

УДК 666.1002.34

*СЕМУХИН БОРИС СЕМЕНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
bss@ispms.tsc.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4*

*АЛТАРЕВА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛОВНА, аспирант,
altarevalm@mail.ru*

*ВОТИНОВ АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ, аспирант,
chillerus@gmail.com*

*ОПАРЕНКОВ ЮРИЙ ВАДИМОВИЧ, аспирант,
sprite@sibmail.com*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен новый способ управления структурой и свойствами пеностеклольных материалов. Показано, что если в матрице материала будут находиться либо частицы остаточного кварца, либо дополнительно введенные наноразмерные частицы, то свойства материала резко изменятся, при этом меняются характеристики структуры на разных масштабных уровнях. Таким образом, можно управлять структурой и свойствами материала с помощью изменения содержания малого количества частиц. Впервые предложен научный критерий управления структурой пеностеклокристаллических материалов.

Ключевые слова: структура; пеностекло; критерий упаковки; модифицирующие частицы.

*BORIS S. SEMUKHIN, DSc, Professor,
semoukhin@yahoo.com*

*Institute of Strength Physics and Materials Science,
8/2, Akademicheskii Ave., 634021, Tomsk, Russia
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

*LYUDMILA M. ALTAREVA, Research Assistant,
milaia@sibmail.com*

*ALEKSANDR V. VOTINOV, Research Assistant,
chillerus@gmail.com*

*YURI V. OPARENKOV, Research Assistant,
sprite@sibmail.com*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

FOAM GLASSCERAMICS STRUCTURE AND PROPERTIES CONTROL

The paper presents a new method of control for the structure and properties of foam glassceramic materials. It is shown that the properties and the structure of glassceramics are modified at different scale levels either in presence of residue quartz particles or while introducing additional nanoscale particles. Thus, it is possible to control the structure and properties of material modifying the amount of the small content of particles. For the first time, the scientific criterion is proposed for the structure control of glassceramic materials.

Keywords: structure; foam glass; test package; modifying particles.

Разработка новых строительных материалов с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками является актуальной задачей современного материаловедения.

Цель работы: разработка научно обоснованного критерия управления структурой и свойствами для обеспечения безопасности производства и эксплуатации нового типа строительных полифункциональных пеностеклокристаллических материалов с наноструктурными составляющими.

Особенно интересны в научном плане разработки материалов с наноструктурными составляющими, т. к. сами наночастицы или их комбинации обладают уникальными энергетическими свойствами. Использование наноструктурных и наноразмерных компонентов в строительных материалах возможно лишь при наличии высокотехнологичного современного производства, в котором исключены всяческие риски. Наличие таких рисков может привести к необратимым последствиям для проживания и работы людей в строениях, в которых использованы материалы с наноструктурными компонентами. На основании большого количества структурных исследований [1–8] материалов с наноструктурными частицами типа TiO_2 , ZrO_2 установлено их большое влияние в качестве модифицирующих добавок на механическую прочность и длительную стойкость материала при эксплуатации. Анализируя структуру пенокристаллического материала (ПСКМ) на разных масштабных и структурных уровнях, можно сформулировать необходимые требования к конструированию ПСКМ с высокими физико-техническими характеристиками. В качестве измеряемых экспериментально параметров критерия, определяющего эти характеристики, предлагается выбирать размеры и формы упаковки основных структурных единиц на разных масштабных уровнях. На рис. 1 представлены такие единицы на макроуровне – размеры и формы пор: на рис. 1, а форма упаковки пор может быть описана икосаэдрической симметрией («пентагон»), а на рис. 1, б – гексагональной («гексагон»).

Отметим, что для плотной упаковки пор на макроуровне необходимо гексагональное и икосаэдрическое расположение пор одновременно. Например, распределение пор по размерам при добавке 1,1 % ZrO_2 в шихту пеностеклокристаллического материала приводит именно к такому результату. Следует указать, что само распределение описывается нормальным законом (рис. 2), что говорит об упорядоченной картине распределения пор.

