

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

А.М. Салахов, Р.А. Салахова

# КЕРАМИКА: ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2013

УДК 72 +69  
ББК 35.41

**Салахов А.М.**

Керамика: исследование сырья, структура, свойства : учебное пособие / А.М. Салахов, Р.А. Салахова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 316 с.

ISBN 978-5-7882-1480-1

Показана методика изучения гранулометрического и минерального составов сырья на базе различных месторождений

Проведены исследования с использованием современной сканирующей электронной микроскопии. Современными методами исследована поровая структура материалов. Показаны пути управления процессом структурообразования различных керамических материалов.

Предназначено для студентов старших курсов, магистров и аспирантов по направлению подготовки 240100 «Химическая технология», преподавателей технологических специальностей вузов, а также для широкого круга инженерно-технических работников.

Подготовлено на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. *В.С. Изотов*  
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.В. Парфенов*

ISBN 978-5-7882-1480-1 © Салахов А.М., Салахова Р.А., 2013  
© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

## Содержание

Введение .....	5
Исторические аспекты.....	14
<b>1. Сырье для керамической промышленности.....</b>	<b>23</b>
1.1. Силикаты .....	23
1.2. Исследование керамического сырья .....	35
1.2.1. Сканирующая электронная микроскопия сырья .....	37
1.2.2. Рентгенографический анализ сырья .....	56
1.2.3. Гранулометрический анализ сырья .....	64
1.2.4. Термический анализ керамического сырья.....	83
1.2.5. Определение чувствительности сырья к сушке .....	89
<b>2. Классификация материалов по структуре и свойствам ....</b>	<b>95</b>
2.1. Диссипативные структуры: теория формы .....	101
2.2. Плотные керамические материалы .....	113
2.2.1. Механические характеристики поликристаллических материалов .....	118
2.2.2. Пластичность и методы упрочнения поликристаллических материалов .....	128
2.2.3. Материалы с электрическими функциями .....	133
2.2.4. Материалы с магнитными функциями.....	143
2.2.5. Материалы с оптическими функциями .....	145
2.3. Стекла .....	148
2.3.1. Стеклообразное состояние.....	153
2.3.2. Классификация стекол .....	159
2.3.3. Новые виды стекол .....	162
<b>3. Твердофазные материалы с пористой структурой .....</b>	<b>169</b>
3.1. Методы исследования порового пространства .....	177
3.2. Электронно-микроскопические исследования пор .....	189
3.3. Поровая структура керамического кирпича.....	194
3.4. Поры в керамических материалах из кремнистых пород .....	203
3.5. Рентгенографические исследования керамических материалов .....	211

<b>4. Механизмы спекания керамических материалов, их влияние на структуру .....</b>	<b>221</b>
4.1. Формование керамических материалов.....	221
4.2. Спекание керамических материалов.....	224
4.3. Твердофазное спекание и спекание с участием жидкой фазы.....	234
<b>5. Наномодифицированные материалы .....</b>	<b>257</b>
5.1. Коллоидные кластеры и наноструктуры .....	265
5.2. Поверхностные эффекты и эффекты квантовых ограничений.....	268
5.3. Первые сложные нульмерные структуры – фуллерены.....	273
5.4. Одномерные наноструктуры.....	276
5.5. Оптические и магнитные свойства наноматериалов .....	280
5.6. Фотонные кристаллы.....	284
5.7. Нанопористые материалы .....	287
5.8. Механические свойства наносистем .....	292
5.9. Нанокompозиты .....	295
5.10. Структура и свойства нанокompозитных покрытий .....	296
5.11. Тепловые и квантовые флуктуации.....	298
5.12. Теплопередача и бесконтактное трение между наноструктурами .....	300
5.12. Упорядоченные молекулярные материалы - жидкие кристаллы .....	303
Приложение.....	307
Список литературы.....	312

## Введение

Любая технология связана с изменениями свойств вещества, которые, строго говоря, всегда носят необратимый характер. Лишь в отдельных "идеальных" случаях мы можем пренебрегать рассеиванием энергии и строить модели процессов как вполне обратимых. В любом случае это идеализация, которая лишь в качестве первого приближения может рассматриваться как приемлемая модель. Современная технология имеет дело с чрезвычайно сложными системами, которые носят гетерогенный характер, каковыми, например, являются глины.

В реальных системах, рассматриваемых наукой, обнаруживаются пространственные и временные структуры. Структуры пространственного типа изучаются с древнейших времён, сегодня они составляют специальный раздел кристаллографии. Анализ структур этого типа приводит к понятию симметрии, тесно связанному с представлениями о структуре и упорядоченности. Временная структура неотделима от динамики системы. *Наличие пространственно-временной структуры является всеобщим и фундаментальным свойством материи.*

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 флуктуаций, 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

В практической деятельности человека ведущая роль принадлежит твердофазным материалам. 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"*.

