на основе частично восстановленного при горячем прессовании диоксида титана, отвечающая составу Ti_4O_7, с успехом используется для изготовления электродов в процессах электрохлорирования, электролитического получения металлов и в топливных элементах. Особенно эффективными керамические электроды оказались при хлорировании огромных объемов морской воды, используемой в системах охлаждения электросиловых станций. В 2000 году Нобелевской премии по химии были удостоены Алан Дж. Хингер, Алан МакДиармид и Хижди Ширакава за открытие и исследование электропроводящих полимеров.

Как известно, кремний - второй по распространенности элемент земной коры после кислорода. Широкое использование кремнийсодержащих минералов объясняет повсеместное использование керамики с момента зарождения цивилизации. Недавно к области применения кремния как наиболее широко используемого полупроводника добавилась электроника.

Наша жизнь никогда не достигла бы столь высокого технологического уровня без полупроводниковой промышленности. Первое полупроводниковое устройство – транзистор – было изобретено в Лаборатории Белла в конце 1940-х годов и вскоре после этого уже широко

использовалось в радиоэлектронике. До сих пор транзисторы являются неотъемлемой составной любого микроэлектронного устройства – CD- и DVD-проигрывателей, мобильных телефонов, транспортных средств. Двухъядерные чипы, разработанные компанией Intel в начале 2006 г. насчитыват более 1,7 миллиардов транзисторов, которые занимают площадь меньше почтовой марки.

Как следует из названия, полупроводники обладают электропроводностью, промежуточной между проводниками, такими, как металлы, и изоляторами, такими, как керамика. Диапазон изменения электропроводности материалов исключительно велик, так, проводимость серебра превышает проводимость кварца более чем на 20 порядков. Известно, что в металлах проводимость обусловлена движением свободных электронов, число которых соизмеримо с суммарным числом атомов в кристаллической решетке.

По уровню электронной проводимости все твердофазные материалы разделяют на три группы – *проводники, полупроводники* и *диэлектрики.* Различия между ними определяются характером химической связи и структурой энергетических зон, возникающих в результате взаимодействия атомов или ионов, составляющих кристаллическую решетку.

Элементы 14 группы – пример, на котором четко прослеживаются наиболее существенные изменения электропроводности ее представителей. В этой группе представлены все типы проводимости от изолятора (углерода) до металлов (олова). Поскольку электронная конфигурация всех этих атомов одинакова (ns^2np^2), изменение электропроводности связано с изменением характера химической связи в кристаллической решетке. Напомним, что атомы C, Si, Ge и Sn в кристаллической решетке со структурой алмаза находятся в тетраэдрическом окружении вследствие sp^3 –гибридизации. Когда индивидуальные *s*- и *p*- орбитали, составляющие гибридные отбитали, становятся менее локализованными (например, у олова), связывающие электроны начинают в меньшей степени принадлежать конкретному атому и становятся более поляризуемыми. Это приводит к делокализованному металлическому связыванию в Sn и Pb по сравнению с сильно локализованными связями в алмазе. В случае кремния и германия, расположенных в середине группы, связь между отдельными атомами слабее, чем между атомами углерода, поэтому при тепловом воздействии возможны разрывы отдельных связей и переход связывающих электронов в проводящее состояние, за счет чего и возникает электропроводность.

Важнейшими для электронной техники классическими диэлектриками, несомненно, являются оксид кремния и (α-Al_2O_3)-оксид алюминия.

На долю этих двух видов приходится свыше 1/3 стоимости всей высокотехнологичной керамики. Основная область применения алюмооксидной керамики – подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собирают микросхемы. В отличие от пластмасс и фарфора, используемых в тех же целях, алюмооксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого

электросопротивления и теплопроводности. Еще более перспективен в этом отношении карбид кремния, который в будущем, возможно, будет конкурировать с оксидом алюминия.

Другая важная область применения алюмооксидной керамики – изготовление подложек для корпусов «чипов» (больших интегральных схем).

Среди диэлектриков со специальными свойствами в первую очередь следует выделить *пьезо-* и *сегнетоэлектрики.* Во многих кристаллах при растяжении и сжатии в определенных направлениях возникает электрическая поляризация. В результате этого на их поверхностях появляются электрические заряды обоих знаков. Это явление, получившее название *прямого пьезоэлектрического эффекта,* было открыто в 1880 г. братьями Пьером и Жаком Кюри. Пьезоэлектрическими свойствами могут обладать только ионные кристаллы. В 18881 г. братьями Кюри был обнаружен *обратный пьезоэлектрический эффект* на кристаллах кварца. Обратный пьезоэлектрический эффект состоит в том, что при внесении пьзоэлектрического кристалла в электрическое поле в кристалле возникают механические напряжения, под действием которых кристалл деформируется.

У некоторых пьезоэлектрических кристаллов решетка положительных ионов в состоянии термодинамического равновесия смещена относительно решетки отрицательных ионов таким образом, что кристаллы оказываются *электрически поляризованными* даже а отсутствие электрического поля. Такакя поляризация называется *спонтанной.* А кристаллы, у которых она наблюдается, - *пироэлектрическими.* Обычно эффект спонтанной поляризации замаскирован свободными поверхностными зврядами, появляющимися в результате оседания ионов из воздуха и их последующего распространения по поверхности кристалла. Однако при нагревании ионные решетки, из которых построен кристалл, смещеются одна относительно другой, вследствие чего на поверхности кристалла появляются заряды противоположных знаков. Возникновение таких зарядов называется *прямым пироэлектрическим эффектом.* Материалы, в которых наблюдается этот эффект, называются *пироэлектриками*.

К наиболее известным пироэлектрикам относится минерал турмалин.

Некоторые диэлектрические кристаллы в определенной области температур, называемой полярной областью, являются пироэлектриками, однако на границах этой температурной области они испытывают фазовые превращения, переходя в новые кристаллические модификации, в которых спонтанная поляризация не наблюдается. Такие диэлектрики называют *сегнетоэлектриками.* Сейчас известны свыше 500 сегнетоэлектриков, из которых около половины синтезированы впервые в нашей стране. Из числа керамических сегнетоэлектриков наиболее известен титанат бария, имеющий структуру перовскита.

Следует отметить, что в поляризованном состоянии любой сегнетоэлектрик обладает пьзоэлектрическими свойствами, но не наоборот. Например, кварц, имеющий низкосимметричную кристаллическую решетку, является типичным пьезоэлектриком и долгое время доминировал в

устройствах, преобразующих механические сигналы в электрические и наоборот. Однако кварц не является сегнетоэлектриком. Титанат же бария – одновременно сегнето – и пьезоэлектрик. Наиболее широко распространена пьезокерамика, получаемая на основе системы $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$.

8.4. Материалы с магнитными функциями

Следует отметить, что на протяжении последних десятилетий был совершен огромный прогресс в создании новых магнитных материалов, мировой рынок магнитных материалов достиг 30 млрд долларов в год. Благодаря новым магнитным материалам плотность магнитной записи последние годы удваивается ежегодно.

Известно, что магнитное поле возбуждается не только электрическими токами, текущими по проводам, но и движениями заряженных частиц внутри самих атомов и молекул. По современным представлениям магнетизм вещества обусловлен тремя причинами:

- орбитальным движением электронов вокруг атомных ядер;
- собственным вращением, или спином электронов вокруг атомных ядер;
- собственным вращением, или спином атомных ядер.

Тяжелые атомные ядра движутся значительно медленнее легких электронов, Поэтому магнитные моменты атомных ядер в тысячи раз меньше орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов. Ядерный магнетизм становится существенным только вблизи абсолютного нуля температур, да и то при условии, что орбитальные и спиновые моменты электронов скомпенсированы.

Все материалы независимо от их агрегатного состояния намагничиваются при попадании в магнитное поле. При этом они сами становятся магнитными и, естественно, взаимодействуют с полем, причем с разной степенью эффективности. По своим магнитным свойствам все материалы можно разделить на *слабомагнитные* и *сильномагнитные*. К слабомагнитным материалам относятся парамагнетики и диамагнетики, к сильномагнитным – ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Если материал выталкивается из магнитного поля, он называется *диамагнитным*, а если вталкивается в него - *парамагнитным*.

Химические соединения, обладающие только спаренными электронами, являются диамагнитными. Ферромагнетизм до определенной степени сходен с парамагнетизмом, поскольку его наличие определяется ориентацией неспаренных электронов. Так же, как и в парамагнетиках, магнитные моменты преимущественно ориентируются параллельно полю, однако в данном случае направленность магнитных моментов в кристалле оказывается взаимосогласованной, причем намагниченность сохраняется и после снятия приложенного поля.

Аналогично сегнетоэлектрикам, для ферромагнетиков характерна петля гистерезиса. В связи с прямой аналогией с сегнетоэлектриками, в

англоязычной литературе такие материалы называют ферроэлектриками. Эти аналогии подкрепляются тем, что выше некоторой температуры, называемой температурой или точкой Кюри (T_c), упорядоченность в ферромагнетиках нарушается, и они становятся парамагнетиками.

Важной характеристикой ионов, определяющих наличие ферромагнитных свойств, являются эффективные числа неспаренных электронов ($n_{эфф}$), приходящиеся на формальную единицу, который для некоторых ферромагнитных соединений приведены в табл.8.10 вместе с температурами Кюри.

Таблица 8.10. Свойства некоторых ферромагнетиков

Материал	$n_{эфф}$	T_c, **К**
Fe	2,22	1043
Co	1,72	1395
Ni	0,61	631
$Fe_{0,8}Co_{0,2}$	2,40	-
Cd	7,1	289
$MgFe_2O_4$	1,1	583
$MnFe_2O_4$	5,0	783
Fe_3O_4	4,2	848
$CoFe_2O_4$	3,3	793
$NiFe_2O_4$	2,3	863
$CuFe_2O_4$	1,3	583

Ферриты это сложные оксиды железа с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами.

Исторически (а на промышленную арену ферриты вышли более полувека назад) ферриты были разработаны как альтернатива металлическим магнитам в связи с необходимостью снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена целесообразна благодаря высокому электрическому сопротивлению многих ферритов и, следовательно, значительному снижению вихревых токов и связанных с ним электромагнитных потерь, поскольку последние обратно пропорциональны электросопротивлению материала.

С химической точки зрения все ферриты являются типичными соединениями переменного состава, который в общем случае можно выразить формулой $A_xB_y\ldots Fe_nO_m$, где A, B… - любые ферритообразующие элементы. По структурному признаку различают:

феррошпинели – ферриты со структурой природного минерала шпинели;

гексаферриты – ферриты со структурой магнетоплюмбита;

феррогранаты – со структрой минерала граната;

ортоферриты – ферриты со структурой перовскита.

8.5. Материалы с оптическими функциями

Кристаллы многих веществ, например, кварца или алмаза бесцветны. В этих кристаллах атомы образуют жесткую прочную сетку, Поскольку энергии видимого света недостаточно для разрывания связей и/или возбуждения электронных переходов в атомах, чистыми кристаллами свет не поглощается, и материал выглядит бесцветным. Однако при внедрении атомов примесей энергии видимого света может оказаться достаточно, тогда часть его поглощается, и материал приобретает окраску (табл.8.10).

Физические процессы, протекающие в материалах при их взаимодействием с электромагнитным излучением в оптическом диапазоне длин волн, весьма разнообразны. Взаимодействие света с твердым телом модно разделить на два типа:

- взаимодействие с сохранением кванта света,
- взаимодействие с превращением энергии кванта света

Таблица 8.11. Примеси в кристаллах самоцветов

Самоцвет	Окраска	Кристаллическая решетка матрицы	Носитель окраски
Рубин	Красный	Оксид алюминия	Cr^{3+}
Сапфир	Голубой	Оксид алюминия	Fe^{2+},Ti^{4+}
Изумруд	Зеленый	Алюмосиликат бериллия	Cr^{3+}
Аквамарин	Сине-зеленый	Алюмосиликат бериллия	Fe^{2+}
Гранат	Красный	Алюмосиликат кальция	Fe^{3+}
Топаз	Желтый	Фторосиликат алюминия	Fe^{3+}
Турмалин	От розового до красного	Боралюмосиликат кальция - лития	Mn^{2+}
Бирюза	Сине-зеленый	Фосфоалюминат меди	Cu^{2+}

К первому типу относятся пропускание, отражение и рассеяние света, вращение плоскости поляризации и т.д. Сохранение энергии кванта света (фотона) означает, что при взаимодействии с твердым телом отсутствует эффект передачи энергии.

Во взаимодействиях второго типа энергии фотона передается твердому телу, в результате чего могут генерироваться различные квазичастицы. Эти взаимодействия условно можно разделить на две группы: неэлектрические и электрические.

Неэлектрические взаимодействия – явления, в которых в результате взаимодействия фотонов с твердым телом рождаются квазичастицы, не имеющие электрического заряда – фононы, экситоны, другие фотоны.

При производстве материалов, применяемых в различных отраслях техники, а также в быту, важнейшими эстетическими свойствами являются белизна и цветность. Так, белизна фарфоровых и фаянсовых изделий и их окрашивание зависят от содержания красящих примесей – оксидов и соединений железа, титана, марганца, хрома др.

Теоретические основы окрашивания хромофорными примесями или специальными красителями как гомогенных (стекло), так и гетерогенных

материалов (керамика) материалов едины. Сущность окрашивания стеклообразных и кристаллических фаз базируется на современном представлении о природе окраски с учётом теории молекулярных орбиталей (МО) и кристаллического поля.

Анализируя оптические свойства материалов целесообразно дать ответ на несколько вопросов.

Почему мел белый? Белый свет рассматривается как смесь света многих разных цветов. При попадании света на непрозрачное вещество вроде мела только часть его отражается, а другая часть поглощается.

Карбонат кальция, из которого и состоит мел, особенно сильно поглощает свет только в области инфракрасных и ультрафиолетовых длин волн, все равно не видимых глазом. Поэтому свет, отраженный от куска мела, имеет практически такое же распределение по длинам волн, как и свет, падающий на мел.

Мел имеет белый цвет потому, что у молекул, из которых он состоит, оказывается, нет таких уровней энергии, куда можно легко перепрыгнуть, поглощая фотоны из видимой части спектра. Благодаря этому и возникает ощущение белизны.