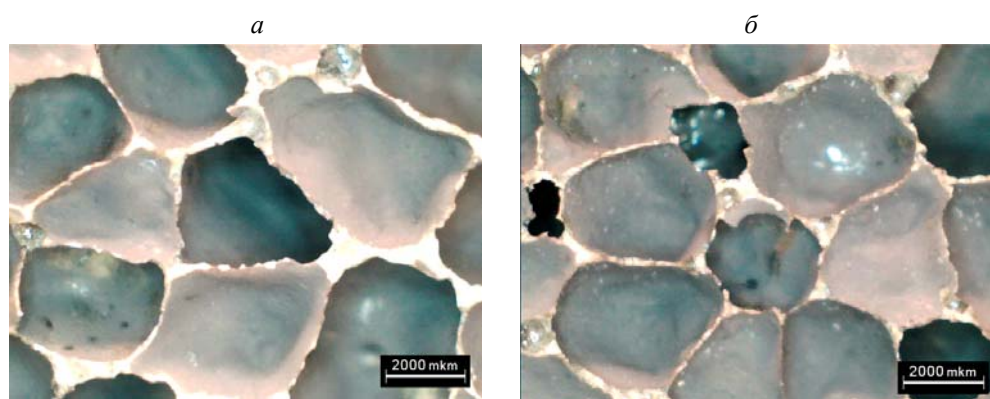


Рис. 1. Упорядоченные структуры пор ПСКМ с добавкой диоксида циркония 1,1 % вес.:
а – «пентагон»; *б* – «гексагон»

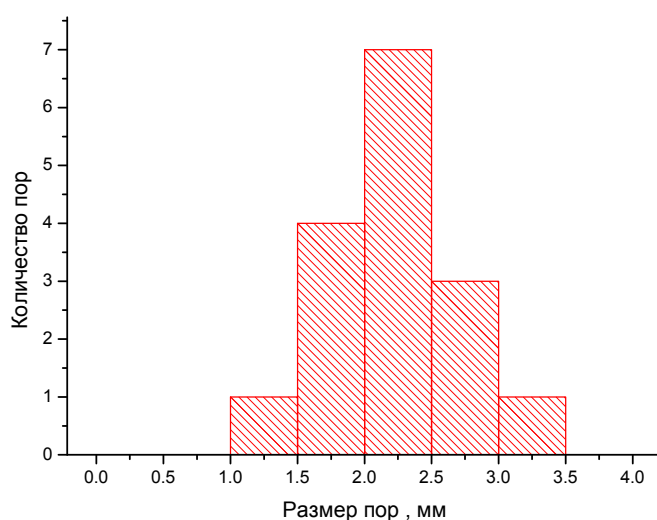


Рис. 2. Гистограмма распределения пор по размерам с добавками диоксида циркония 1,1 % вес.

На микромасштабном уровне управляемым параметром следует считать нанокластер (рис. 3).

На рис. 3, б приведено электронно-микроскопическое изображение пеностекла, полученное методом прямого высокого разрешения. Размер нанокластера не более 10 нм.

Таким образом, выбраны два управляемых параметра. Необходимо проанализировать, в рамках какой модели происходит организация структуры материала.

Согласно современным представлениям, все стекла имеют микро неоднородное строение. Речь идет об образовании в структуре микрообластей

размером от 1 до 20 нм, отличающихся химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении частиц. Прямые доказательства микронеоднородного строения стекол были получены методами рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и спектрального анализов. В нашем случае в качестве базовой модели структуры стекла взята классическая модель Лебедева [9], в которой микрокристаллиты располагаются в несколько ином по свойствам, относительно их самих, пространстве. Для анализа этого распределения кристаллитов использовали рентгеновскую дифрактометрию.

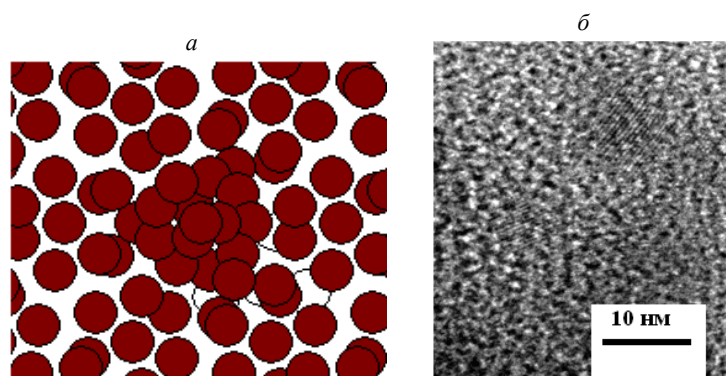


Рис. 3. Нанокластер пеностеклокристаллического материала:
a – модель; *б* – электронно-микроскопическое изображение

На рис. 4 приведен типичный вид картины рассеяния материала с нанокристаллитами.