Петр Петрович Будников был и остается общепризнанным во всем мире авторитетным специалистом в области материаловедения. Потомственный керамик П.П. Будников в 1911 г. получил диплом первой степени химического отделения Рижского политехнического института, а уже в 1918 г. активно участвовал в создании Политехнического института в Иваново-Вознесенске, где заведовал кафедрой химической технологии неорганических веществ. После работы в научных центрах Харькова и Уфы в 1943 г. П.П. Будников был избран профессором и заведующим кафедрой общей технологии силикатов Московского химико-технологического института им. Д.Д. Менделеева, в котором он проработал до 1968 г. В 1945-1947 гг. он одновременно являлся директором Института гипсовой промышленности МПСМ РСФСР. Позже этот отраслевой институт вошел во ВНИИстром, который с 1975 г. носит имя Петра Петровича Будникова. С именем П.П. Будникова связано не только развитие научных исследований, но и создание разнообразных промышленных производств, научно-исследовательских прикладных и академических институтов.

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"** считать размер частиц четвертым измерением наряду с объемом, давлением и температурой.

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"*.

Современное материаловедение ставит весьма амбициозные задачи:

- разработку материалов нового поколения (сверхплотных и высокопрочных, ультрапористых высокотеплоэффективных, коррозионностойких и т.д.), которые образно можно называть «экстриматериалами»;
- развитие теории структурообразования и модифицирования структур композитов, опирающейся на фундаментальные знания физики и химии твердого состояния, физико-химической механики, механики структурированных систем, материаловедения конструкционных и функциональных материалов.

Развитие материаловедения привело к созданию всеобъемлющей теоретической базы, позволяющей описывать совершенно различные классы материалов. Уже в конце XX века появилась тенденция к объединению классических, ранее независимых дисциплин (металловедение, физико-химия полимеров и керамических материалов) в единый курс «материаловедение и конструирование материалов».

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 наноразмерных композиционных материалов – керамики.

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. Отличительной особенностью получаемых материалов является повышенная сложность строения – они являются многофазными, многокомпонентными, гетерогенными полидисперсными системами. 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.

Для керамики характерно разнообразие структурных форм: она может представлять собой поликристаллический материал, монокристалл, стекло и сочетание этих форм. Множество керамических материалов очень обширно и исключительно разнообразно по составу, структуре и свойствам.

Благодаря разнообразию атомных структур, а также способности многих элементов замещать друг друга, возможности получения керамических материалов с разнообразными свойствами кажутся безграничными. Например, природный минерал корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), на основе которого формируются так называемые лазерные кристаллы. Если в монокристалле оксида алюминия 0,1% атомов алюминия замещено атомами хрома, то образуются кристаллы рубина.

В последние 20 лет были разработаны новые высокоэффективные конструкционные материалы. Они могут заменять алмазы, обеспечивая намного более высокие прочностные характеристики. Режущие инструменты из *сиалона* позволяют добиться более высокой скорости резания, чем самые лучшие металлические инструменты.

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  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , дающая сиалоны состава  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_8\text{N}_{8-x}\text{O}_x$  в широком диапазоне концентраций. Сиалон имеет не только хорошие механические свойства, приближающиеся к свойствам нитрида кремния, но и демонстрирует стойкость к окислению и более высокое сопротивление к пластической деформации.

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. Энергия ковалентных связей между атомами в керамических материалах определяет также их высокие температуры плавления, жесткость и прочность.*

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования приводят к выводу, что идеально прочный материал должен характеризоваться высокими значениями модулей упругости. Чтобы величина упругого модуля в ковалентных кристаллах была большой, размеры атомов, его составляющих, и межатомные расстояния должны быть малыми, с тем, чтобы в единице объема было много связей. Таким образом, мы можем сказать, что нам нужны структуры с высокой плотностью прочных направленных связей. Для того, чтобы возникла трехмерная сетка связей, каждый атом должен образовывать, по крайней мере две валентные связи. Длина этих связей должна быть по возможности более короткой.

Элементами, удовлетворяющими всем этим требованиям, являются бериллий (Be), бор (B), углерод (C), азот (N), кислород (O), алюминий (Al) и кремний (Si). Из химического строения керамических материалов вытекает ряд важнейших следствий. Требование небольших атомных расстояний определяет необходимость наличия в структуре легких элементов, требование направленности связей обуславливает неплотную упаковку в кристаллической решетке. Плотность керамических материалов будет, следовательно, малой. Далее, высокая энергия ковалентной связи определяет высокую температуру плавления и малый коэффициент термического расширения.

Из сказанного можно заключить, что самые прочные материалы будут одновременно характеризоваться высокими модулями упругости, малой плотностью, высокими температурами плавления и низким коэффициентом термического расширения. Все это является отличительными характеристиками керамических материалов.

Сегодня международной научной общественностью принято следующее определение керамики, изложенное в современных, в том числе американских, 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.) Заметим, что в соответствии с этим определением неорганические и неметаллические стекла, цемент и гипсовые материалы тоже относятся к керамике. В современной технической литературе к керамике относят и некоторые материалы, состоящие из одного химического элемента, а именно алмаз и графит.

Известно, что для керамики характерным является наличие многоуровневой иерархической структуры, где каждый масштабный уровень представляет собой многокомпонентное образование, включающий в себя кристаллическую, аморфную и поровую фазы.

Как и другие твердые тела, керамика формируется вследствие протекания необратимых и неравновесных процессов, поэтому ее структура содержит элементы и упорядоченности, и хаотичности, т.е. в общем случае описывается геометрией фракталов.

