**Лекционный материал**

**Тема 1. Фазовый состав, макро- и микроструктура керамики**

Применение различных видов керамики предопределяется совокупностью их свойств – механических, теплофизических, электрофизических, химических и других. В свою очередь, свойства зависят от химического и минерального состава сырья, а также (иногда в решающей степени) от структуры керамики, определяемой технологией, то есть характером подготовки порошков и масс, методами формования, уровнем термической обработки. Таким образом, имеется четкая зависимость в цепочке сырье – технология – структура – свойства – применение.

**Строение керамики**

Под строением понимают взаимное пространственное расположение различных структурных элементов керамики, которыми могут быть зерна, волокна, кристаллические, стекловидные и аморфные образования, а также поры, находящиеся как между, так и внутри других структурных элементов.

Обычно различают макроструктуру (называемую также текстурой) и микроструктуру, между которыми в принципе нет четкой границы. Макроструктура практически характеризует то, что различимо невооруженным глазом или при небольшом увеличении, получаемом, к примеру, с помощью бинокулярной лупы. При этом можно различить крупные зерна наполнителя, раковины и крупные поры, выплавки и заметные трещины; можно оценить также ориентировочно степень равномерности смешения порошков, качество прессования, наличие перепрессовочных трещин, дефектов полуфабриката при холодном и горячем шликерном литье, размеры газовых ячеек в пенокерамике, распределение выгорающих добавок при изготовлении теплоизоляционных и фильтрующих изделий и т. п.

Микроструктура характеризует все то, что можно рассмотреть при значительном увеличении с использованием микроскопа и других видов инструментальной диагностики. Единого подхода к этой области нет, отсутствуют и соответствующие стандарты. По существу каждый исследователь, в зависимости от характера строения изучаемого объекта и поставленной задачи (что необходимо рассмотреть и оценить), выбирает методы исследования, приборы, препараты для изучения и степень увеличения. Последняя может изменяться от десятков до десятков тысяч раз, то есть на несколько порядков. Естественно, чем больше степень увеличения, тем меньше размеры видимых и поддающихся идентифицированию объектов структуры керамики. В связи с этим К. К. Стрелов предлагает выделить несколько характерных порядков (масштабов) микроструктуры.

Микроструктуру первого порядка можно оценить при увеличении в 25-40 раз, которое позволяет рассмотреть зерна, связку и относительно крупные поры, оценить величину, форму минеральных агрегатов и пор, их взаимное расположение и количественное соотношение.

Микроструктуру второго порядка можно оценить при увеличении в 70-400 раз, которое позволяет рассмотреть строение собственно зерен и связки, распределение кристаллов и стекловидной фазы в отдельных агрегатах, расположение пор внутри зерен, форму и размеры кристаллов, кривизну их граней, сфероидизацию пор, характер дислокационных структур, показатели преломления и т. п. Обычно структура второго порядка является объектом классического петрографического анализа с использованием обычных микроскопов.

Микроструктуру третьего порядка оценивают при увеличении в 500-1000 раз, позволяющем рассмотреть внутреннее строение кристаллов, внутрикристаллическую пористость, степень разориентировки кристаллов, трещины спайности, дислокации и другие дефекты кристаллического строения; можно оценить такие процессы, как образование и распад твердых растворов, спекание, диссоциацию, окисление, химические и фазовые превращения, старение и другие явления.

Микроструктуру первого и второго порядков обычно оценивают в проходящем свете на тонких шлифах толщиной 0,015-0,030 мм, достоинством которых является возможность оценки оптических констант присутствующих фаз и на этой основе их идентификацию, а также на полированных до зеркальности шлифах в отраженном свете с использованием металлографического микроскопа. При этом можно наблюдать различия в рельефе и в отражательной способности отдельных фаз, особенно после соответствующего химического травления подобранными для каждого метода реагентами. Выбор препарата для исследования определяется характером объекта, его твердостью, размерами кристаллов и многими другими обстоятельствами. Подготовка шлифов является сложной ответственной операцией и требует определенных навыков.

Еще более тонкие детали микроструктуры керамических объектов можно рассмотреть с помощью электронных микроскопов, разрешающая способность которых значительно выше, чем у оптических. При увеличении в десятки тысяч раз удается различать очень мелкие объекты, их размер, форму, границы, однако нельзя определить оптические константы, что затрудняет диагностику кристаллов и других минеральных фаз.

Поэтому целесообразно сочетать микроскопические методы анализа с рентгеновскими и спектральными. Внедрение в практику исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного методов существенно расширило возможности изучения фаз, обладающих кристаллическим строением. При этом можно идентифицировать сверхвысокодисперсные объекты размером до 0,01-0,001 мкм, определять параметры кристаллических решеток, оценивать характер образующихся твердых растворов и т. п.