Хотя все металлы обладают блеском, окраску в компактном состоянии имеют только медь и золото. Знакомый красноватый и желтые цвета связаны с заполненной d – зоной, расположенной близко к потолку зоны проводимости. Как известно, высший занятый энергетический уровень, который может занимать электрон при 0 К носит название энергией Ферми. Для меди разница энергии потолка $3d$ – зоны и поверхности Ферми соответствует длине волны около 544 нм. Соответственно, медь поглощает излучение в голубой и зеленой области спектра, а отраженный свет имеет оранжево-красный оттенок. Для золота разница в энергии соответствует длине волны около 400 нм, т.е. поглощается синий цвет, а отражается желтый. Напротив, для серебра эта величина эквивалентна 311 нм, поглощение происходит в УФ-области, а свет видимого диапазона равномерно отражается, что дает белый свет.

Что делает материал прозрачным? Атомы в кристалле располагаются в узлах правильной пространственной решетки и образуют регулярные ряды с одинаковыми интервалами между ними. В результате в кристаллической решетке всегда много путей, по которым луч света может пройти сквозь нее. При определенных обстоятельствах могут стать прозрачными и твердые материалы со случайно расположенными атомами. Такого эффекта для некоторых материалов можно добиться, если их нагреть до высокой температуры, а затем резко охладить, как, например, стекла.

В 1857 году Майкл Фарадей опубликовал статью, в которой он предпринял попытку объяснить, как металлические включения в витражном стекле влияют на его цвет, но первым объяснение зависимости цвета стекла от вещества металлических включений и их размера смог дать Густав Ми в "Анналах Физики" в 1908 году.

Поглощение в видимой части спектра воспринимается как цвет стекла. Существует несколько причин появления окраски стекол. Большинство промышленных окрашенных стекол содержит ионы переходных *3d*-металлов или ионы редкоземельных *4f* –элементов (лантанидов), при этом окрашивание возникает в результате эффекта поля лигандов. К другим источникам окраски относятся образование коллоидных частиц атомами металла или полупроводника, оптические дефекты, вызванные солнечным светом или излучением высокой энергии, и полосы поглощения с переносом заряда в видимой части спектра..

Окрашивание ионами 3d-металлов происходит благодаря переходам *d*-электронов между обычно вырожденными энергетическими уровнями. Энергетические уровни *3d*-электронов свободных ионов равны. Однако когда катион переходного металла окружен несколькими анионами, называемыми лигандами (что именно и происходит в кристалле или стекле), то взаимодействие электрических полей приводит к небольшому расщеплению энергетических уровней. Величина расщепления зависит от силы поля и числа соседних анионов, а также от их расположения. Поскольку для ионов переходных *3d*-металлов разница в энергии между уровнями, возникающая из-за эффекта поля лигандов, обычно составляет 1 – 3 эВ, поглощение фотонов при электронном переходе между расщепленными *3d*-уровнями приводит к появлению окраски.

Изменение природы анионов меняет силу поля лигандов и смещает полосы поглощения. Сила поля лигандов для наиболее распространенных анионов уменьшается в ряду $O^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Во многих оксидных стеклах ионы переходных металлов предпочитают ассоциироваться с ионами галогенов, а не с ионами кислорода. Например, замена небольшого количества Na_2O на NaCl в натриевоборатных стеклах, содержащих оксид кобальта, приводит к изменению окраски от темной сине-фиолетовой до светлой сине-желтой, что вызвано небольшим смещением полосы поглощения в стороны более длинных волн. Добавка небольшого количества NaBr окрашивает стекло в зеленый цвет, а NaI – в красно-коричневый.

Кроме того, цвет стекла зависит от концентрации окрашивающего катиона, природы сеткообразователя, природы и концентрации модификаторов.

Стеклянная тара часто имеет коричневый цвет, который в обиходе называется "коричневой пивной бутылкой". Такой специфический цвет обязан одновременному присутствию в стекле железа и серы.

Окрашивание металлами в коллоидном состоянии. Красный цвет стекла, известный как *золотой рубин*, обязан присутствию золота в коллоидном состоянии. Окраска стекла вызывается не рассеянием света, а его поглощением частицами металла, интенсивная полоса поглощения располагается около 530 нм. Было установлено, что свободные электроны частиц металла существуют в виде связанной плазмы, поэтому данную полосу можно рассматривать как полосу *плазменного резонанса*.

Аналогичный механизм был использован для объяснения поглощения света стеклом, содержащим серебро, на длине волны 410 нм.

Известно, что в четвертом веке нашей эры римские сталевары делали стекло, содержащие наночастицы различных металлов. Примером такого изделия является чаша Ликурга, сделанная из стекла, содержащего наночастицы серебра и золота. Цвет чаши меняется с зеленого на темно-красный при помещении в нее источника света.

Пекарям и кондитерам хорошо известен продукт под названием меренга. Это взбитый с сахаром и запеченный яичный белок. Если взять меренгу в руки, то пальцы ощущают тепло. Это происходит потому, что миллионы микроскопических пузырьков внутри меренги удерживают в ней воздух, что делает меренгу прекрасным теплоизолятором. По этому же принципу сконструированы аэрогели пеностекла. Как известно, яичный белок бесцветен, меренга же приобретает белый цвет благодаря разделению взбитого белка на пузырьки диаметром в микрометр. В таких тонких структурах цвет расщепляется на все цвета радуги, но в конечном итоге дает белый цвет. Нанометровые поры уже не преломляют свет. Пеностекло с нанометровыми порами практически такое же светлое и прозрачное, как и обычное оконное стекло. Если использовать такую пену при двойном остеклении, то получится оконное стекло с высокими теплоизоляционными свойствами.

Среди разнообразных материалов с оптическими функциями в последнее время наибольший интерес привлекают светоизлучающие материалы и материалы для фотоники. Первые из них основаны на использовании явления люминесценции, т.е. излучения света веществом после поглощения энергии. В зависимости от источника возбуждения различают фото-, пиро-, электро- и хемилюминисценцию. Эволюция источников света от угольной дуги Яблокова к вольфрамовой нити накаливания Эдисона привела на сегодняшний день к созданию натриевых ламп и светоизлучающих диодов.

Прозрачную алюмооксидную керамику получают из специального высокодисперсного сырья, используя приемы горячего прессования..

Для применения в различных областях техники перспективной оказалась керамика на основе оксида иттрия, высокопрозрачная в видимой и инфракрасной области спектра. Поскольку материалы на основе прозрачного оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов (тербия, неодима, самария), по интенсивности и полноте поглощения приближаются к соответствующим монокристаллам, появилась возможность использовать их для создания оптических квантовых генераторов.

Прозрачная керамика на основе оксида бериллия, прозрачная в диапазоне УФ волн, широко применяется в качестве оболочек клистронов, т.е. ламп, генерирующих энергию сверхвысокой частоты.

Проблема создания новых светоизлучающих материалов является весьма актуальной хотя бы потому, что пока свыше 20% всей производимой в мире электроэнергии тратится на искусственное освещение. В этой связи огромный интерес представляют светоизлучающие диоды (СИД), с которыми

связывают следующую революцию в технологии света благодаря существенному увеличению яркости, светоотдачи и широкому выбору цвета, возможному при использовании широкозонных полупроводников типа ALGaAs (красный цвет), AlGaInP (красный, оранжевый и желтый цвета со светоотдачей 55%), InGaN (голубой, зеленый, и янтарный цвета). Сочетание дополняющих друг друга материалов позволяет создать мощный источник белого цвета.

Светоизлучающие диоды имеют несомненные преимущества, том числе низкие энергетические потери и высокую эффективность светоотдачи (свыше 50%). Буди относительно дорогими, они не подвержены эффекту старения и, как следствие, продолжительность их жизни почти на 2 порядка (10^5) превышает обычные лампы накаливания.

Развитие фотоники как альтернативы электронике требует создания новых поколений материалов. В отличие от электроники. В которой генерация, передача, прием и обработка сигналов осуществляется электронами, в фотонике те же операции осуществляются фотонами. Иначе говоря, нужны материалы, позволяющие манипулировать с фотонами, как это сейчас делают с электронами. Первые достижения в области фотоники связаны с созданием оптоволокна из диоксида кремния.

Проблемы генерации фотонов с длиной волны более 1000 нм (в идеале – 1550 нм) решается благодаря использованию полупроводниковых лазеров на основе **GaAs**, **Ga – Al – As** или **In – Ga – As – P.** Для создания полностью оптических систем необходимо сконструировать оптический аналог полупроводниковых материалов, самой характерной особенностью которых является наличие полосы запрещенных для электронов энергий. Таким аналогом служат *фотонные кристаллы,* которые характеризуются периодическим изменением коэффициента преломления.

8.6. Материалы с биологическими функциями

Увеличение продолжительности и качества жизни, которые могут и должны стать основной чертой III тысячелетия, требует решения многих медико-материаловедческих проблем, в частности создания материалов для искусственных органов и тканей. В настоящее время рынок материалов с биологическими функциями сравнительно скромен (около 1 млрд. долларов в год), но прогнозируемый прогноз роста составляет 20% в год. Первые образцы протезо-имплантантов были созданы из стали, а потом из сплавов на основе титана, хрома и кобальта. Но они имеют серьезные недостатки, из которых самые очевидные – коррозия и бионесовместимость, но не только они. Из-за того, что металл воспринимает основную нагрузку костная ткань не испытывает необходимого для ее роста напряжения и начинает «разлагаться», а протез расшатывается.

Областью, в которой новый облик функциональных материалов наблюдается наиболее ярко, является медицина. В биомедицине «минимальная заметность» материалов в течение долгого времени считалась

эквивалентной инертности: если материал, контактирующий с кровотоком, не вызывает аллергических, токсических или воспалительных реакций, он считался подходящим. Но для организма полная пассивность не то же самое, что незаметность. Инертный материал обычно воспринимается организмом как рана, что запускает процесс образования рубцовой ткани на поверхности раздела. Чтобы действительно походить на биологический материал, имплантант должен быть активным, способным к определенному взаимодействию с окружающими клетками.

Металлические костные протезы редко служат более 20 лет, поэтому на смену им приходят биоактивные имплантанты из керамики или стеклокерамики сложно состава Na_2O – CaO – P_2O_5 – SiO_2, близкого к составу костной ткани, способные сравнительно быстро срастаться.

Биокерамикой называют синтетические материалы, которые либо используются для замены отдельных частей живых организмов, либо предназначены для функционирования в тесном контакте с тканями живых организмов. В организмах млекопитающих ортофосфаты кальция являются основными неорганическими компонентами как нормальных (кости, зубы), так и патологических (почечные камни, атеросклеротические отложения) твёрдых тканей. Все твёрдые ткани человеческого тела состоят из ортофосфатов кальция в виде мелкокристаллического, нестехиометрического, Na-, Mg- и карбонатсодержащего гидроксиапатита. Образование слоя мелко кристаллического биоактивного апатита на поверхности имплантанта – необходимое условие срастания имплантанта и кости. Однако нужно помнить, что костная ткань – это не чистый апатит, а керамико-органический композит (апатит + белок калаген) со сложной структурной организацией.

Использование ортофосфатов кальция в качестве биокерамики основано на их химическом сходстве с неорганической составляющей костей и зубов. Пористая поверхность биокерамики обеспечивает большую поверхность соприкосновения между биоматериалом и растущей костью, поэтому биокерамику стараются делать макропористой (размер пор более 100 мкм) путём добавления порообразователей. Кроме макропор, в любой керамике имеются и микропоры (размер пор менее 10 мкм), которые образуются при спекании порошков.

Биокерамика на основе ортофосфатов кальция уже прошла клиническую апробацию во многих областях стоматологии и ортопедии.

Следует отметить, что биокерамика и биостекла далеко не исчерпывают проблему биоподобных материалов. Она, несомненно, шире и включает, в частности, процессы биополимеризации, биомимикрии и создания бионаноматериалов.

Процессы биоминерализации позволяют при умеренных температурах получать различные неорганические материалы с однородным размеров кристаллитов определенного состава и структуры. Классическим примером могут служить магнитные бактерии, благодаря которым формируются ориентированные цепочки одноименных кристаллов магнетита.

Примечательной особенностью биомимикрии является предпочтительная кристаллографическая (рис.8.5) ориентация неорганического материала относительно органической матрицы.
Последующее упорядочение таких организованных неоргано-органических композитов нередко приводит к формированию иерархических структур. Раковины моллюсков – классический пример таких структур. Перламутр моллюсков состоит из бесчисленных крошечных кристаллов карбоната кальция. Эти кристаллы удерживаются вместе с помощью спиралевидных высокоэластичных белков. Трещины, появляющиеся снаружи, не могут распространиться в раковину из-за наноструктурированных кристаллов. Раковины являются природной демонстрацией того, что структуры, сформированные из наночастиц, могут быть намного прочнее материала, однородного в объеме. Так, присутствие 3% белка достаточно для того, чтобы раковина морского ушка стала в 3000 раз тверже кристалла кальцита.

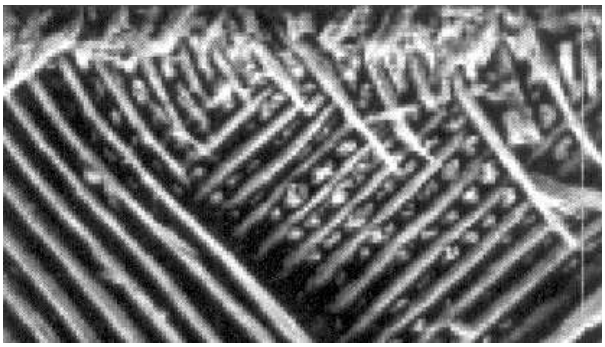


Рис. 8.5. Трехмерная биоминеральная структура в зубной эмали

Как видно из этого примера, природные материалы продолжают быть предметом зависти материаловедов. Изучение биологических материалов привело к пониманию того, что в то время как оптимизация отдельного параметра материала обычно включает точную регулировку особого признака структуры, комбинация нескольких желательных свойств обычно является предметом контроля структуры и организации в различных размерных масштабах. Другими словами, природные материалы являются иерархическими структурами.

8.7. Оценка материалов для их эффективного использования

В распоряжении инженера имеются металлы, керамики, полимеры и композиты, представляющие собой комбинацию первых трех материалов. Каждому классу материалов присущи свои достоинства и недостатки, которые должны быть приняты во внимание. При температурах, близких к комнатной металлы имеют хорошо определенный, почти постоянный модуль упругости и предел текучести (в отличие от полимеров). Большинство металлических сплавов весьма пластичны и их удлинение, как правило, превышает 20%. Некоторые высокопрочные сплавы (например, пружинная

сталь) и материалы, изготовленные методом порошковой металлургии, намного менее пластичны и их деформация не превышает 2%. Но даже этого достаточно, чтобы материал начал течь и разрушение имело пластичный характер. Однако из-за своей пластичности для металлов характерна усталость под действием циклических нагрузок. Для керамических материалов, наоборот, характерно хрупкое разрушение.