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования приводят к выводу, что идеально прочный материал должен характеризоваться высокими значениями модулей упругости. Чтобы величина упругого модуля в ковалентных кристаллах была большой, размеры атомов, его составляющих, и межатомные расстояния должны быть малыми, с тем, чтобы в единице объема было много связей. Таким образом, мы можем сказать, что нам нужны структуры с высокой плотностью прочных направленных связей. Для того, чтобы возникла трехмерная сетка связей, каждый атом должен образовывать, по крайней мере две валентные связи. Длина этих связей должна быть по возможности более короткой.

Элементами, удовлетворяющими всем этим требованиям, являются бериллий (Be), бор (B), углерод (C), азот (N), кислород (O), алюминий (Al) и кремний (Si). Из химического строения керамических материалов вытекает ряд важнейших следствий.

Требование небольших атомных расстояний определяет необходимость наличия в структуре легких элементов, требование направленности связей обуславливает неплотную упаковку в кристаллической решетке. Плотность керамических материалов будет, следовательно, малой. Далее, высокая энергия ковалентной связи определяет высокую температуру плавления и малый коэффициент термического расширения.

Из сказанного можно заключить, что самые прочные материалы будут одновременно характеризоваться высокими модулями упругости, малой плотностью, высокими температурами плавления и низким коэффициентом термического расширения. Все это является отличительными характеристиками керамических материалов.

Керамика отличается исключительным многообразием свойств по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда можно найти такие, которые с успехом заменят металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.

Применение ограждающих конструкций из керамических материалов обеспечивает совершенно уникальное сочетание долговечности строительных конструкций, их высоких теплозащитных свойств, соблюдение оптимального влажностного режима жилых помещений. Не случайно стены из керамических материалов называют третьей кожей человека, поскольку именно они прекрасно выполняют целый ряд функций, обеспечивающих комфортное состояние человека. Многовековая история строительства и эксплуатации зданий и в Европе и в Азии со всей очевидностью подтверждает эти утверждения. Строители и технологи России высоко ценят преимущества керамических материалов, неустанно работают над их совершенствованием.

Использование керамики открывает возможности для создания разнообразных по свойствам материалов. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов, размер, форма и относительное расположение которых определяют их свойства. С древнейших времен опытные мастера использовали различные режимы обжига для получения изделий с различными свойствами.

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. В значительной степени изменяются характеристики паро- и водонепроницаемости. Кроме того, нередко наблюдается синергетический эффект, когда показатели композита выше, чем у его составных частей, взятых по отдельности.

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.

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.

Современные твердофазные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы.

Создаваемые сегодня материалы имеют важные структурные признаки на *всех размерных масштабах*, от атомного до макроскопического. Иногда доминирует отдельный уровень, например, в кристаллах нанометрового масштаба, которые действуют как «квантовые точки». В других случаях материал может приобретать важные свойства благодаря структурам за пределами одного размерного диапазона. Это типично, например, для природных материалов, таких как шерсть, кости и скорлупа.

Традиционные способы синтеза материалов обычно не позволяют одновременно контролировать структуру на нескольких масштабах длин.

Получение нанометровых частиц некоторых неорганических материалов может опираться на методы коллоидной химии, химии-органики затем могут посоветовать, как присоединить молекулярные мостики к поверхности частиц, чтобы соединить их

вместе. В любом случае этот вид микроскопической манипуляции сильно отличается от методов формования, с которыми традиционно оперируют специалисты в области строительного материаловедения.

Профессор Сергей Петрович Капица стал широко употреблять термин «мезофизика», как научное направление, имеющая дело с явлениями в промежутке между квантовым миром и макроскопическим миром. Здесь проявляются, часто самым неожиданным способом, весьма интересные эффекты. Более того, важнейшие макроскопические свойства материалов находят объяснение именно в особенностях структуры на мезоуровне.

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.

Путь от вещества к полезному материалу с конкретным набором потребительских свойств совсем непрост. Для решения проблем создания материалов с заданными свойствами необходим системный подход, в котором целесообразно опираться на системы фундаментальных физико-химических принципов и понятий.

Керамика – древнейшее искусство и мастерство, секреты которого передавались из поколения в поколение, на наших глазах преобразуется 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»*. Одновременно целесообразно принять на вооружение так называемый третий закон Кларка: *«Любая достаточно развитая технология неотличима от волшебства»*.

## Исторические аспекты

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.

Семидесятые годы прошлого столетия в науке называют временем "материаловедческой революции". Она привела к созданию целого ряда новых материалов – технической керамики, волокнистых и наполненных композиционных материалов, а затем и материалов с поверхностными покрытиями.

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.

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 врожденное 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.

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. 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. А уже через тысячу лет там же было освоено производство цветного кирпича.

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.

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». 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.

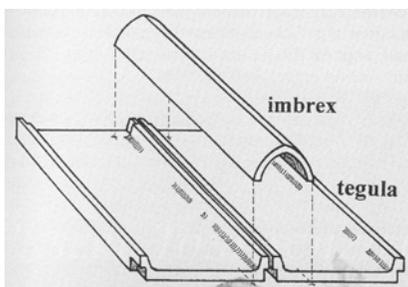
Отметим, что понадобилось XX столетий, чтобы техника сушки кирпича получила научное обоснование, на современных заводах время сушки такого кирпича доведено до 8 часов.

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.