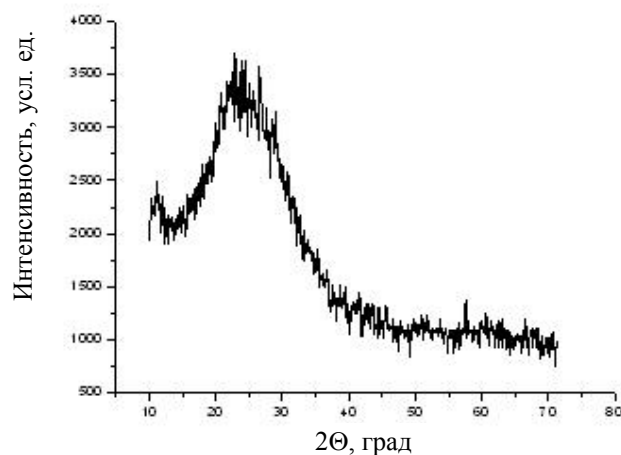


Рис. 4. Дифрактограмма пеностеклового материала

Получить информацию из этой картины обычными методами рентгеноструктурного анализа сложно. Приходится предположить, что дифракционный максимум, наблюдаемый на картине рентгеновского рассеяния, можно

идентифицировать как максимум, возникший в том же месте, где находился бы максимум дифракции от кристаллического SiO_2 . Определив его как рефлекс кристаллической фазы, можно определить и размеры кристаллитов. В этом подходе для определения размеров кристаллов необходимо измерять именно тот угол, который соответствует данному кристаллиту. Их можно выявить при съемке расфокусированным пучком рентгеновского излучения. Для расчетов была выбрана методика, базирующаяся на представлениях Уоррена. В своих ранних работах [10]. Б. Уоррен предложил рассчитывать размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости отражения по рефлексам, соответствующим индивидуальным кристаллитам. Для этого определяется угловое положение каждого такого рефлекса, а сами рефлексы аппроксимируются функцией Лауэ. Определив их угловое положение по формуле Уоррена

$$D = \frac{0,16\lambda}{\Delta \sin \theta}, \quad (1)$$

где D – размер кристаллитов; $\Delta \sin \theta$ – разность синусов углов дифракции дополнительного рефлекса от кристаллита и основного рефлекса; λ – длина волны излучения, можно рассчитать размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном анализируемой атомной плоскости, соответствующие каждому рефлексу.

Построение гистограммы размеров блоков и аппроксимация ее функцией Пуассона позволяют получить среднее значение размеров кристаллитов, рассчитанных с достаточной точностью в каждой точке сканирования матрицы стекла. Средняя величина кристаллитов в нашем случае равняется 5 нм, что согласуется с микроскопическими данными.

Таким образом, пеностеклокристаллические материалы характеризуются сложной атомной структурой на микроуровне, включающей в себя нанокластеры – кристаллиты и рентгеноаморфное поле матрицы стекла.

Критерий упорядоченной структуры пеностеклокристаллических материалов вытекает из необходимости построения иерархически соподчиненной системы как микро-, так и макроуровня.

Типичным набором таких систем является распределение в пространстве объекта нанокластеров и пор. Необходимым условием является образование кластеров, а необходимым и достаточным – иерархически соподчиненное сосуществование правильной с точки зрения симметрии упаковки пор и кластеров.