Материалы обычно используют в определенных интервалах температур.

Интервал от криогенных температур (-273°С) до приблизительно комнатных условий связан с использованием жидкого водорода, кислорода или азота. В интервалах от комнатной температуры до +150° эксплуатируются бытовые приборы, строительные материалы, летательные аппараты. Интервал 150 - 400°С характерен для автомобильных двигателей, оборудования пищевой и обрабатывающей промышленности. Еще выше располагается интервал эксплуатации паровых турбин и паронагревателей (400 - 650°С), газовых турбин и химических реакторов (650 - 1000°). В особых случаях (ракетные сопла) температура еще выше (вплоть до 2800°).

В табл. 8.12 приведены сопоставительные характеристики суперсплавов на основе никеля и перспективных керамических материалов.

Таблица 8.12. Термостойкие материалы и их характеристики

Материал	Плотность, кг/дм^3	Температура плавления или размягчения, К	Модуль упругости, ГПа	Теплопровод-ность при 1000 К, Вт/мК
Сплавы никеля	8,0	1600	200	12
Al_2O_3	4,0	2320	360	7
Si_3N_4	3,1	2173	310	16
SiC	3,2	3000	420	60
Стеклокерамика	2,7	1700	120	3

При температурах свыше 1000°С единственными возможными материалами являются термостойкие металлы и керамики. Конечно, термостойкие материалы превосходно функционируют и при более низких температурах, однако их дороговизна исключает такое применение.

Оксид алюминия является первым керамическим материалом, из которого начали делать сложные формы. Его недостатком является сочетание высокого коэффициента теплового расширения, сравнительно низкая теплопроводность, из-за чего этот материал имеет низкую стойкость к резкому изменению температуры («тепловому удару»).

Стеклокераимку широко используют для производства жаропрочной посуды и теплообменников небольших двигателей. Низкий коэффициент теплового расширения обеспечивает хорошую стойкость к тепловому удару, но область ее применения ограничивает невысокая термостойкость (при 1200 К стеклообразная фаза размягчается).

Карбид кремния, нитрид кремния и сиалоны представляются наиболее перспективными термостойкими конструкционными материалами. Вплоть до

11600 К они имеют исключительно высокую стойкость к ползучести, а благодаря низкому коэффициенту теплового расширения и высокой теплопроводности (выше, чем у суперсплавов на основе никеля!) они хорошо выдерживают тепловой удар несмотря на свою хрупкость.

Большинство полимеров используется при температуре, близкой к T_G , когда они не являются ни упругими твердыми веществами, ни вязкими жидкостями. Они ведут себя как вязкоупругие твердые вещества. Скорость ползучести полимеров можно понизить путем наполнения их частицами стекла или оксида кремния. При этом величина снижения будет пропорциональна количеству наполнителя. Тефлоновые покрытия кастрюль и полипропиленовые детали автомобилей упрочняют именно таким способом. В каждом случае надо иметь в виду допустимые для каждого материала температуры (табл.8.13)

Таблица 8.13. Интервалы допустимых температур и соответствующие конструкционные материалы

Интервал температур, °С	Материалы	Области применения
Криогенные -273 до -20	Медные сплавы Аустенитные стали Алюминиевые сплавы	Сверхпроводимость Корпуса ракет Оборудование для жидкого O_2 и N_2
-20 до 150	Большинство полимеров Магниевые сплавы Алюминиевые сплавы	Гражданское строительство Домашняя техника Автомобилестроение Авиакосмическая промышленность Пищевая промышленность
150 до 400	Армированные пластики Медные сплавы Никель, никель-серебро	Автомобилестроение Теплообменники Паровые турбины
400 до 575	Низколегированные ферритные стали	Паронагреватели Теплообменники
575 до 650	Титановые сплавы Ферритные нержавеющие стали	Газовые турбины
650 до 1000	Аустенитовые нержавеющие стали Нихромы Суперсплавы на основе кобальта	Химические реакторы Атомная промышленность Специальные печи Химическая промышленность
Свыше 1000	Тугоплавкие металлы **Mo, W, Ta.** Сплавы **Nb, Mo, W, Ta** Керамические материалы Al_2O_3, MgO, Si_3N_4, SiC и т.д.	Лазеры Космическая промышленность

Механизмы потери несущей способности конструкционных материалов весьма разнообразны. Работоспособность материалов может лимитироваться предельно допустимой деформацией, разрушением вследствие инициации пластического течения, пластическим разрушением, хрупким разрушением, ползучестью, агрессивным воздействием окружающей среды и износом.

Критический механизм потери несущей способности зависит от свойств материала, которые различны для металлов, керамики, полимеров и композитов. Поскольку керамические материалы весьма хрупкие, они очень чувствительны к концентрации напряжения вблизи отверстий или трещин, а также к контактным напряжениям (например, в точках зажима или приложения нагрузки). Если металлический штифт, служащий для соединения двух металлических деталей, плохо подогнан, металл подвергнется пластической деформации, и штифт займет положенное место. Но если штифт и детали изготовлены из хрупкого материала, локальные напряжения в точке контакта приведут к образованию трещин, которые начнут расти и приведут к разрушению.

Все это необходимо учитывать при выборе материала, каждый из которых имеет характерные свойства (табл. 8.14).

Таблица 8.14. Характерные свойства различных материалов

Материал	Характерные свойства
Металлы Высокие E и K_c Низкий $\sigma_т$	Жесткость ($E \approx 100$ ГПа) Пластичность ($\varepsilon_f \approx 20\%$) – формуемость Пластичность (K_c более 50 МН/м$^{3/2}$) Высокая температура плавления ($T_M \approx 1000$°С)
Керамические материалы Высокие E, $\sigma_т$	Жесткость ($E \approx 200$ГПа), но хрупкость ($K_c \approx 2$ МН/м$^{3/2}$) Очень высокий предел текучести, твердость ($\sigma_т$ более 3 ГПа) Высокая температура плавления ($T_M \approx 2000$°С) Коррозионная стойкость Умеренная плотность
Полимеры Достаточные $\sigma_т$ и K_c Низкий E	Пластичные и формуемые Коррозионная стойкость Низкая плотность Низкая температура стеклования ($T_G \approx 100$°С) Жесткость (E более 50 ГПа) Прочность ($\sigma_т \approx 200$ МПа)
Композиты Высокие E, $\sigma_т$, K_c Высокая стоимость	Вязкость разрушения (K_c более 20 МН/м$^{3/2}$) Усталостная стойкость Коррозионная стойкость Низкая плотность

Хорошо известно, что существует много видов керамики. Например, оксид алюминия может иметь различную плотность, а карбид кремния – много степеней качества, различными изготовителями производятся сотни разновидностей строительной керамики. Принципиально важным является то, что на не зависящие от структуры свойства (плотность, температура плавления) качество материала влияет незначительно. И их значения различаются не более чем на 10 %. Однако структурно-зависимые свойства (вязкость разрушения, прочность при изгибе и некоторые тепловые свойства, включая коэффициент теплового расширения) могут колебаться в значительно более широких пределах. Поэтому для выяснения этих характеристик часто необходимо производить собственные испытания.

Глава 9.
Физика и химия наноструктур: почему они иные?

В разгар случайностей с разбегу!
В живую боль, в живую негу,
В вихрь огорчений и забав!
Пусть чередуются весь век
Счастливый рок и рок несчастный.
В неутомимости всечасной
Себя находит человек.

Иоганн Вольфганг Гете.
«Фауст»

Производство частиц нанометрового масштаба вызывает большой интерес. Материя, дискретизированная в таком масштабе величины, может вести себя совершенно иначе, чем материал в виде массива. Например, поликристаллические металлы становятся тверже при уменьшении размеров отдельныхткристаллических зерен, это явление известно как эффект Холла-Петча. При этом наномасштабный размер зерен в керамике может вызвать противоположный эффект увеличения пластичности, приводя даже к «суперпластичной» деформации, когда керамика деформируется как пластмасса. Ультркамелкие частицы металлов могут служить высокоактивными катализаторами, и есть некоторые указания на то, что если число атомов в каждой частице меньше 100, избирательность катализатора становится высокозависимой от размера частицы, что позволяет поучать катализаторы, действующие под контролем размера частиц.

Значительные эффекты ожидаются в использовании наночастиц при их взаимодействии со светом. Полупроводники будут абсорбировать свет при длинах волн, соответствующих их энергетической щели. Они могут испускать свет той же длины волны при введении в материал носителей отрицательных и положительных зарядов. Так светоиспускающие полупроводники могут быть посредниками между светом и электричеством и, таким образом, служить материалом для оптоэлектронных технологий, которые передают и обрабатывают информацию с использованием комбинации электричества и фотонов.

Хотя в последнее время вокруг наноматериалов наблюдается большой ажиотаж, использование наноразмерных материалов, по сути, не является чем-то принципиально новым. Еже древние цивилизации применяли их достаточно широко. Например, майя использовали глинистый минерал палыгорскит – $(Mg\ ,\ Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4H_2O$, структура которого содержит наноразмерные каналы, наполненные водой. Профессор РХТУ им. Д.И.Менделеева Беляков А.В. отмечает, что постепенный переход на наноуровень начался в технологии керамики еще в семидесятые годы прошлого века, когда стали все шире применять химические методы для

получения высокодисперсных порошков. Частицы глинистых минералов представляют собой характерные нанообъекты.

Ожидается, что основной движущей силой научно-технического развития к середине XXI века станут нанотехнологии. Термин «нанотехнологии» был введен японским ученым Н. Танигучи в в 1974 г. на Международной конференции по прецезионной инженерии. Его определение звучало следующим образом: «производственная технология для получение сверхвысокой точности и сверхмалых размеров – порядка 1 нм». В последующем было предложено немало определений, из которых наиболее точное, по нашему мнению, принадлежит Национальному аэрокосмическому агентству США: *«Создание функциональных материалов, устройств и систем посредством обработки вещества на наноразмерном уровне (1 – 100 нм) и* ***использование новых явлений*** *(физических, химических и биологических) на этом размерном уровне».*

Сущность нанотехнологий состоит в их способности работать на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях. Цель таких технологий – создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов и их структуры. С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных квантовых эффектов. Для таких состояний принципиальным является тот факт, что состояние системы достаточно адекватно может быть описано только на основании законов квантовой физики. В технологическом смысле появление размерных эффектов можно понимать как комплекс явлений, обусловленных изменением свойств вещества вследствие совпадения размера микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей данное явление.

В любой технологии необходимо пользоваться однозначной терминологией, однако в нанотехнологии в виду ее новизны строгие соотношения на данный момент отсутствуют. Мы считаем целесообразным использовать терминологию, установленную профессором Мичиганского университета Фахльманом.

Термин «наночастица» применяется для обозначения всех нульмерных строительных блоков (независимо от формы и размера, если он укладывается в нанодиапазон), а также тех нанообъектов, которые аморфны и обладают неправильной формой. Под наночастицами, строго говоря, подразумеваются аморфные или не полностью кристаллические нульмерные нанообъекты размером более 10 нм с достаточно большой (более 15%) дисперсией по размерам. Для объектов с меньшим размером и меньшей дисперсией больше подходит термин «нанокластер». Как известно, в химии термин «*кластер»* употребляют для обозначения близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые понятие «кластер» было введено в 1964 году, когда профессор Ф.Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь. Как

правило, в таких соединениях атомы металлов (M) связаны с *лигандами* (L), оказывающими стабилизирующее действие и окружающими металлическое ядро кластера наподобие оболочки. Такие кластеры обычно называют молекулярными кластерами металлов, причем ядро может насчитывать от единицы до нескольких тысяч атомов.

Кластеры, не требующие стабилизации лигандами (безлигандные или свободные кластеры), как правило, стабильны только в вакууме, но иногда встречаются и в свободном виде – так, например, в природе обнаружены метастабильные кластеры золота. В обычных условиях безлигандные кластеры диаметром менее 3 нм неустойчивы. Для повышения стабильности их поверхность покрывают полимерами или вводят в инертную матрицу (так называемая матричная изоляция). К безлигандным кластерам относят и фуллерены.

В зависимости от точки зрения конкретной области науки, наноструктуры можно рассматривать как малые, привычные по размерам или огромные. Для химиков наноструктуры – это молекулярные ансамбли атомов числом от 10^3 до 10^9 и молекулярной массой от 10^3 до 10^{10} атомных единиц массы. Таким образом, это химически большие надмолекулы. Для молекулярных биологов наноструктуры имеют размеры знакомых объектов – от белков до вирусов и клеточных органелл. Однако для специалистов по материаловедению наноструктуры соответствуют современному пределу микроконструирования и, следовательно, являются очень малыми.

Наноструктуры – это сложные системы, очевидно, относящиеся к области на грани физики твердого тела, супрамолекулярной химии и молекулярной биологией.

Поскольку мы живем в *макромире*, материалы следующего поколения будут иметь те же размеры, что и в нынешних продуктах потребления, но характеристики их должны быть существенно иными. Это приведет к потребности в материалах, построенных «снизу вверх» на основе наноразмерных блоков. Однако собирать такие материалы из наноблоков исключительно сложно. Ричард Смолли, получивший Нобелевскую премию по химии за открытие фуллеренов (1996), доказывает, что для последовательного манипулирования отдельными атомами с помощью наноразмерных атомных инструментов надо учесть серьезные ограничения.

Он называет эти ограничения *проблемой толстых и липких пальцев*: "пальцы-манипуляторы" наноробота не только слишком большие ("толстые"), но и слишком липкие, так как их атомы будут прилипать к тому атому, который надо перенести. Образ пальцев у Смолли подчеркивает тот факт, что в нанометровой области нет никаких эквивалентов традиционной технологии. В живых системах эволюция создала пример биохимических наномашин, и нет причин утверждать, что не может быть других машин, построенных на иных материальных основах.