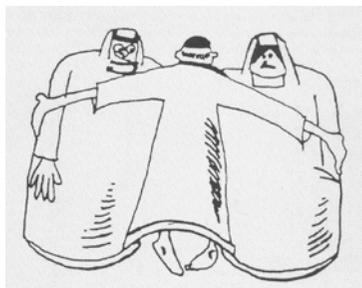
В эпоху Сунн (960–1279) огромную популярность завоевал *селадон* – так называли толстостенные керамические изделия, покрытые светло-зелёной глазурью. Монохромный материал различных оттенков, из которого изготавливали украшенные гравировкой кувшины и вазы, внешне сильно напоминает полудрагоценные камни, такие как нефрит.

Еще в древности люди осознали, что ни один материал не может дать человеку то же чувство тепла, то же чувство надежности, ту же нужную ему связь с землей, которая присутствует в архитектурном пространстве, создаваемом кирпичом. Природа подарила человеку бесконечное многообразие минералов, их симметрия, гармоничное сочетание цвета и формы не могли не вдохновлять на создание сооружений, гармонично сочетавших высокие эстетические характеристики с функциональными свойствами. Особое внимание уделялось прочности и долговечности строительных материалов. Ни ураганы, ни землетрясения, ни бесконечные войны не помешали строительным материалам дожить до наших дней. Мы видим цветной и рельефный кирпич из дворца Дария в Сузах, до сих пор на улицах Рима сохранились плоский кирпич.

Известно, что кровли зданий испытывают значительные деформации под воздействием ветровых, температурных, сейсмических и других нагрузок. Проблема заключалась в том, как сохранить целостность покрытия в условиях неизбежных деформаций. Еще в 7 столетии до н.э. греки заметили, что таким универсальным покрытием, сохраняющим целостность при любых деформациях, является чешуя, где каждый элемент «конструкции» крепится к основанию только в одной точке с соответствующим нахлестом элементов друг на друга. Так греки изобрели черепицу. Римляне ее усовершенствовали, а немцы на ее основе разработали вид черепицы «монах и монашки», ставшие прообразом многих видов современной черепицы.



Римская черепица



Черепица «монах и монашки»

Персидский город Нишапур стоял на одном из великих мировых торговых путей, пока в 1221 году его не разрушили монголы. Он был одним из центров производства керамики, наряду с городами Рей, Самарканд, Амоль и Сари. Благодаря техническому прогрессу здесь возникает необычайное разнообразие форм и идёт постоянное обновление декоративных изделий. Применение оксида олова (оловянной глазури), *ангоба* – покрытия из цветной глины позволило выпускать великолепные образцы. Некоторые из них, созданные одновременно с расцветом аналогичного стиля в китайском гончарном искусстве, изумляют нас своей "современностью": абстрактные узоры, брызги, крапины и т.д. напоминают нам лирическую небрежность двадцатого века.

В древней Руси, богатой лесами, керамика не играла столь большой роли, как в странах Средиземноморья, на Востоке или в Средней Азии. Русские гончары делали посуду, глиняные игрушки,

плоский обожженный кирпич - «плинфу», по размерам, совпадающим с древнеримским кирпичом. Из плинфы сооружались наиболее значительные здания – храмы, дворцы. В Москве образовалось большое поселение гончаров – Гончарная Слобода. Выпускали в Гончарной Слободе кровельную черепицу и особенно характерные для русской керамики печные изразцы – глазурованные и красиво расписанные декоративные кирпичи.

Первый жилой кирпичный дом митрополита Ионы построен в Москве в 1450 году. Вскоре начали появляться и купеческие кирпичные дома. В последующие годы (1490, 1493) направлялись российские послы в Европу для привлечения специалистов. Первые итальянские мастера произвели переворот в Московском строительном деле, при них в России сложилась отечественная школа специалистов каменно-кирпичных сооружений. Родоначальником дел по строению Московского Кремля и города был итальянский мастер Аристотель Фиорованти. Примерно в это время были введены правила, которые определяли размеры и качество кирпича. «Аристотелевский кирпич» имел в длину 6,5 вершка, ширину – 2,5 вершка и толщину 1,5 вершка (289,11×67 мм). На Руси стали производить и огнеупорный кирпич для кладки каминов, шведских и голландских печей, а также изразцы. Своей огнеупорной глины в России еще не знали, она тогда завозилась из Германии и стоила очень дорого. В это же время появляется черепица для кровель.

Одним из лучших в мире памятников зодчества и строительной керамики является храм Василия Блаженного на Красной площади в Москве, сооруженный Постником и Бармой четыреста лет назад как раз рядом с Гончарной Слободой, располагавшейся в Зарядье. При Петре I строительство кирпичных жилых домов в Петербурге, Москве и других крупных городах получило большой размах.

В Казанском крае в первой половине XVII века были в ходу, главным образом, красные рельефные изразцы. Большое количество такого рода фрагментов были обнаружены в д. 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.

Гончарный завод в Раифе послужил толчком для развития в XVIII веке кустарных гончарных мастерских в Казани. В деревне Ометьево крестьянами Федотовым, Ивановым выделялись 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 выделял 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 равнодушно было встречено казанцами и 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. Свод в здании библиотеки и сейчас находится в прекрасном состоянии.