Что касается особотонкой структуры на атомно-молекулярном уровне (дефекты решеток, типы химической связи и т. п.), то для ее оценки применяют такие методы как инфракрасная спектроскопии, ядерно-магнигный резонанс, электронно-парамагнитный резонанс и некоторые другие.

Конкретная реальная структура и фазовый состав различных видов керамики строительного, хозяйственного, технического, огнеупорного, теплоизоляционного и другого назначения описаны в соответствующих технологических разделах учебника. В рамках данной главы ниже рассмотрены лишь принципиальные особенности макро- и микроструктуры керамики безотносительно к химическому составу и назначению.

По строению все керамические изделия можно разделить на два класса: грубокерамические и тонкокерамические. К первому классу относится большая часть материалов строительного назначения, промышленные огнеупоры, некоторые виды теплоизоляционных и фильтрующих материалов, абразивы. Ко второму классу относится большая часть хозяйственной керамики (посуда), санитарно-технические изделия, плитки облицовочные и для полов, практически вся техническая керамика, включая электротехнический фарфор, многие кислотоупорные изделия, машиностроительная и конструкционная керамика, биокерамика и др.

В грубой керамике неоднородность строения видна при визуальном осмотре без увеличения; можно легко обнаружить крупные зерна, поры, хорошо различима многофазность, мелкие трещины, различная окраска отдельных фаз, наличие рельефа, шероховатость поверхности.

В большинстве случаев технология грубокерамических изделий предусматривает преднамеренное введение в исходную массу зерен заполнителя (в том числе крупные размером до 3-5 мм), общее содержание которого может достигать 80-85 % (например, в многошамотных огнеупорах). Цель введения зернистого заполнителя многопланова: повышение плотности заготовки, снижение усадки в сушке и обжиге, получение крупногабаритных изделий с четкими гранями и ребрами, облегчение бездефектного обжига, повышение термической стойкости и др.

При введении зерен заполнителя получают изделия зернистого строения. Этот прием позволяет путем рационального выбора размера и соотношения отдельных фракций, давления прессования и других технологических параметров, получить уже в ходе прессования или вибролитья плотнейшую упаковку частиц системы и соответственно, высокую плотность обожженных изделий с пористостью до 12-15 %. Однако при введении зерен заполнителя ни высоким давлением прессования, ни режимом обжига нельзя добиться полного уплотнения до нулевой открытой пористости, так как этому препятствует скелет из контактирующих зерен заполнителя. Более того, находящаяся в промежутках между зернами тонкозернистая (связующая) часть шихты в обжиге спекается, претерпевает усадку, что ведет к ее отрыву от зерен заполнителя и созданию дополнительных пор и микротрещин. Таким образом, грубозернистые изделия с заполнителем всегда остаются пористыми и неполностью спекшимися, их пористость лежит в пределах от 12-15 до 25-30 %.

В то же время следует отметить, что структура собственно зерен заполнителя и связующих участков является тонкозернистой, часто беспористой, полностью спекшейся. Их состав в ряде изделий может быть очень сложным, состоять из нескольких кристаллических фаз и стеклофазы, при этом размеры кристаллов могут быть столь мелкими, что их можно обнаружить только при очень большом увеличении.

Что касается грубозернистых изделий строительного назначения, то в шихту при их изготовлении редко вводят зернистый заполнитель. Здесь роль природного заполнителя играют присутствующие в исходном глинистом сырье грубые примеси кварца, полевого шпата, слюды и других минералов, которые, однако, не создают скелета, а вкраплены в основную остеклованную тонкозернистую массу, образующуюся в обжиге из глины и присутствующих высокодисперсных примесей.

В изделиях строительной керамики преднамеренно создают высокую пористость за счет низкой температуры обжига для получения облегченных материалов, обладающих высокой звуко- и теплоизоляционной способностью.

В изделиях абразивного назначения роль зернистого заполнителя играют собственно зерна абразивного материала (корунд, карбид кремния), которые скрепляют в ходе термообработки керамическими связками или металлами, а также полимерными материалами. При этом в изделиях имеется значительная пористость.

Примерно на таком же принципе основано изготовление фильтрующей керамики. Зерна заполнителя (шамот, кварцевый песок), величиной и содержанием которых регулируют размер пор и проницаемость, связывают при термообработке глинистой составляющей, либо жидкими связующими типа растворимого стекла, алюмо- и хромофосфатов.

В отличие от грубокерамических изделий, в тонкой керамике дискретность строения невооруженным глазом обнаружить нельзя, в том числе при наличии заметной пористости (например, в фаянсе), так как размер пор обычно очень мал.

Характерной особенностью технологии тонкокерамических изделий является использование в качестве исходного сырья порошков, как правило, размером < 60 мкм (проход через сито № 006, что соответствует 10000 отв/см2) при наличии значительного количества частиц размером <1 мкм, а при использовании химических методов подготовки – порошков размером порядка десятых и сотых долей микрометра (нанотонких).