Но технологическая стратегия будет следовать не устаревшей механической идее захвата и переноса атомов с помощью наноразмерных пинцетов, а естественной идее *самоорганизации*. *Нам следует искать не*

сборщиков, а самосборщиков. Основанный на теории сложных систем подход позволяет наделять материалы свойствами, все более и более близкими к свойствам живых организмов. Саморегуляция и самоадаптация к изменениям окружающей среды – хорошо известные возможности живых систем. Их можно рассматривать как особые формы самоорганизующихся открытых систем в меняющейся окружающей среде. По этому примеру, современные исследователи создают сложные материалы, способные ощущать свое собственное состояние, состояние своего окружения и реагировать на них. Поразительные примеры – материалы для мостов, которые способны определять уровень и противодействовать коррозии прежде, чем прогнутся опоры, строения, которые скрепляют себя сами, противодействуя сейсмическим волнам, или обшивка самолетов, способная спонтанно противостоять опасной усталости материала.

9.1. Нульмерные наноматериалы

Открытие в конце XX века нового класса замкнутых поверхностных структур углерода, сфероидальная или цилиндрическая поверхность которых выполнена шестиугольниками и пятиугольниками с атомами углерода в вершинах, положило начало целому направлению исследований. Интерес к исследованиям подобных структур обусловлен, с одной стороны, их уникальными физико-химическими свойствами, а с другой стороны, значительным потенциалом прикладного использования. Наиболее интересными разновидностями этих новых структур являются фуллерены и нанотрубки. Так, поверхность фуллеренов, имеющая замкнутую сферическую или сфероидальную форму, содержит не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллерена, но также 12 регулярным образом расположенных правильных пятиугольников (рис.1.7).

Впервые возможность существования высокосимметричной молекулы углерода, напоминающей футбольный мяч, была предсказана японскими учеными Е. Осава и З. Иошида в 1970 г. Несколько позже российские ученые Д. А. Бочвар и Е. А. Гальперин сделали первые теоретические квантово-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность. Спустя 15 лет в 1985 г., английскому ученому Г. Крото, работавшему тогда в лаборатории Р.Смолли в университете им. Райса (Техас, США), в соавторстве с другими учеными удалось синтезировать соединение C_{60}, названное фуллереном (рис.9.1).

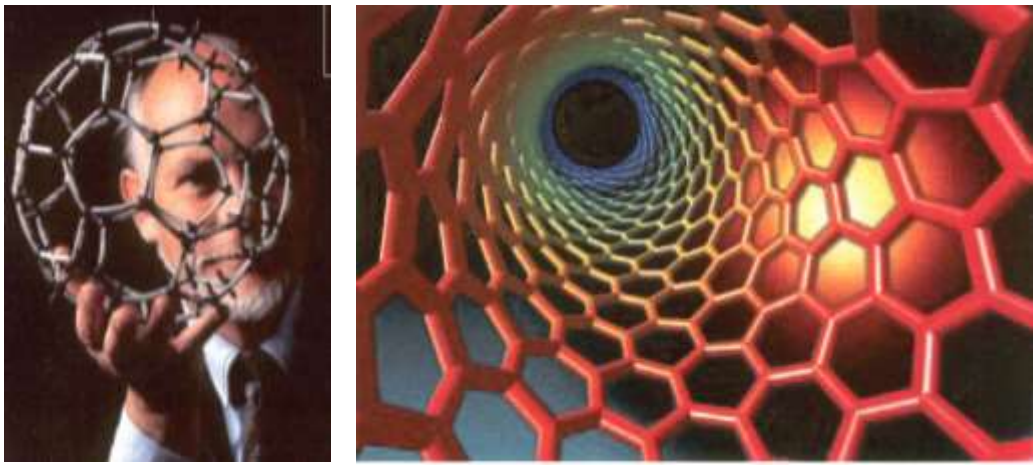


Рис.9.1. Нобелевкий лауреат Ричард Смолли (слева). Справа: в атмосфере старой звезды Бетельгейзе обнаружены фуллерены – результат самосборки атомов углерода

Углеродный пар при температуре свыше 1000К в отличие от других элементов состоит из кластерных структур, причем кластеры от C_2 до C_{10} имеют форму линейных цепочек. C_{15} – C_{40} – кольца, C_{28} и более – фуллерены. Если создать из атомов углерода пар и дать ему медленно конденсироваться, поддерживая при этом температуру столь высокой, чтобы растущие промежуточные частицы могли делать все, что природа заложила в них, то один из эффективных путей конденсации приведет к образованию сфероидальных фуллеренов.

Для получения необходимой структуры твердая графитовая мишень подвергалась воздействию мощного лазерного излучения. В результате происходило образование хаотической плазмы, имеющей температуру 5000 - 10000°С. В этих условиях и синтезировались молекулы C_{60}, которые идентифицировались методом масс-спектрометрии.

Одна из причин, вследствие которой так долго не удавалось получить фуллерены, состоит в том, что ковалентная связь между атомами углерода очень прочна. Чтобы ее разорвать, необходима температура выше 4000°С. Здесь уместно будет отметить, что процесс образования молекул фуллерена являет собой прекрасный пример организации упорядоченных структур из хаоса – одной из интереснейших областей естествознания. Свое название фуллерен (точнее бакминстерфуллерен) молекула C_{60} получила в честь архитектора Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 г. в виде сочлененных пятиугольников и шестиугольников. Отметим, что подобная форма встречается еще у Архимеда, интересно, что сохранился рисунок деревянной модели такой формы, выполненный Леонардо да Винчи.

Еще один класс поверхностных углеродных наноструктур включает в себя углеродные нанотрубки, открытые Иджимой в 1991 г. и представляющие собой протяженные объекты в виде полого цилиндра диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одной десятой до нескольких десятков нанометров. Такие трубки составлены из одного или нескольких

свернутых в цилиндр гексагональных графитовых слоев и заканчиваются обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

Однослойную нанотрубку можно представить как свернутую одиночную плоскость графита. Такую плоскость графита принято называть графеном.

Добавление углеродных нанотрубок, как и других углеродных наноструктур, может привести к изменению механических свойств как полимерных композитов, так и конструкционных материалов на металлической основе. Экспериментально установлено образование сверхтвердой фазы в результате статического воздействия давлением 3 – 5 ГПА на мелкодисперсные смеси металлов с кристаллами фуллеренов. Такие частицы имеют твердость порядка 40 ГПа и обладают необычайно упругими свойствами. Эти особенности положили начало разработке нового класса композитных материалов на металлической основе, объемно армированных частицами алмазоподобного углерода. Такие композитные материалы сочетают характерные свойства металлической матрицы с уникальной износостойкостью алмазоподобного углерода.

Подтверждением богатых возможностей использования углеродных нанотрубок может служить открытие, сделанное в 2006 г. в Германии. Согласно результатам исследований, образцы *дамасской стали*, взятые с музейного экземпляра изготовленной в XVI веке сабли, содержат углеродные нанотрубки. Такое наблюдение стало возможным, после того как небольшой образец металла был растворен в соляной кислоте. Материал, оставшийся нерастворенным, содержал многослойные углеродные нанотрубки диаметром до 5 нм с характерными расстояниями между слоями, близким к 0,34 нм. Внутренняя полость большинства заполнена цементитом (карбидом железа Fe_3C), который обладает повышенной твердостью и хрупкостью.

Графен впервые экспериментально получен и описан в 2004 году группой российских и британских ученых (9.2).

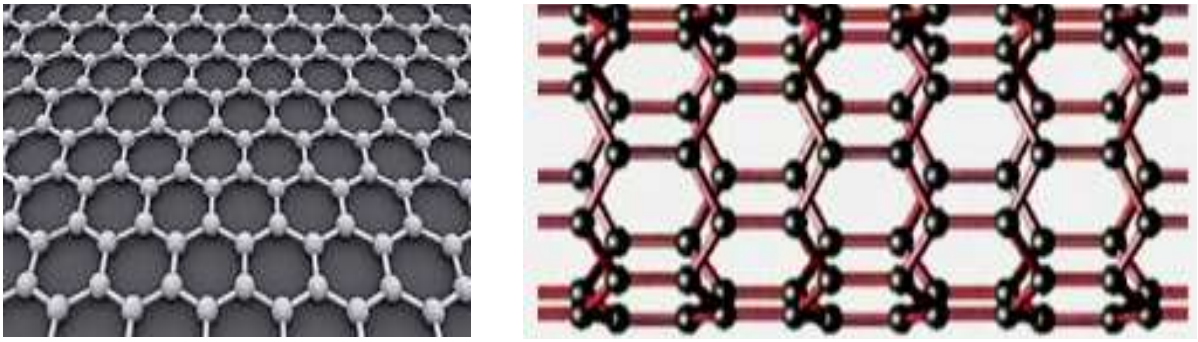


Рис.9.2. Структура графена (слева), свернутый лист графена образует нанотрубку (справа)

За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» российским физикам А.К.Гейму и К.С. Новоселову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год. В последние году проводятся интенсивные исследования по использованию нанотрубок (рис.9.3) для улучшения

прочностных характеристик конструкционных материалов, в том числе гипса, бетона и керамики.

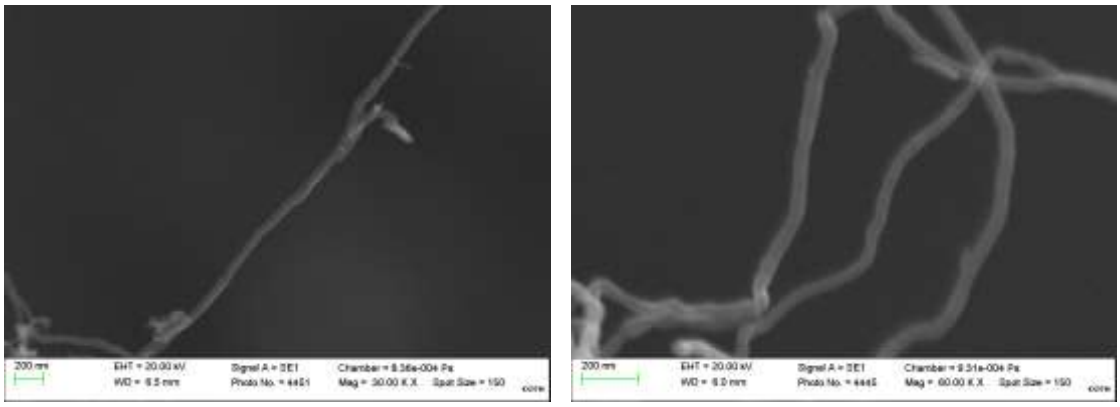


Рис.9.3. РЭМ изображения углеродных нанотрубок

По аналогии с объемными материалами, агломерат некристаллических наноразмерных субъединиц следует называть *нанопорошком.*

Важно отметить отличие между наночастицами (нанокластерами) и традиционными *коллоидами,* которые получили свое название еще в 1860 г. Этот термин широко распространен и применяется к суспензиям жидких и твердых тел, примерами которых может служить молоко, краски, дым, туман и т.п. Хотя в обоих случаях размеры частиц оказываются в нанодиапазоне, основная разница между нано- и коллоидными частицами состоит в том, что размер и состав наночастиц и нанокластеров, в отличие от коллоидов, можно контролировать (табл.9.1).

Таблица 9.1. Сравнение нульмерных наноструктур и традиционных коллоидных систем

Наночастицы, нанокластеры	Коллоиды
Размер 1 – 100 нм	Размер обычно превышает 10 нм
Гомогенный химический состав	Состав, как правило, определен нечетко
Дисперсия распределения по размерам не более 15 %	Дисперсия более 15 %
Воспроизводимый синтез (контроль размера, формы, состава)	Низкая воспроизводимость, особенно в части формы и размера частиц
Воспроизводимые физические свойства и каталическая активность	Свойства практически невоспроизводимы
Растворимы в полярных (или неполярных) растворителях (в зависимости от типа стабилизатора)	Как правило, растворимы только в полярных растворителях
Наружные поверхности не содержат сорбированных молекул	Содержат поверхностные активные группы

Как уже отмечалось выше, для стабилизации нанопорошков металлов необходимо добавлять специальные агенты, чтобы предотвратить их слипание. Это справедливо и для коллоидов, при создании которых часто используются полидисперсные органические полимеры и ионы, способные

сорбироваться на поверхности коллоидов. Такое разнообразие оболочек приводит к большому разнообразию и в морфологии и в свойствах коллоидов. По аналогии с объемными материалами, любой кристаллический наноматериал следует считать нанокристаллическим.

9.2. Конструирование наноструктур

Когда моллюск стремится прикрепиться к скале, он открывает раковину и ставит ножку на камень, придает ей форму присоски и через тончайшие трубочки выстреливает потоки клейких капель. Так мгновенно создается пенная подушка, к которой моллюск прикрепляется и может выдерживать напор волн. Перламутр моллюсков состоит из бесчисленных крошечных кристаллов карбоната кальция. Эти кристаллы удерживаются вместе с помощью спиралевидных высокоэластичных белков. Трещины, появляющиеся снаружи, не могут распространиться в раковину из-за наноструктурированных кристаллов. Раковины являются природной демонстрацией того, что структуры, сформированные из наночастиц, могут быть намного прочнее материала, однородного в объеме. Так, присутствие 3% белка достаточно для того, чтобы раковина морского ушка стала в 3000 раз тверже кристалла кальцита. Этот эффект, названный биоминерализацией, используется для упрочнения, например тончайшего фарфора.

Биоминерализация может создавать и весьма деликатные структуры, например стекловидные губки (venus flower basket). Своим названием дословно "цветочная корзина" губка обязана структуре внутреннего скелета ее оболочки. Он состоит тонких игл диоксида кремния, по своему расположению напоминающих плетеную стенку деревянного кресла. Волокна из игл диаметром 3 нм переплетены под прямым углом и по диагонали, что создает чрезвычайно прочную структуру.

Интересна биоминерализация диатомовых водорослей, точнее их панцирь из кремниевой кислоты, главным компонентом которой является диоксид кремния.

Диатомовые водоросли напоминают "губку Менгера" – имеют максимальную устойчивость при минимальном весе благодаря своей оптимальной форме (рис.9.4). Точно так же можно построить тело с конечным объемом и бесконечной площадью поверхности, например губку Менгера. А теперь вспомним химические процессы, протекающие с участием катализаторов, отметим, что такие процессы происходят на поверхности катализатора. В этой связи была поставлена и реализована задача создавать частицы катализатора, в определенном интервале масштабов устроенные как фракталы с бесконечной площадью. Этот принцип технологи широко используют для создания высокоэффективных катализаторов, в последние годы он находят свое применение и в нанотехнологии.