Среди многообразия старинных керамических изделий выделялись своеобразные сосуды в виде конуса, дно которых имело сферическую форму и получивших название сфероконусы. Специалистам, изучающим культуру средневековых городов, эти характерные сосуды хорошо известны: они встречаются в Египте, Передней и Малой Азии, в Закавказье и в Крыму. В значительном количестве они были обнаружены при раскопках Билярского и Болгарского городищ, которые в разное время были столицами Волжской Булгарии – первого государственного формирования на Средней Волге. Сегодня это территория Алексеевского и Спасского районов Республики Татарстан. Вызывает восхищение, что эти изделия за 1000 лет существования прекрасно сохранились и до сих пор являются целыми, что можно объяснить их чрезвычайно высокой прочностью. Исследования показали, что сфероконусы имеют твёрдость по шкале Мооса 7–8, что соответствует твёрдости кварца. Все найденные в Билярске и Болгарах сфероконусы были изготовлены с применением гончарного круга. Многие из них снаружи покрыты тонким слоем ангоба. Вероятно, это была попытка средневековых билярских мастеров воспроизвести китайский фарфор из местного сырья и по прочности им это удалось.

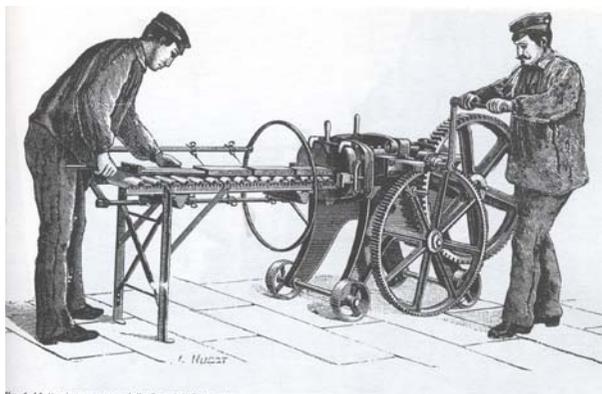
Не менее поразительным является высокое качество керамических труб из Болгарского городища 14 века. Эти трубы длиной до 40см изготавливались с использованием гончарного круга с высокой точностью, их твёрдость по шкале Мооса составляет 6-7. Многие десятки метров таких труб прекрасно сохранились и хранятся в местном музее.

Вероятно, столь высокое искусство керамики пришло в Волжскую Булгарию из Ирана, переживавшего могучий взлёт культуры. В те годы в Иране налаживалось – под влиянием Китая – производство высоко ценившейся керамики, развивалась гончарная техника, появился собственный архитектурный стиль, распространившийся на все исламские страны.

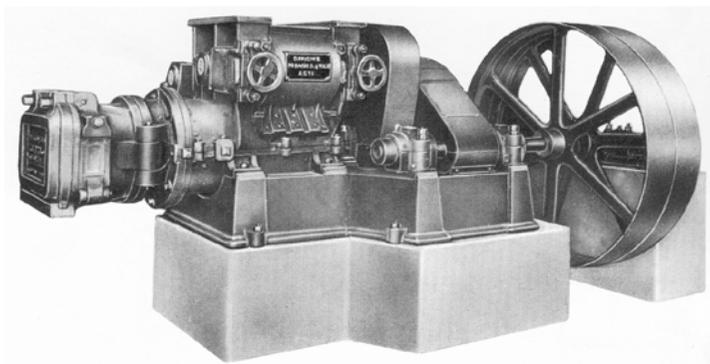
Для производства различных керамических материалов (кирпича, плитки, черепицы, пустотелых или поризованных блоков) использовались различные керамические массы, которые

после соответствующего обжига давали различные по минеральному составу и микроструктуре изделия. Так, керамические плитки Древнего Египта (3000 лет до н.э.) изготавливались из массы, состоящей преимущественно из кварцевого песка, египетский фаянс содержал в исходной композиции карбонаты. Индийские ученые опубликовали исследования керамических кирпичей, сохранивших высокие прочностные характеристики после 2000-летней эксплуатации. Современный фазовый анализ показал наличие в изделиях кварца, кристобалита, различных шпинелей и полевых шпатов.

Постепенно ремесло керамики стало превращаться в технологию, основанную на многовековом практическом опыте.



Первые приспособления для формования керамики. XIX в.



Первый пресс-экструдер инженера Морандо. Италия, 1930г.

В XVIII-XIX веках стали появляться простейшие машины и приспособления для производства как художественной, бытовой так и строительной керамики. Сегодня промышленное производство керамики в значительной степени роботизировано.



Роботы на заводе по производству черепицы, Франция, 2002 г.

Серьезные исследования сырья начались лишь в XIX веке, вероятно, с серии работ директора национальной мануфактуры в Севре А.Броннора (A.Brongiard), 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.

С открытием в 1912 году рентгеновских лучей метод Дебая и Шерера позволил установить и изучать кристаллическую структуру. В последующих работах Лаймуса Полинга, П.П.Будникова и других были сделаны серьезные шаги для понимания структуры глинистых минералов.

*Природа сама наилучшим образом создает каждую из вещей и откровенно демонстрирует нам это, но мы не умеем видеть и слышать.*

Ральф Уолдо Эмерсон – американский поэт и философ

## **1. Сырье для керамической промышленности**

### **1.1. Силикаты**

Два элемента "близнецы" 14 группы Периодической системы – углерод и кремний – имеют идентичное строение внешней электронной оболочки, что позволяет им иметь по 4 пространственно ориентированных ковалентных связей. Углероду мы обязаны многообразием органического мира, а кремнию – всему многообразию неорганического мира.