Мелкие исходные порошки и предопределяют образование тонкозернистой структуры в ходе формования, при этом присутствующие многочисленные поры по размерам заметно уступают исходным зернам. В ходе термической обработки, в зависимости от химической и минеральной природы исходных материалов, а также режима обжига, первичная структура, заложенная при формовании, может претерпевать различные и притом весьма существенные изменения.

Тонкокерамические изделия отличаются большим разнообразием. Обобщенно можно выделить несколько характерных типов структур керамики: 1) монолитная спеченная, в идеале с теоретической плотностью, однофазная; 2) монолитная спеченная обычно с небольшой закрытой пористостью, многофазная; 3) неполностью спеченная с заметной пористостью, однофазная или многофазная; 4) ячеистая, пустотно-спекшаяся, или неспекшаяся, однофазная или многофазная; волокнистая.

К разновидности 1 относятся керамические изделия на основе тонких порошков, уплотняющихся по механизму твердо-фазового спекания (например, из чистых оксидов и некоторых бескислородных соединений). При оптимальных технологических параметрах в ходе обжига образуется монолитный беспористый однофазный материал с плотностью, близкой к теоретической. В худшем случае сохраняется небольшая закрытая пористость непосредственно внутри кристаллов, размер которых можно регулировать различными приемами. Строение подобной керамики характеризуют обычно ограниченным числом параметров: относительной плотностью, размером и формой кристаллов, оцениваемой по микрофотографии полированного шлифа.

К разновидности 2 относятся многочисленные типы керамики, получаемые из нескольких видов сырья и уплотняемых преимущественно по механизму жидкофазового спекания. Это различные изделия хозяйственного, санитарного и электротехнического фарфора; электроизоляционная керамика на основе стеатита, форстерита, кордиерита; высокоглиноземистая керамика различного назначения. Указанные материалы обычно имеют нулевое водопоглощение, содержат 2-5 % закрытых пор и состоят из одной или нескольких кристаллических фаз и стекловидной фазы.

Для характеристики микроструктуры такой керамики требуется значительно больше параметров. Кроме показателей плотности и пористости необходимо указать наименование кристаллических фаз, их содержание, размеры и форму кристаллов, соотношение кристаллических фаз и стекла, показатели преломления. Особое внимание уделяется стекловидной фазе, поскольку она оказывает существенное влияние на все свойства керамики. Поэтому приходится использовать многочисленные методы анализа – в первую очередь петрографию с использованием прозрачных шлифов, рентгенографию, а также электронную микроскопию, поскольку размеры кристаллических образований часто ниже разрешающей способности оптических микроскопов.

К разновидности 3 относятся керамические изделия, которые плохо спекаются, например из-за слабого развития диффузионных процессов (некоторые нитриды, карбиды и другие соединения с ковалентным типом связи). В такой керамике после обжига сохраняется значительная пористость. Примером может служить реакционно-спеченная керамика на основе нитрида и оксинитрида кремния, кварцевая керамика и ряд других материалов.

Пористость может сохраняться также из-за недостаточности жидкой фазы для получения плотного материала, что имеет место, например, при изготовлении фаянсовых, полуфарфоровых и других подобных изделий. Иногда преднамеренно соответствующими приемами сохраняют пористость в готовых изделиях для получения определенных необходимых свойств (например, при изготовлении носителей катализаторов, матриц для пропитки электролитами и т. п.).

Такого рода керамика может быть однофазной и многофазной. Для характеристики ее микроструктуры наряду с вышеуказанными сведениями о фазовом составе и плотности часто необходимо более полно оценивать поровую структуру (величину пористости, размер и распределение пор по размерам, газопроницаемость и др.), о чем будет сказано ниже.

К разновидности 4 относится полученная разными методами ячеистая керамика разной плотности. В зависимости от спекаемости исходного сырья такого рода изделия могут быть: 1) пустотно-спекшимися, т. е. имеющими сравнительно крупные обычно сферические пустоты, образованные введением газообразователей, и спеченный каркас вокруг газовых ячеек; 2) то же, но с неспеченным каркасом, содержащим многочисленные поры обычных размеров. У первых в зависимости от соотношения твердой и газовой фазы часть пустот может быть полностью закрытой, изолированной друг от друга и внешней среды.

В изделиях такого рода наряду с характеристикой фазового состава обычно дается подробное описание макроструктуры, т. е. пористости, размера и распределения по размерам крупных пустот, проницаемости и других, а также микроструктуры собственно ячеистого каркаса, т. е. размер и габариты кристаллов, которые иногда принимают причудливые формы, повторяя конфигурацию пор.

В связи с разработкой многочисленных новых, в том числе композиционных керамических изделий (керметов, волокнистых и др.), получены изделия со структурами, отличающимися от вышеописанных, например, слоистыми, слоистогранульными и др.