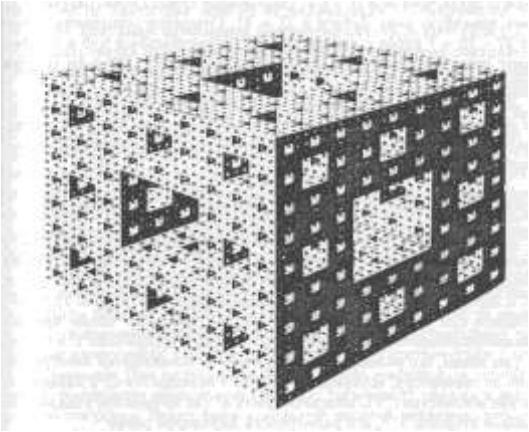


Рис.9.4. Губка Менгера (фрактальная размерность 2,73…)

Пекарям и кондитерам хорошо известен продукт под названием меренга. Это взбитый с сахаром и запеченный яичный белок. Если взять меренгу в руки, то пальцы ощущают тепло. Это происходит потому, что миллионы микроскопических пузырьков внутри меренги удерживают в ней воздух, что делает меренгу прекрасным теплоизолятором. По этому же принципу были сконструированы аэрогели пеностекла. Как известно, яичный белок бесцветен, меренга же приобретает белый цвет благодаря разделению взбитого белка на пузырьки диаметром в микрометр. В таких тонких структурах цвет расщепляется на все цвета радуги, но в конечном итоге дает белый цвет. Нанометровые поры уже не преломляют свет. Пеностекло с нанометровыми порами практически такое же светлое и прозрачное, как и обычное оконное стекло. Если использовать такую пену при двойном остеклении, то получится оконное стекло с высокими теплоизоляционными свойствами.

В университете Регенсбурга установили, что в растворе кремниевой кислоты определенной концентрации представители известной группы белков – полиаминов, могут создавать наночастицы с контролируемым диаметром от 50 до 900 нм. В соответствии с простыми моделями роста так же образовались и диатомовые водоросли.

Конструирование наноструктур невозможно осуществлять традиционным способом, пригодным для конструирования механизмов. Не существует сделанных руками человека инструментов или машин для сборки наноструктур из стандартных блоков, похожих на элементы часов, мотора или компьютерного чипа. Следовательно, мы должны понять принципы **самоорганизации**, которые используются наноструктурами в природе. Затем нужно систематизировать соответствующие правила, подчиняясь которым атомные элементы наноструктур связывают себя в процессе спонтанного самопостроения. Элементы подгоняют свои положения так, чтобы достичь термодинамического минимума без всяких манипуляций со стороны человека-инженера.

В биологии имеется много сложных систем, образованных из наноструктур путем самосборки, например белки и вирусы. В живых системах для производства больших структур суммируются многие слабые взаимодействия между химическими составными частями.

В начале 1980-х годов, когда ученые приступили к широкому изучению фрактальных структур, возникающих в небиологических процессах, их поразило явное сходство исследуемых структур с "органическими" формами природы. Геологи даже неоднократно принимали фрактальные минеральные отложения за окаменевшие остатки живых организмов и растений типа папоротников. В это же время в лаборатории японского ученого Мицугу Мацусита было обнаружено, что колонии некоторых бактерий формируют весьма интересные структуры (паттерны), отличающиеся самоподобием, т.е. был обнаружен самый настоящий *биологический* фрактал (рис.9.5).

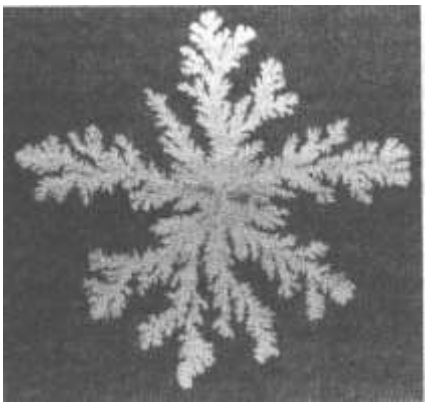


Рис. 9.5. При определенных условиях колонии бактерий образовывают сложные, разветвленные структуры – биологические фракталы.

Мацусита заметил в очертаниях фрактального узора черты, свойственные продуктам так называемой диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА), уже достаточно хорошо изученной физиками, например, при электроосаждении металла на отрицательном электроде, погруженном в раствор соли металла.

В последующем американские физики предложили использовать теоретическую модель ДЛА-процесса для описания слипания частиц пыли в воздухе. Таким образом, были найдены хорошие модели для подобного типа процессов, а промышленные технологии обогатились новыми идеями.

Традиционная технология керамики начиналась с использования в качестве сырья глин, т.е. осадочных пород, в которых размер слагающих частиц находится практически в нанометровом диапазоне. Применение такого сырья позволяло получать плотные и прочные изделия, в том числе и фарфор. Новое время потребовало создания материалов с самыми различными свойствами, для их создания стали использоваться и другие виды сырья. Следовательно, для неглинистого грубозернистого сырья необходимо было находить другие пути активирования спекания, кроме только термического. В ходе исследований, проводившихся в разных

странах, установлено, что *активирование спекания*, т.е. увеличение его скорости, снижение температуры и продолжительности, достигается при использовании порошков, измельченных до размера частиц порядка микрометра.

Как показала практика, высокодисперсные оксидные порошки, получаемые современными химическими технологиями, обладают высокой активностью при спекании. Так, температура процесса снижается на 200 – 300°С при достижении плотности свыше 98 – 99% от теоретической.

Как уже отмечалось, поверхность высокодисперсных частиц качественно отличается от более крупных, поскольку такие порошки сложены из ионов с *частично* скомпенсированными химическими связями и окружающие их места в ячейке заполнены не полностью. На практике все такие порошки характеризуются метастабильным состоянием частиц с увеличенной свободной энергией. Это проявляется в их повышенной сорбционной способности газов и радикалов, способности к слеживанию (самопроизвольному уплотнению) со временем, агрегации в процессе получения.

Другая сторона такого состояния проявляется в возникновении в частицах больших сил всестороннего сжатия вследствие увеличения поверхностного натяжения, что может приводить к "горячему самопрессованию". Большие сжимающие силы в наночастицах, а также высокий уровень концентрации дефектов являются причинами их неустойчивого метастабильного состояния.

9.3. Поверхностные эффекты и эффекты квантовых ограничений

Изучение размерных эффектов началось еще в 1871 году благодаря Уильяму Томпсону (получившего титул барона Кельвина Ларгского), когда он описал зависимость температуры плавления малых частиц или вещества с замкнутыми порами от их размера. Сегодня хорошо известно, что такие явления, как катализ, происходят на поверхности, и все атомы катализатора, не взаимодействующие с поверхностью, неактивны, следовательно, бесполезны. Важно то, что атом на поверхности маленькой частицы катализатора обладает свойствами, совершенно отличными от свойств того же самого атома на поверхности крупной частицы. Даже угловой атом или атом на ребре частицы химически отличен от атома, находящегося в середине поверхности грани, или атома, расположенного на вершине той же грани кристалла. Известно, что доли атомов в объеме и на поверхности частиц в значительной степени зависят от размера частиц.

Сегодня принято считать, что размерные эффекты по происхождению бывают двух видов: они бывают либо **поверхностными эффектами**, либо **эффектами квантовых ограничений**. Поверхностный эффект свидетельствует о том, что стабилизация атома в твердой или жидкой среде определяется количеством соседей, с которыми он может образовывать связи. Физика и химия поверхности – дисциплина, которая старше

нанохимии на несколько десятков лет. Традиционно физика и химия поверхности рассматривали достаточно крупные образцы, в которых не ощущается наноразмерных эффектов.

Исследования показывают, что разрушение кристалла нарушает локальную симметрию на новой поверхности. Атомы или молекулы, которые раньше занимали узлы с симметрией, соответствующей их местоположению в глубине решетки, теперь находятся близко от поверхности, где трансляционная периодичность прекращается на поверхности, но все еще присутствует внутри кристалла.

Очевидно, что разрушение кристалла создает на поверхности дисбаланс сил, требующий нового равновесия. Ненасыщенные связи вновь появившейся поверхности стремятся быть укомплектованными и добиваются этого, образуя химические связи с молекулами, присутствующими в окружающем пространстве. Во влажном воздухе они будут быстро насыщены поверхностными гидроксильными группами. Многие металлы образуют тонкий оксидный слой, понижающий поверхностную энергию. Оба эти эффекта возникают благодаря образованию химических связей – процессу, называемому химической сорбцией. Поверхности с более низкой энергией, как правило, еще больше снижают свою энергию путем физической сорбции, т.е. путем образования более слабых адсорбционных связей.

Температура плавления или другой фазовый переход связаны со стабилизацией и, следовательно, со средним количеством соседних атомов. Квантовый размерный эффект зависит от длины стоячей волны, которая может соответствовать частицам определенного размера в том же смысле, как для атомов или молекул. Это порождает дискретные (квантовые) энергетические уровни, что приводит к прерывистому масштабированию.

Следствием этих двух эффектов является то, что многие свойства, которые для макрочастиц независимы от их размера, могут в значительной степени меняться при переходе к мезо- и микро- уровням. Этот принцип важно учитывать при анализе процессов, происходящих во время спекания керамических материалов.

Дисперсия F образца определяется как доля или процентное соотношение атомов на поверхности к общему количеству атомов в образце. Площадь поверхности сферы, $A = 4\pi r^2$, разделенная на ее объем, $V = 4\pi r^3/3$, составляет $3/r$, или в переводе на диаметр d, $6/d$. Если пренебречь краевыми эффектами $F = A/V$ для широких тонких пластин (как у глинистых минералов), можно считать $F = 1/d$. Следовательно, активность каталитического материала может быть экспоненциально увеличена, если катализатор уменьшить в размерах до наномасштаба.

Квантовые размерные эффекты появляются у наноразмерных объектов, потому, что их общие размеры сравнимы с характеристической длины волны фундаментальных возбуждений материалов. Эти возбуждения (включая длину волны электронов, фотонов и т.д.) переносят кванты энергии через материалы, однако если размер структур того же порядка, что и длина волны

этих характеристических волновых функций, то распространение и поведение квантов существенно меняется. Например, в случае металлов типичные «металлические» свойства, такие как проводимость, проявляются слабее с уменьшением размера структур. Наномасштабные материалы также демонстрируют размерозависимое магнитное поведение. Например, при очень малых размерах магнитные *нанокластеры* имеют единственный магнитный домен, и прочно связанные магнитные спины каждого атома объединены в единую систему с образованием единственного «гигантского» спина.

Эффекты квантовых ограничений являются следствием квантовой механики и двойственности волны материи. Электроны ведут себя одновременно как частицы и как волны. Как волны они пронизывают все пространство, в котором могут свободно двигаться. В кластерах таких молекул, как вода или диоксид углерода, они остаются связанными с этими молекулами. Однако в полупроводниках или металлах электроны проводимости свободно двигаются по всему кластеру, в связи с чем была разработана модель «желе», которая рассматривает кластер как один большой атом (рис. 9.6).

Дополнительным требованием, вытекающим из квантовой механики, является принцип Паули, который устанавливает, что квантовое состояние могут занимать самое большее два электрона (когда они обладают противоположными спинами). Поэтому когда мы заполняем схему электрических уровней электронами, случается, что уровень заполняется полностью, и следующему электрону приходится занять следующий, более высокий уровень, точно так же, как это происходит с атомами в периодической таблице. Вследствие этого энергия электрона резко повышается.

Рис.9.6. Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели «желе»

Поэтому квантовые размерные эффекты приводят к скачкообразным изменениям в зависимости от поверхностных эффектов. Фактически, поведение сферических кластеров столь похоже на поведение атомов, что кластеры, содержащие делокализованные электроны проводимости луче всего рассматривать как псевдоатомы или суператомы.

Образно говоря, электронные волны приспосабливаются к размеру частиц таким образом, что узлы (места, где амплитуда осциллирующей волны равна нулю) находятся на поверхности. Это очень похоже на явление, которое мы знаем по звуковым волнам в музыкальных инструментах. Увеличение размера инструмента от скрипки до альта, виолончели и контрабаса позволяет увеличить максимальную длину волны, создаваемую и регулируемую в резонансном ящике инструмента. Точно так же как квантуются тона и обертона струны, квантуется и энергия делокализованных электронов в кластере. Существуют музыкальные инструменты, в которых возбуждаемые волны распространяются внутри резонатора (гитары, трубы органа), а в других стимулируются в основном на поверхности, как у барабанов, где возникают двумерные волны колеблющейся кожи барабана. Точно также существуют не только объемные волны электронов проводимости, но и коллективное возбуждение электронов на поверхности. Последнее называют *поверхностным плазмонным резонансом.*

9.4. Фотонные кристаллы

В отличие от макроскопических тел, в наночастицах число N оказывается весьма невелико. Считается, что использование классической зонной теории правомерно для частиц, состоящих из 100 и более атомов.

В твердом теле за счет периодичности электроны образуют зоны, и вся электроника основана на том, что эти зоны разные. В металле электроны заполняют верхнюю зону проводимости, и по этой причине возможно небольшое изменение энергии, и потому течет электрический ток. А, например, в диэлектриках имеется щель и электроны находятся под щелью, по этой причине и заполняют всё, вплоть до края этой щели. Потому ток в диэлектриках не течет.

Одним из наиболее интересных оптических эффектов, наблюдаемых в организованных наносистемах, является существование запрещенных зон в спектре собственных электромагнитных состояний ввиду пространственной периодической модуляции диэлектрической проницаемости в объеме агрегированных массивов наночастиц. Такие структуры получили название *фотонных кристаллов*. Возмущение фотонной зонной структуры является следствием брегговского отражения электромагнитных волн на периодическом изменении профиля диэлектрической проницаемости.

В настоящее время исследования фотонных кристаллов принадлежат к числу самых молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы принято различать по размерности модуляции профиля диэлектрической проницаемости.

Формально фотонными кристаллами можно назвать и обычные кристаллы. У них изменение диэлектрической проницаемости обусловлено электронными оболочками атомов. Брегговскому условию удовлетворяет

рентгеновское излучение с длинами волн 0,1 до 10 нм. Как известно, эффект брегговского отражения лежит в основе рентгеноструктурного анализа.

Реализовать пространственную периодичность модуляции диэлектрической проницаемости в среде можно различными способами.

Один из способов основан на использовании так называемых самоорганизующихся структур. К такому классу относятся структуры, обычно состоящие из шаров, которые в процессе формования кристалла образуют трехмерную плотную упаковку. Наиболее известными представителями этого класса являются коллоидные кристаллы и опалы.