Многообразие силикатов связано со способностью атомов кремния соединяться между собой через атомы кислорода, образуя кремнекислородные радикалы различного строения.

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 растворов в коллоидах имеется поверхность раздела между частицами силикатов и дисперсной средой. Халцедоны и опалы ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), в которых вода (её содержание непостоянно) является дисперсной средой, - пример таких систем.

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  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 кирпичиком" силикатов и алюмосиликатов является атом кремния (алюминия), окружённый четырьмя атомами кислорода – кремне- (алюмо-) кислородный тетраэдр (рис.1.1).

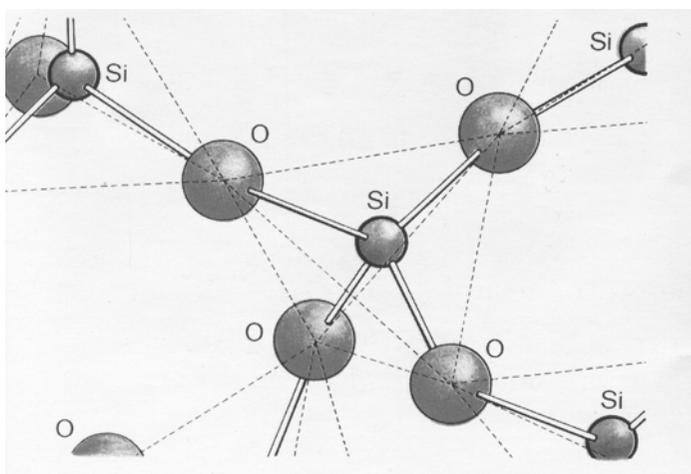


Рис. 1.1. Кремнекислородный тетраэдр

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.

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 приспособляется к основному катионному остову и как бы обволакивает его. Структура кремнекислородных радикалов очень многообразна и зависит от природы катионов.

Рассмотрим минеральный состав земной коры с позиций строения кремнекислородных радикалов. К основным минералам 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 тетраэдрами  $[SiO_4]^{4-}$ , 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 бесконечные метасиликатные цепочки. Главным мотивом структуры пироксенов являются (рис.2) цепочки  $SiO_4$  тетраэдров, вытянутые по оси. В пироксенах тетраэдры в цепочках поочередно направлены в разные стороны

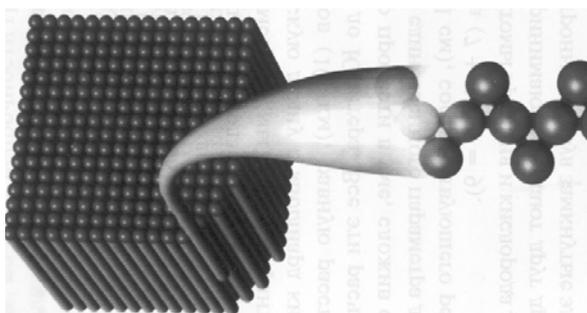


Рис. 1.2. Вытянутая цепочка атомов пироксена

Следующей ступенью полимеризации являются соединения, содержащие ленточные кремнекислородные радикалы.

К ленточным силикатам относятся амфиболы – гидросиликаты кальция, магния, железа. Амфиболы - представители большой группы

сложных горообразующих минералов, характеризующихся силикатной структурой с двойной цепью ( $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ). Все они содержат воду в виде ионов  $\text{OH}^-$ . Эти породы, 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 слоев. Причем первый состоит из атомов кремния и кислорода, второй – из атомов магния и кислорода. Вследствие того, что один слой таких минералов (кислород - кремний) тоньше другого (магний – кислород), эти слои начинают сворачиваться в рулон (рис.1.3).

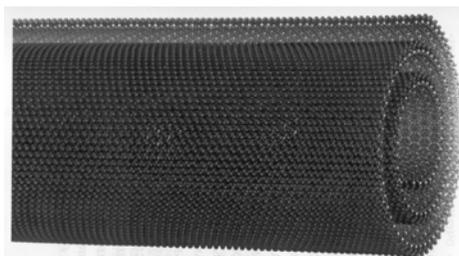


Рис. 1.3 .Структура серпентинита, напоминающая «свернутый коврик»

Дальнейшая конденсация приводит к образованию слоистых силикатов. К их числу относятся слюды и **глины**.

В течение ряда лет многие исследователи, изучавшие глинистые материалы, предполагали, что последние состоят из исключительно малых частиц ограниченного числа глинистых минералов, что послужило созданию так называемой глинисто-минеральной концепцией. Согласно глинисто-минеральной концепции, глины обычно состоят из исключительно малых кристаллических частиц одного или более глинистых минералов. 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 (рис.1.4).