Коллоидные кристаллы представляют собой структуры, состоящие из сферических частиц, обычно находящихся в жидкой среде. Опалы (как природные, так и синтетические) состоят из плотноупакованных шаров α-SiO_2.

Особое внимание привлекают природные объекты, обладающие свойствами фотонных кристаллов. Среди них наиболее известны природные опалы и перламутр, хотя проявление фотонных свойств встречается и в живой природе. Характерное для фотонных кристаллов явление *иризации* (радужная игра цвета) наблюдается у некоторых бабочек (рис.9.7).

Рис.9.7. Иризация крыльев бабочки и микрофотография поверхности крыла

Опал – один из наиболее известных ювелирных камней. Его название происходит от латинского «опалус» - драгоценный камень. Опалы характеризуются разнообразной игрой цвета, в связи с чем выделяют ряд разновидностей благородного опала.. Природный опал представляет собой гидрогель двуоксида кремния $SiO_2 \cdot xH_2O$ с переменным содержанием воды, имеющий следующий химический состав: SiO_2 – 65–90 масс. % ; H_2O – 4,5 – 20%, Al_2O_3 до 9%, Fe_2O_3 – до 3%, TiO_2 –до 5%. Иногда в опалах присутствуют примеси органического вещества. Опалы могут быть бесцветными или окрашенными в белый, желтый, зеленый, красный, коричневый и черный цвет.

Развитие методов электронной микроскопии позволило установить, что благородные опалы состоят из однородных по размеру сферических частиц α-SiO_2 диаметром 150 – 450 нм, которые, в свою очередь, образованы из более мелких глобулярных структур диаметром 5 – 50 нм (рис.9.8).

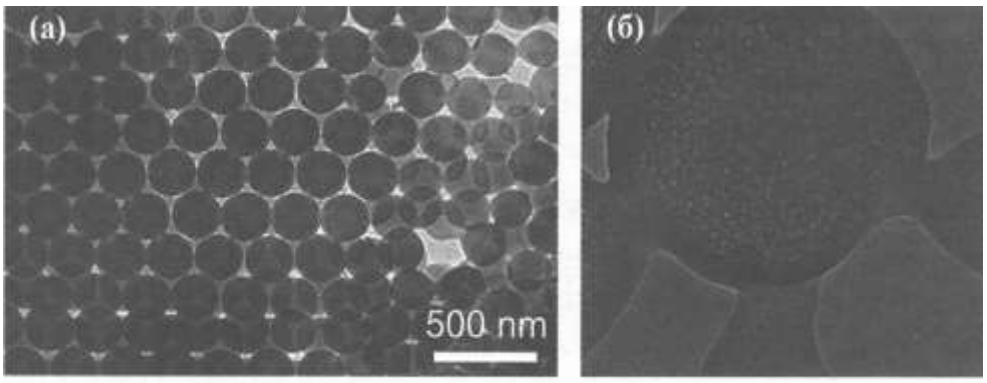


Рис.9.8. Микрофотографии опала в просвечивающем режиме, иллюстрирующие упаковку микросфер (а) и внутреннюю структуру опаловых шаров (б)

Пустоты упаковки сфер α-SiO_2 заполнены аморфным оксидом кремния. Интенсивность дифрагированного света определяется «идеальностью» упаковки микросфер и различием в показателях преломления кристаллического и аморфного оксида кремния.

Глава 10.
Технология современной керамики

Объединение знаний и научных дисциплин является ведущей тенденцией современной науки, и можно ожидать её сохранения в будущем.

Роджерс Пенроуз

В течение XX столетия в технологии строительной керамики произошли существенные изменения. С ростом объёмов и расширением географии строительства значительно расширилась сырьевая база, в производство стали вовлекаться малопластичные суглинки, легкоплавкие полиминеральные глины, кремнистые породы.

Ручная глиноподготовка уступила место автоматизированным комплексам, при этом глубина переработки сырья существенно увеличилась. Ручную формовку вытеснили высокопроизводительные прессы – экструдеры с высокоточными агрегатами резки. Широкое распространение получают малоэнергоёмкие технологии сушки и обжига изделий.

Глинистое сырьё в естественном виде обычно обладает низкими технологическими свойствами, что объясняется тем, что в течение длительного времени глинистые породы находились в достаточно плотном, спрессованном состоянии. Действительно, самые молодые (четвертичные) глины насчитывают 1 миллион лет, а кембрийские глины под Петербургом имеют возраст около 600 миллионов лет. Поэтому первой задачей технологов является разрушение плотной структуры глинистых пород, что достигается укладкой добытого сырья в конусы под открытым небом.

Этому процесс вылёживания глин раньше не уделялось должного внимания, сегодня в технологических картах отмечается, что вылеживание должно продолжаться не менее 18 месяцев (две зимы), оптимальным считается срок 7-8 лет. Известно, что в древнем Китае дед готовил, таким образом, сырьё для внука.

В процессе вылёживания глин решаются следующие задачи:

- диспергация плотной структуры глинистых пластов при периодическом замораживании и оттаивании;
- вымывания под воздействием осадков из глинистых пород растворимых солей, которые порождают крайне нежелательные высолы (белые налеты на кирпичной кладке).

Последующая обработка сырья осуществляется в цехах глиноподготовки и формрвания, куда глина поступает через отделение приёмки.

На современных предприятиях предусмотрена тщательная глиноподготовка с высокой степенью гомогенизации керамического сырья. Система транспортёров оснащена мощным магнитом для того, чтобы исключить попадание в шихту металлических предметов. Для повышения

дисперсности шихты она пропускается через вальцы, в которых два металлических валка, расположенные на определенном расстоянии, вращаются навстречу друг другу (рис.10.1).

Рис.10.1. Глинорастирательные вальцы

Кроме того, сами вальцы оснащены системой автоматики, мгновенно раскрывающей зазор между валками при попадании металлических предметов. Вальцы тонкого помола имеют зазор между валками 0,5 мм. В шихте, как правило, всегда содержится кварцевый песок, который, как известно отличается высокой твёрдостью и царапает метал, в этой связи вальцы оснащены системой шлифовки, выравнивающей поверхность валков.

Кроме вальцев, на современных предприятиях устанавливают бегуны мокрого помола, в которых массивные катки вдавливают глину в рифленое основание. На новейших предприятиях в Китае бегуны имеют гигантские размеры (рис.10.2).

Рис.10.2. Бегуны мокрого помола

Процесс формования керамических масс имеет исключительно важное значение, поскольку ошибки, допущенные в нём, неисправимы в

последующих операциях.

Выделяют различные методы формования:

экструзию, прессование, прокатку, штамповку, изостатическое прессование, отливку, наконец, для художественной керамики часто применяют ручное формование.

Выбор метода формования зависит, прежде всего, от вида производимой продукции. Так, пустотные изделия формуют экструзией, черепицу прессованием, посуду прокаткой, санфаянс литьём. При внимательном рассмотрении можно видеть, что в процессе формования реализуется несколько различных функций. В отличие от многих других строительных материалов в керамике формование не является заключительным звеном технологического процесса. Поэтому требования к процессу формования в керамике существенно выше, они исходят из того, что сырец не должен потерять форму в процессе транспортировки, сушки и обжига. Для того, чтобы выдержать такие нагрузки, сырец должен быть свободен от внутренних напряжений, которые часто в сочетаниями с дополнительными неизбежными напряжениями при сушке и обжиге ведут к повреждению продукта. Практика показывает, что значительно дешевле уменьшить внутренние напряжения сырца, проведя усовершенствования в процессе формования, чем вносить существенное удорожание, удлиняя процесс сушки, делая его более мягким.

Сложившаяся экономическая ситуация в стране требует существенного снижения издержек на всех этапах капитального строительства. В жилищном строительстве значительные затраты на строительные материалы, снижение их стоимости является одной из важнейших задач, которую технологам необходимо решить в кратчайшие сроки. При этом технология должна опираться исключительно на местное сырье, природные и техногенные добавки.

В структуре себестоимости производства керамического кирпича существенную долю (30 - 40%) составляют затраты на тепловую и электрическую энергию. Высокий уровень затрат на тепловую энергию связан достаточно высокими (950 - 1050°С) температурами обжига, которые, конечно, зависят от вида производимой продукции и характеристик сырья. В этой связи одним из требований к технологии должна быть ее малая энергоемкость. Эта задача тем более актуальна для нашей страны, поскольку на многих наших предприятиях удельные затраты тепловой энергии составляют 2 – 4 МДж/кг. Работающий в тех же условиях завод австрийской фирмы Винебергер (поселок Куркачи, Высокогорского района республики) расходует только 1,1 МДж/кг.

За последние годы в стране удалось несколько сократить затраты на тепловую энергию при производстве пустотело - поризованных керамических изделий. Это достигнуто, в первую очередь, за счет изменения формы изделий (пустотность) и применения выгорающих добавок (опилки, гречневая или рисовая шелуха). Известно, что чем тоньше стенки изделия, тем короче время обжига, соответственно ниже затраты на тепловую

энергию. Выгорающие добавки, в свою очередь, несут свой вклад в тепловой баланс обжиговой печи.

Важнейшую роль в рациональном использовании энергетических ресурсов, а также качестве производимой продукции, принадлежит конструкции обжиговой печи. Важным достижением современной технологии является контроль температурного режима во всех точках печи, в том числе и по ее поперечному сечению. Отметим, что добиться этого удалось только в последние десятилетия, учитывая большие размеры печи: ее длина 170 – 180 м, ширина 7 – 9 м, высота 1,1 – 2,5 м (рис.10.3).

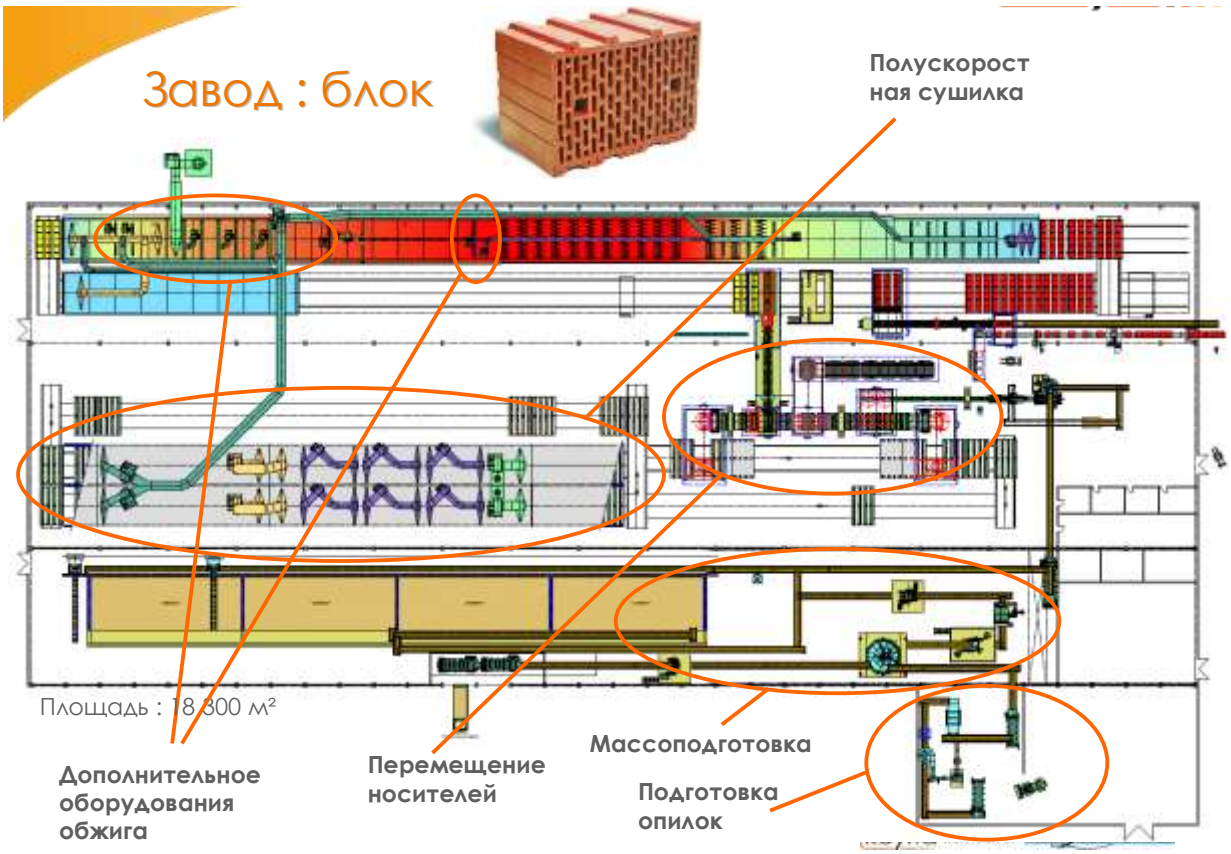


Рис.10.3. План завода по производству пустотело-поризованных керамических блоков

Точность соблюдения заданных параметров, обеспечивающих стабильность характеристик производимой продукции – результат специально разработанного программного обеспечения. Как известно, на цвет кирпича оказывают влияние колебания температуры обжига, стабильность температур, достигнутая в современных печах, не превышает 10°С, что является весьма серьезным достижением.

Современная печь способна обжигать изделия в восстановительной среде для получения лицевого кирпича темно-коричневого или серо-железного цвета (рис.10.4). Формирование восстановительной среды осуществляется специальной системой автоматики, которая резко уменьшает содержание кислорода в зоне обжига печи, обеспечивая при этом все требования противопожарной безопасности.

Рис. 10.4. Серый кирпич с голубовато-металлическим оттенком, полученный в печи восстановительного обжига

С целью экономии энергетических ресурсов за последние десятилетия была проделана значительная работа по совершенствованию печных вагонеток, а также осуществлены мероприятия, препятствующие попаданию горячих газов на колесные пары вагонеток (рис.10.5).