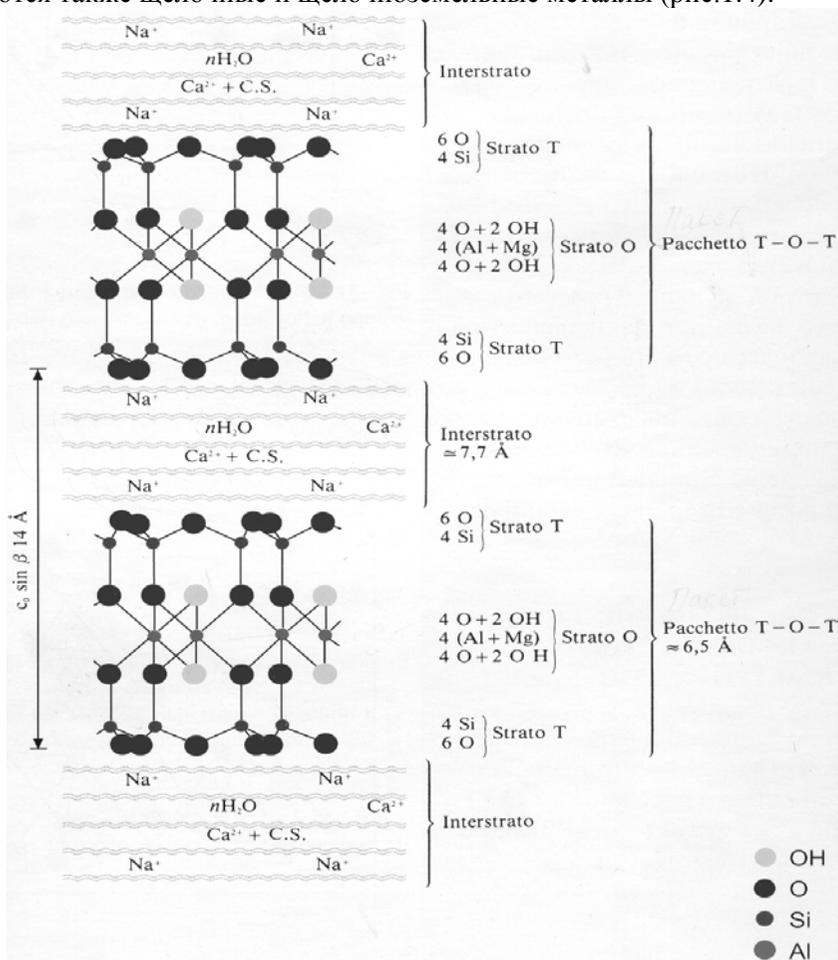


Рис.1.4.Кристаллическая структура глинистого минерала монтмориллонит

В кристаллической решетке глинистых минералов расстояние между положительно заряженным ионом кремния и отрицательно заряженными атомами кислорода составляет 162 пм. Отрицательно заряженные атомы кислорода в основании тетраэдрического слоя создают достаточно сильное локальное электрическое поле (рис.1.5).

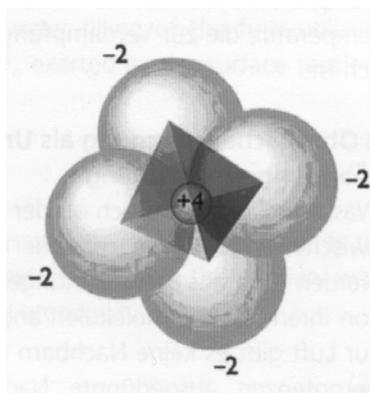


Рис. 1.5. Распределение зарядов в тетраэдрическом слое

В миллиметровом и микрометровом диапазонах локальные различия зарядов компенсируются и зерна кварца в слое глинистого минерала остаются электрически нейтральными. В нанометровом диапазоне, однако, различия зарядов имеют весьма существенное значение (напомним, что в молекуле воды расстояние между атомами кислорода и водорода составляет 0, 096 нм). В случае изоморфного замещения атомов кремния на атомы алюминия или железа глинистая частица может обладать отрицательным зарядом и в более крупном масштабе.

Структура глинистых минералов, как правило, состоит из слоистых гидроалюмосиликатов (рис.1.6).

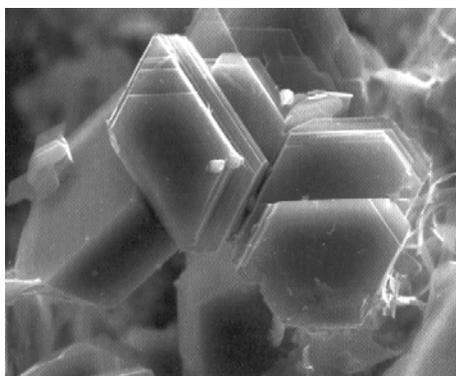


Рис.1.6. РЭМ изображение глинистого минерала

Некоторые глины состоят из одного глинистого минерала, но многие глины представляют собой смесь глинистых минералов. Кроме глинистых минералов, глинистые материалы могут содержать некоторое количество неглинистых минералов, из которых наиболее важными являются кварц, кальцит (рис.1.7), полевой шпат и пирит. Многие глинистые материалы содержат также органическое вещество и растворимые в воде соли.

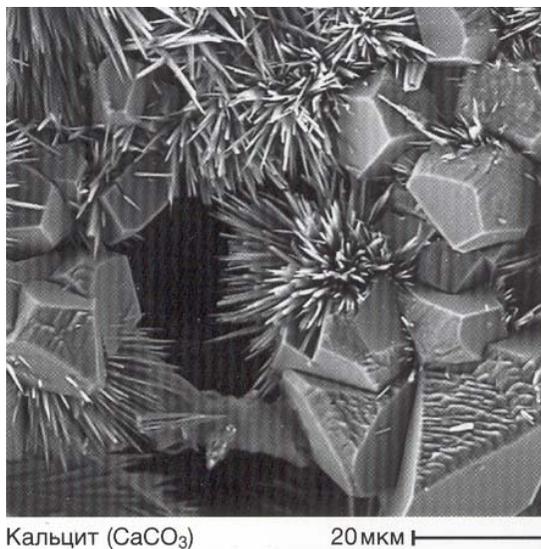


Рис.1.7 Микроструктура кальцита

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.1.8). 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

Бесконечное разнообразие геологических процессов делает эти материалы чрезвычайно сложными. Их минеральная структура на микро и наноуровнях делает их чрезвычайно чувствительными к различным воздействиям.