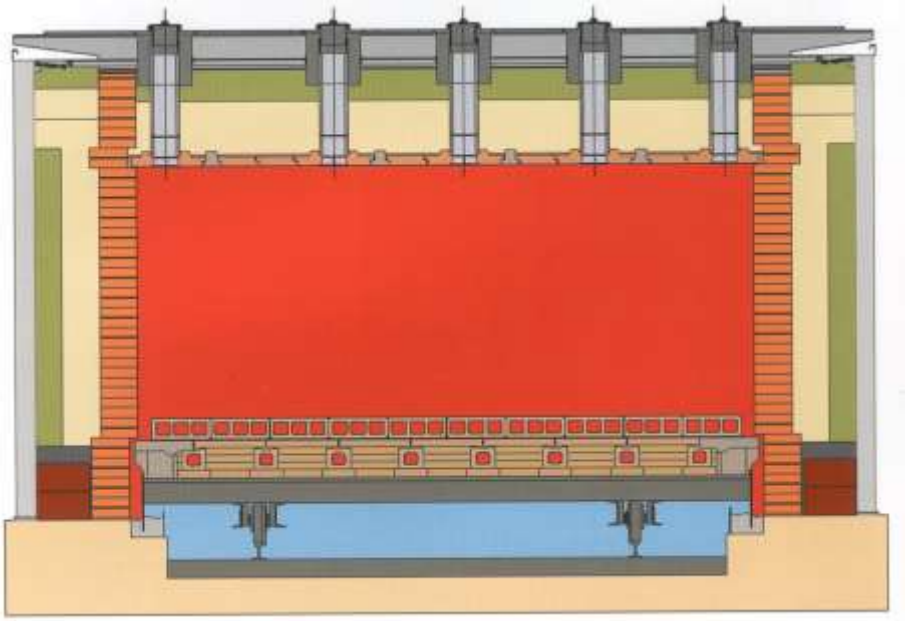


Рис. 10.5. Конструкция вагонетки вместе с песчаным затвором печи исключает попадание горячих газов на колесные пары

Отличительной чертой современных печных вагонеток является использование долговечных огнеупорных материалов с высокими прочностными свойствами, что позволило существенно снизить массу и тепловую инерцию вагонетки, а значит, и снизить расходы тепловой энергии (рис.10.6).

Рис.10.8. Новая модель печной вагонетки BurcoLight с пониженной плотностью

Конструкции горелок за последние годы тоже претерпели существенные изменения. Ранее производились горелки со скоростью выхода горячих газов до 40 м/сек, сегодня производятся скоростные горелки со скоростью выхода струи до 150 м/сек, что создает турбулентный поток горячих газов. Турбулентный поток включает в движение все внутреннее пространство печи, выравнивая ее температуру по всему поперечному сечению.

Обозначенная на плане завода (рис.10.3) полускоростная **сушилка** оснащается мощными вентиляторами для удаления испаряемой влаги (рис.10.9).

Рис.10.9. Вентиляторы и их расположение в сушилке

При изготовлении современных изделий стеновой керамики производственники сталкиваются с теоретической проблемой, оказывающей непосредственное влияние на технологический режим и качество продукции. Речь идет о чувствительности глин к сушке. В современной технической литературе отмечается, что сушка является сложным и многофакторным

процессом, в связи с чем, построение моделей ее поведения достаточно затруднено.

Как правило, в технологических регламентах при пластическом формовании контролируется влажность массы, давление формование и глубина вакуума. В тоже время, из современной литературы известно, что вязкость воды, особенно *связанной воды* в керамических массах, сильно зависит от температуры.

Для того чтобы понять поведение связанной воды, необходимо уточнить ее структуру и свойства. Известно, что молекула воды характеризуется дипольным строением. Такое строение молекулы воды позволяет ей образовывать до четырех водородных связей с соседними молекулами. К настоящему времени предложено множество моделей, описывающих структуру воды. В технологии керамики важное значение имеют так называемые *континуальные* модели воды, предполагающие существование трехмерного достаточно рыхлого непрерывного "каркаса" из молекул воды, соединенных водородными связями приблизительно в тетраэдрической координации (рис.10.10).

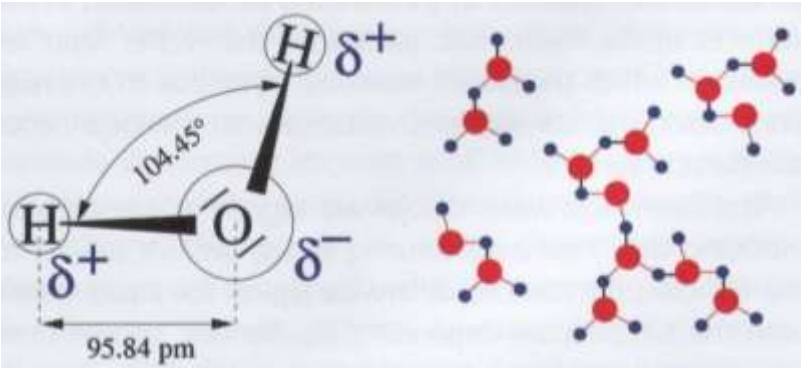


Рис.10.10. Модель молекулы воды и «каркас» из молекул воды

Следует иметь в виду статистический характер структурной модели, поскольку молекулы находятся в непрерывном тепловом движении. Континуальная модель допускает изгиб и растяжение водородных связей. По последним данным, среднее координационное число молекулы жидкой воды равно 4,4 – 4,5 (у льда оно равно 4), а среднее число водородных связей на молекулу оказалось равным 2 – 2,5. Наличие в воде примесей каких-либо растворенных ионов или молекул существенно искажает ее структуру. Еще в большей степени структура искажается вблизи поверхности глинистой частицы при образовании связанной воды.

Многочисленными экспериментами, начатые еще в 30-е годы прошлого века, было установлено, что некоторые свойства связанной воды существенно отличаются от свойств обычной свободной воды. Эти отличия объясняются искажением и перестройкой структуры связанной воды вблизи поверхности, изменением и искривлением сетки межмолекулярных водородных связей в ее структуре под влиянием поля поверхностных сил.

Аномальные особенности связанной воды были, прежде всего, установлены для таких ее свойств, как плотность и вязкость.

Структурные эффекты аномальных свойств связанной воды имеют большое значение в технологии сушки. Так, при повышении температуры вязкость связанной воды снижается (как и у свободной воды) и при температуре 65 - 70°С она становится такой же, как и у свободной воды, то есть при нагревании происходит тепловое разрушение структуры связанной воды, уменьшение толщины ее граничной фазы с искаженной структурой и переход в свободную воду. Существенное снижение вязкости связанной воды при повышении температуры обеспечивает ее бесперебойную миграцию из внутренних слоев к поверхности. При более низких температурах такая миграция затруднена из-за высокой вязкости связанной воды.

В литературе отмечается, что для исключения растрескивания изделий в процессе их сушки усадка наружных и внутренних слоев не должна превышать 1 – 2%, как правило, это соответствует разнице влажности в 5 – 8%. При сушке пустотелых изделий такие риски возникают редко. Однако при сушке полнотелых изделий влажность поверхностного и внутреннего слоя могут значительно отличаться. С нашей точки зрения нельзя недооценивать высказанных академиком П.А. Ребиндером положений о принципиальном влиянии **связанных** слоев жидкости на прочность твердых тел. При этом еще раз подчеркнем, что сушка является **важнейшим этапом структурообразования керамики.**

Очевидно, что потери тепловой энергии в процессе сушки и обжига керамики, зависят от времени их сушки и обжига. В этой связи в технологию внедряются скоростные и полускоростные методы сушки. Вполне ожидаемо, что во всем мире идет соревнование и за снижение времени обжига, которое, конечно, связано с видом обжиговой печи (табл.10.1).

Таблица 10.1. Время обжига керамических материалов

Вид обжиговой печи	Время обжига
Напольная печь	4 – 10 недель
Кольцевая печь	5 – 18 суток
Туннельная печь	20 – 120 часов
Камерная печь периодического действия	20 – 40 часов
Туннельная печь ускоренного обжига	4 – 16 часов
Роликовая печь	2 – 9 часов

Использование печей ускоренного обжига с однорядной садкой сырца (рис.10.11) позволило существенно снизить время обжига, соответственно и затраты топлива.

Рис.10.11. Туннельная печь ускоренного обжига с однорядной садкой

Отметим, что первая печь ускоренного обжига кирпича была установлена в республике Татарстан на Шеланговском кирпичном заводе еще в 2000 году. Однако, по причине недостаточной профессиональной подготовки инженерно-технических работников завода, качество продукции было низким. Появилась даже «теория», согласно которой глины республики Татарстан не допускают ускоренного обжига. Когда за дело взялись настоящие профессионалы, глины республики стали прекрасно подходить для еще более скоростного обжига.

В последние годы в европейских странах стали применяться роликовые печи (рис.10.12), которые позволили еще больше сократить время обжига.

Рис.10.12. Роликовая многоярусная печь

В 2015 году роликовая печь для скоростного обжига керамики заработала и в республике Башкирия.

Затраты на электроэнергию связаны с процессами подготовки сырья (дробилки, вальцы) и формования кирпича, где важную роль играют реологические характеристики керамических масс. В последние годы достигнут существенный прогресс в производстве технологического

оборудования для формования целого ряда инновационных материалов (рис.10.13).

Рис.10.13. Прессы для формования крупноформатной облицовочной плитки (слева) и крупноразмерной черепицы (справа)

В последние годы в строительстве все большей популярностью пользуются пустотело-поризованные блоки, которые обладают высокими теплоизоляционными свойствами, кроме того, их использование позволяет перейти к так называемому "сухому " строительству (рис.10.14).

а) **б)** **в)**

Рис. 10.14. Поэтапный переход к "сухому" строительству.

На первом этапе (**а**) с применением крупноразмерных блоков уменьшается количество швов и снижается расход раствора; на втором этапе (**б**) благодаря конструкции "паз-гребень" не заполняются вертикальные швы, на третьем этапе (**в**) благодаря шлифовке горизонтальных граней отпадает необходимость и в горизонтальных швах.

Для формования таких материалов сегодня производятся специальные мундштуки (фильеры), которые устанавливаются на прессах-экструдерах (рис.10.15). На крупных заводах прессу и экструдеры достигают больших размеров (ри.10.16).

Рис.10.11. Пресс-экструдер (слева) и фильера (справа)

Рис.10.16. Крупноразмерная фильера

Поиск новых технологических решений неразрывно связан с использованием новых сырьевых материалов. В последнее время большое внимание уделяется использованию кремнистых пород (опок, трепелов, диатомитов), запасы которых в России колоссальны, но востребованы мало. Для широкого использования кремнистых пород необходимо проведение целого комплекса исследовательских работ, поскольку создание инновационных материалов с высокими теплофизическими характеристиками традиционно опирается на управление структурой порового пространства.

В последние годы в России достаточно интенсивно развиваются предприятия нефтехимического комплекса. Однако одновременно растут и объемы промышленных отходов, сбор и захоронение которых превращается в серьезные экономическую и экологическую проблемы. Отмечено, что ежегодно для складирования твердых отходов промышленных предприятий выделяется более 2000 га. С другой стороны, производители стеновых

керамических материалов сетуют на истощение запасов глин, которые бы не требовали серьезной и часто затратной модификации.

Одним из эффективных направлений решения этих проблем является повышение объемов использования отходов промышленности. Сырье из отходов в 2-4 раза дешевле, чем природное; расход топлива при использовании отдельных видов отходов в производстве строительных материалов снижается на 10–40%, а удельные капвложения на 30–50%.

Среди инновационных керамических материалов можно отметить тонкие, но очень прочные, плитки толщиной менее 3 мм (рис.10.17).

Рис.10.17. Тонкие плитки

Для облицовки небоскребов применяют крупные плитки площадью более 3 м^2. Благодаря своим размерам они способны гнутся, но сломать их очень трудно (рис.10.18).

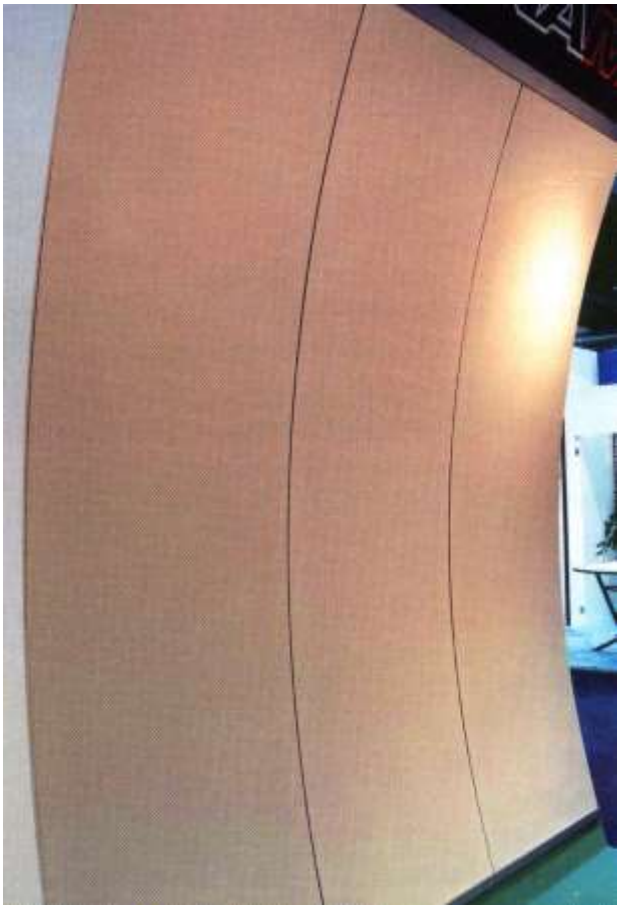


Рис.10.18. Керамические плитки для облицовки фасадов

Современные предприятия производят широкую гамму изделий и художественной керамики (рис.10.19).

Рис. 10.19. Производство фарфора, Германия

Производятся и высококачественные изделия электротехнического фарфора (рис.10.20).

Рис. 10.20. Современный электротехнический фарфор

С каждым годом растет производство изделий технической керамики. Одним из лидеров в этой области является старейшая французская фирма Saint-Gobain, производящую широкую гамму изделия из карбида углерода (рис.10.21).

Рис.10.21. Изделия технической керамики

Для контроля качества продукции используется современное исследовательское оборудование (рис.10.22).

Рис.10.22. Лабораторный пресс-экструдер и дилатометр (слева)

Не теряет свою значимость и старый, проверенный веками метод проверки качества керамики по чистоте звука, который образуется после удара молоточком (рис.10.20).

Рис. 10.14. Контроль качества черепицы. Германия, пригород Мюнхена, 2009 г.

Современные предприятия отличаются высокой производительностью труда, так на предприятиях стеновой керамики выработка кирпича на каждого работающего составляет 3 – 5 млн. в год. Такая производительность обеспечивается высоким уровнем автоматизации и робототехники. Первые роботы на европейских кирпичных заводах появились в 90-х годах прошлого века, тогда они были своего рода "экзотикой", однако через 10-15 лет появились полностью роботизированные предприятия, где от экзотики перешли к высокой экономической эффективности. Робототехника с успехом

используется и на передовых предприятиях республики, таких как ОАО «Алексеевская керамика», «Винебенгер-кирпич». Однако, в среднем по отрасли производительность труда на кирпичных заводах республики остается очень низкой.

Важной тенденцией современных предприятий является возрастание их единичной. Так, если в 1910 году в Германии средняя мощность кирпичных заводов составляла 2-3 млн., то в 1930 году 3-5 млн., в 1950 году 5 – 10 млн., в 1970 году 30-60 млн., в 1990 году уже 80-150 млн. в год. В 2006 году в Саудовской Аравии построен кирпичный завод производительностью 1200 млн. в год. Процесс укрупнения предприятий происходит и в Российской Федерации, где ежегодно вводятся в эксплуатацию новые заводы производительностью 60 – 90 млн. кирпича в год.

Заключение

Свойства твердых тел, в отличие от свойств жидкостей и газов, определяются не только химическим составом, но и особенностями структуры. Фундаментом современного материаловедения, несомненно, являются физика и химия твердого тела. Современное материаловедение создает принципиально новые материалы с уникальным сочетанием свойств, при этом наряду с использованием новых химических композиций разрабатываются и новые процессы их получения.

Керамическая промышленность, безусловно, является одной из самых наукоемких отраслей. Именно с развитием технологии керамики можно ожидать технологический прорыв, переход экономики страны на инновационный путь развития.

Промышленное освоение новых технологий в керамике, разработка новых материалов для машиностроения нуждаются в приходе молодых и амбициозных специалистов, которым в современной России, и в Татарстане предстоит весьма серьезная работа. Россия была и остается лидером в аэрокосмической отрасли, в ядерной энергетике, эти традиции должны быть продолжены. Керамическая промышленность страны находится на подъеме, однако еще очень много материалов завозится из дальнего зарубежья.

Только освоение современных технологий позволит стране самой производить необходимые изделия и материалы, окончательно и бесповоротно решить проблему импортозамещения.

Некоторые важные события в развитии материалов и технологий

Около 30000 г. до н. э. Изобретение колеса в Месопотамии.
До 23000 г. до н. э. Древнейшие предметы из обожженной глины – лепные фигурки – были найдены близ северного подножья Татр во время раскопок.
Около 12000 г. до н. э. Глиняные изделия, обжиг которых производился при низких температурах, были изготовлены на Японских островах.
До 7500 г. до н. э. Самый древний из ныне обнаруженных кирпич, сформованный и высушенный в районе верховья реки Тигр.
До 7000 г.до. н. э. Масштабное строительство городских стен из кирпича в Иерихоне.
До 6395 г. до н. э. Массовое производство глиняного кирпича на Анатолийской возвышенности Турции.
Около 5000 г. до н. э. Появление гончарного круга на территории Китая, Сирии и Индии.
До 4000 г. до н.э. Производство обожженного кирпича в Месопотамии.
Около 4000 г. до н. э. Зарождение стекольного производства в Египте - получение искусственного стекла.
4000 – 3000 гг. до н.э. Бусы, амулеты, подвески под названием «египетский фаянс».
Около 3000 г. до н. э. Строительство монументальных гробницы из кирпича в Древнем Египте.
До 2500 г. до н. э. Массовое строительство городов из кирпича в Индии.
2400 – 2000 гг. до н. э. "Глиняная цивилизация" Месопотамии: Вавилонская башня, висячие сады Семирамиды, городские стены. Из обожженной глины делали мебель, даже гвозди.
Около 2000 г. до н. э. Получение первого фарфора в Китае.
2000 – 1400 гг. до н. э. Высокохудожественные керамические изделия Минойской цивилизации.
Около 1000 г. до н. э. Производство глазурованного цветного кирпича в Малой Азии.
1000 – 500 гг. до н. э. Китайские гончары довели температуру обжига в печах до 1200°С.
650 г. до н. э. На реставрацию одного из древних памятников затрачено 85 млн. обожженного кирпича, что соответствует годовой производительность завода XXI века.
Около 50 г. до н. э. Развитие стеклодувной техники в Сирии
24 г. до н. э. Марк Витрувий написал "Десять книг по архитектуре", где впервые дал подробное описание производства кирпича.
80 г. Римские легионеры повсеместно распространяют опыт производства керамики, строят кирпичные заводы на территории Германии, Франции, Австрии.

522 г. При строительстве соборов в Константинополе применяется легкий кирпич, изготовленный с применение кизельгура (диатомита).
622 – 638 гг. Королевскими указами для "Франков, Алеманов, Баварцев" вводятся предписания по применению обожженного кирпича.
700 г. Изобретение фаянса в Китае.
794 г. Карл Великий обнародовал закон, предписывающий применять черепицу.
830 г. Святой Рабанус Маурус описал способ производства кирпича в деревянных формах, получивший название "deutsch".
900 – 1000 гг. На территории Волжской Булгарии строятся города с использованием сырцовых и обожженных кирпичей размером 25х25х4 см^3. Вероятно само слово "кирпич" булгарского происхождения.
Около 1000 г. Изобретение компаса в Китае.
1230 г. Начало производства лицевого фасонного кирпича на кирпичных заводах Швейцарии.
1470 г. Перестройка Московского Кремля, сооружение кирпичных соборов, стен и башен.
1400 – 1500 гг. Широкое развитие дворцовой и мемориальной архитектуры в Казанском ханстве с использованием кирпича и поливных изразцов.
1555 – 1600 гг. Строительство Покровского собора (храма Василия Блаженного) из кирпича 18 типоразмеров.
1563 г. Бернар Палисси выпустил трактат по технологии керамики «Истинный рецепт, благодаря которому все люди Франции смогут научиться преумножать и увеличивать свои богатства», позднее был издан другой его труд «Речь о прекрасном искусстве обработки глины, о его пользе, об эмалях и обжиге».
1590 г. Изобретение стеклянных линз в Голландии и их использование для создания телескопов и микроскопов.
1593 г. Изобретение термометра Г.Галилеем.
1601 г. Стандартизация размеров кирпича в Швеции, Швейцарии и Германии.
1611 г. Создание первого кирпичного завода в Северной Америке, штат Вирджиния.
1638 г. Г.Галилей опубликовал результаты исследований движения.
1651 г. Ван Левенгук изобрел микроскоп.
1668 г. Исаак Ньютон изобрел отражательный телескоп.
1675 г. Корпускулярная теория света Исаака Ньютон.
1678 г. Волновая теория света Гюйгенса.
1712 г. Первый паровой двигатель.
1714 г. Первый патент на пишущую машинку.
1714 г. Указом Петра 1 для ускорения строительства в Петербурге в других городах запрещается использование кирпича.
1722 – 1733 гг. На кирпичных заводах близ Петербурга ежегодно производится около 15 млн. штук кирпича из которого построены здание Двенадцати коллегий, Летний Дворец, дворец Меньшикова.

1748 г. Открытие закона сохранения массы М.В.Ломоносовым.
1774 г. Лессаж Дж. Л. изобрел проволочный телеграф.
1775 г. Указом Екатерины 11 вновь создан Каменный приказ "к украшению первопрестольного нашего города Москвы". Казенные петровские заводы производили кирпич размером 280х120х66 мм. Московские заводы выпускали его размером 255х120х55 мм.
1778 г. Объяснение процесса горения французским химиком А.Л.Лавуазье
1779 г. Хиггинс патентует гидравлический цемент для наружной отделки зданий – штукатурку.
1700 – 1800 гг. Казань, особенно центр города, интенсивно застраивается кирпичными зданиями. В состав города входит Кирпичная Слобода, в 1788 году здесь функционирует 21кирпичный завод.
1800 г. Итальянский физик Алессандро Вольта создал первую медно-цинковую батарею.
1803 г. Выдвижение гипотезы атомного строения вещества Д.Дальтоном.
1813 г. Англичанин Бекон изобрел пустотелый кирпич.
1813 г. Введение шведским химиком Берцелиусом современных символов химических элементов.
1814 г. В Зальцбурге издан учебник Йохана Шонауэра "Практическое пособие для производства кирпича".
1819 г. Первое применение квадратного пустотелого кирпича при строительстве порта в Тулоне.
1822 г. В Англии освоено производство динасового (огнестойкого) кирпича, известного как кварцевый кирпич.
1821 г. Немецкий физик Томас Иоганн Зеебек создал первую термопару.
1824 г.Английский строитель Эспдин патентует цемент.
1836 г. Н.А.Булычевым изобретена машина для выделки "разных сортов кирпича, карнизов и прочего для построения из оных несгораемых строений, неизвестных еще в России". Из этих изделий был выложен свод библиотеки Казанского императорского университета, прекрасно сохранившийся до наших дней.
1837 г. Изобретение телеграфа.
1840 г. Гончарных дел мастера Йорд и Холер получили патент во Фленсбурге на туннельную печь.
1841 г. Англичанин Джожеф Гиббс получил патент на кольцевую печь непрерывного производства, которая разделялась сквозными перегородками на 12 участков.
1849 г. Французский инженер Жозеф Монье изобрел железобетон.
1854 г. В Росси работало более 850 кирпичных заводов, на которых работало около 10 тысяч рабочих, производивших около 126 млн. кирпича в год.
1856 г. Разработка метода спектрального анализа немецким химиком Р.В.Бунзеном.
1858 г. Изобретатель Фридрих Гоффман получил австрийскийи прусский патенты на изобретение кольцевую печь с закрытым каналом сгорания.

1860 г. Разработано первое режущее приспособление для резки кирпича в виде туго натянутой проволоки.
1861 г. Джеймс Максвелл получил первые цветные фотографии.
1861 г. Построен первый червячный пресс для формования кирпича, сконструированный Карлом Шликейсоном.
1863 г. Начало машинного производства кирпича с использованием червячного пресса.
1869 г. Открытие периодического закона и систематизация химических элементов в периодическую систему на основе их относительной атомной массы Д.И.Меделеевым.
1873 г. Отто Бок построил в Дании первую пригодную для эксплуатации туннельную печь.
1876 г. Николаус Отто изобрел газовый двигатель.
1877 г. Томас Эдисон создал первый фонограф.
1883 г. Американский изобретатель Чарльс Фриттс создал первую солнечную батарею на селеновых пластинах.
1877 г. Отто Бок изобрел туннельную сушилку в виде "сушильной печи в форме канала".
1880 г. Начато серийное производство легковесного ("пористого") кирпича путем добавки в сырье угля или древесных опилок.
1885 г. Карл Бенц создал первый бензиновый автомобиль.
1891 г. Молодой ученый Эдвард Ачесон в попытке воссоздать африканские алмазы изобрел карбид кремния – первый искусственный материал с твердостью, достаточной для резки стекла.
1892 г. Каменщик Йохан Франц Кляйне из Эссена получил патент на армированное монолитное покрытие из пустотелого кирпича.
1895 г. Карл Келлер изобрел садочную вагонетку для туннельных печей
1896 г. Открытие природной радиоактивности урана Французским физиком А.А. Беккерелем.
1998 г. Открытие элементов радий и полоний физиком М.Складовска-Кюри.
1902 г. Огюст Вернейль разработал процесс получения искусственных рубинов.
1908 г. Швейцарский инженер Браденбергер изобрел целлофан.
1912 г. Отец и сын Брегги начали широкие исследования структуры кристаллов и свойств рентгеновского излучения, став основоположниками рентгеноструктурного анализа.
1916 г. Польский химик Ян Чохральский разработал метод получения монокристаллов металлов.
1923г. Лаймус Полинг приступил к выработке химических принципов, определяющих формирование кристаллических структур.
1924 г. Изобретение стекла пирекс с очень низким коэффициентом термического расширения.
1926 г. Изобретение «сотового» кирпича.
1932 г. Изобретены катодные лучевые трубки.

1937 г. Американский физик Честер Карлсон изобрел сухой процесс печати, известный как ксерокопирование.
1938 г. Открытие расщепления ядра урана немецким химиком О.Ганом.
1939 г. Техническое производство химических волокон – нейлона и перлона.
1942 г. Пуск первого атомного реактора Э.Ферми.
1943 г. Немецкий химик Отто Байер получил полиуретаны.
1945 г. Американский изобретатель Перси Спенсер создал первую микроволновую печь.
1947 г. Бардин, Бреттен и Шокли создали первый транзистор.
1947 г. Первое промышленное использование пьезоэлектрической керамики (титаната бария) в фонографических иголках.
1949 г. Совершенствование технологии «сотового» кирпича
1954 г. Изобретение мазера (усиление микроволнового излучения при вынужденном излучении).
1959 г. Братья Пилкингтон патентуют флоат-процесс производства стекла.
1960 г. Шведским инженером Фернхофом разработан метод производства легкого кирпича типа «поротон».
1965 г. «Дюпон» создал первую пуленепробиваемую ткань (кевлар).
1970 г. Американский инженер Алан Шугарт создал первый гибкий компьютерный диск.
1971 г. Разработан первый микропроцессор на одном чипе.
1972 г. «Моторола» разработала первый переносной сотовый телефон.
1975 г. Изобретение лазерного принтера.
1976 г. IBM разработала цветной принтер.
1677 г. Хегер, Мак-Диармид и Ширакава создали проводящие органические полимеры.
1980 г. «Филипс» начинает производство проигрывателей на компакт-дисках.
1981 г. Изобретение сканирующего туннельного микроскопа
1984 г. Д. Шехтман обнаружил существование в природе сложных объектов, получивших название квазикристаллов.
1987 г. Бернорц и Мюллер получили первые высокотемпературные сверхпроводники.
1989 г. NEC выпускает первый ноутбук.
1991 г. Иджима открыл нанотрубки.
1993 г. Производство нового поколения «сотового» кирпича с чрезвычайно тонкими стенками (наружные – 3мм, внутренние – 1,6 мм) с пустотностью около 70%.
1999 г. Начало производства кирпича с особо низким значением коэффициента теплопроводности (λ = 0,11Вт/м·К).
2001 г. Первая имплантация искусственного сердца.
2002 г. NASA создало самое легкое вещество – аэрогель.
2004 г. Ученые контролируют полиморфизм, выращивая зародыши кристаллов в нанопорах.
2005 г. Получена пряжа из нанотрубок.
2006 г. Начало технологии плоских экранов на основе нанотрубок.