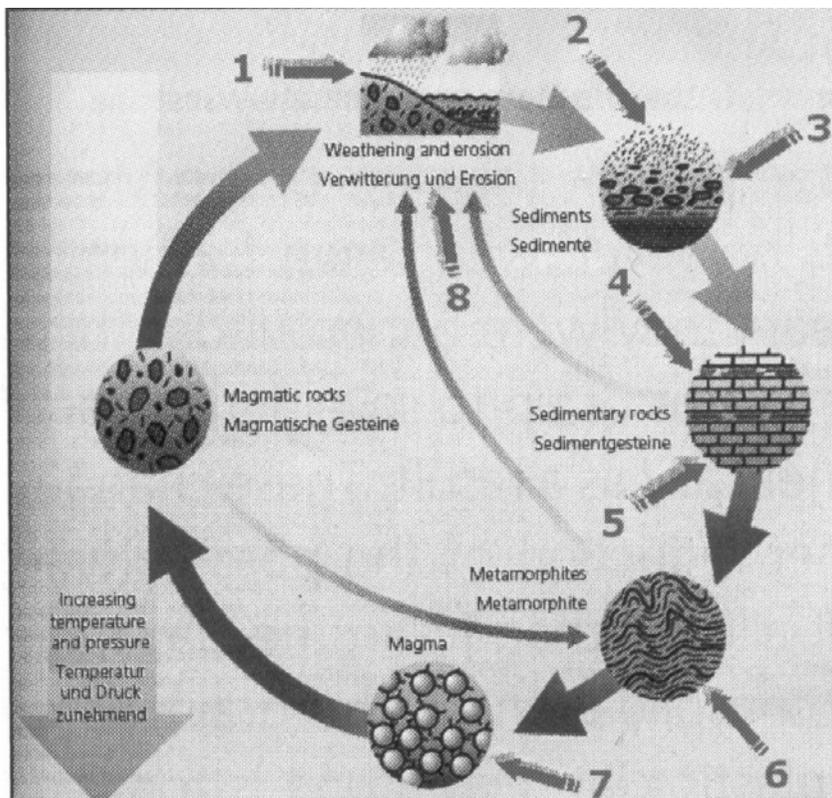


Рис. 1.8. Кругооборот геологических процессов:

Следующей 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.

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.1.9).

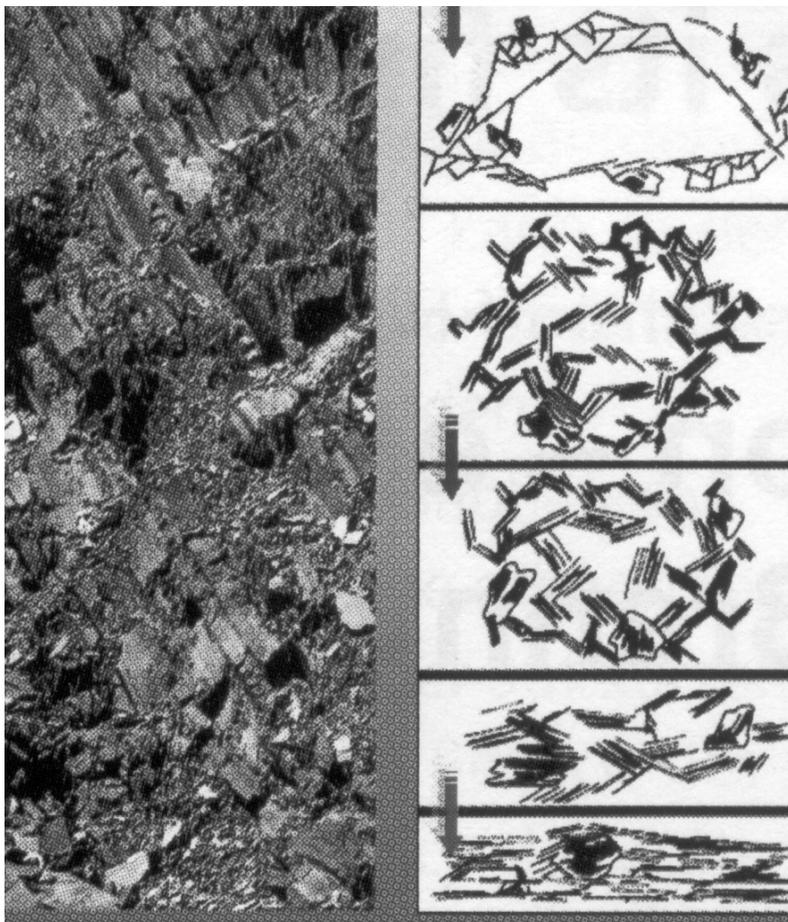


Рис.1.9. Метаморфизм глин