Итак, для получения пеностеклокристаллического материала с высокими физическими, технологическими и иными характеристиками необходимо эффективное воздействие на шихту путем введения в нее модифицирующих добавок. При правильном подборе этих добавок в материале в процессе стеклования образуются малые кластеры, располагающиеся упорядоченно в рентгеноаморфной матрице. При этом на уровне образования пор должна сформироваться упорядоченная структура пор с осями 5-й и 6-й симметрии. Основным показателем правильного выбора добавок предлагаем считать симметричный – наличие пор, упакованных по принципам симметрии кристаллов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Казьмина, О.В. Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, Б.С. Семухин // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 4. – С. 29–36.
2. Влияние кристаллической фазы межпоровой перегородки на прочность стеклокристаллического пеноматериала / В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, О.В. Казьмина, А.В. Мухортова, Н.А. Кузнецова // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 238–241.
3. Особенности деформации и разрушения пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, Ю.В. Опаренков, А.В. Мухортова // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 146–151.
4. Strength factors for glass foam / O. Kazmina, B. Semukhin, V. Vereshcagin, A. Mukhortova // SPSSM-4: 4th International Symposium on Structure – Property Relationships in Solid State Materials, June 24 – 29, 2012, Bordeaux, France. – P. 109.
5. Kazmina, O. Foam-Glass Crystal materials / O. Kazmina, B. Semukhin, A. Mukhortova // The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST 2012, September 17–21, Tomsk Polytechnic University. – V. 1. – P. 308–311.
6. Kazmina, O. Strengthening of Foam Glass Materials Nanomaterials for Structural, Functional and Biomedical Selected / O. Kazmina, B. Semukhin, A. Elistratova // peer reviewed papers from the Russian-German Forum on Nanotechnology. May 21–24, 2013, Tomsk, Russia Applications in Advanced Materials Research. – V. 872. – P. 79–84.
7. Казьмина, О.В. Влияние малых добавок диоксида титана на физико-механические свойства пеностекловых материалов // О.В. Казьмина, А.В. Елистратова, Ю.В. Опаренков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 2(43). – С. 110–117.
8. Влияние малых добавок диоксида циркония на акустические свойства пеностекловых материалов / Б.С. Семухин, А.В. Вотинов, О.В. Казьмина, Г.И. Ковалев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 6. – С. 123–131.
9. Lebedev, A.A. (1921): On the polymorphism and annealing of glass / A.A. Lebedev // Trudy Gos. Opt. Inst. 2, 1–20 (in Russ Randall, J.T., Rooksby, H.P. & Cooper., (1930) X-ray diffraction and the structure of vitreous solids. Z. Kristallogr. 75, 196–214.
10. Warren, B.E. Phys. Rev. – 1941. – V. 59. – № 9. – P. 693–698.

REFERENCES

1. Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S. Struktura i prochnost' penosteklokristallicheskih materialov iz nizkotemperaturnogo steklogranulyata [Structure and strength of foam glassceramic based on low-temperature quenched cullet]. *Fizika i khimiya stekla*, 2011. V. 37. No. 4. Pp. 29–36.(rus)
2. Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Kaz'mina O.V., Mukhortova A.V., Kuznetsova N.A. Vliyanie kristallicheskoi fazy mezhporovoi peregorodki na prochnost' steklokristallicheskogo penomateriala [Foam glassceramic strength depending on crystal phase of interpore partition]. *Russian Physics Journal*. 2011. V. 54. No. 11/3. Pp. 238–241. (rus)
3. Kaz'mina O.V., Semukhin B.S., Oparenkov Yu.V., Mukhortova A.V. Osobennosti deformatsii i razrusheniya penosteklokristallicheskih materialov [Deformation and fracture of foam glassceramics]. *Russian Physics Journal*, 2012. V. 55. No. 5/2. Pp. 146–151. (rus)
4. Kazmina O., Semukhin B., Vereshcagin V., Mukhortova A. Strength factors for glass foam // SPSSM-4: 4th International Symposium on Structure – Property Relationships in Solid State Materials, June 24–29, 2012, Bordeaux, France. P. 109.
5. Kazmina O., Semukhin B., Mukhortova A. Foam-glass crystal materials // *Proc. 7th Int. Forum "Strategic Technology IFOST 2012"*, 2012. V. 1. Pp. 308–311.
6. Kazmina O., Semukhin B., Elistratova A. Strengthening of foam glass materials nanomaterials for structural, functional and biomedical selected. *Proc. Russ.-Germ. Forum Nanotechnology*, Tomsk, 2012; *Advanced Materials Research*. 2013. V. 872. Pp. 79–84.

7. Kaz'mina O.V., Semukhin B.S., Elistratov A.V., Oparenkov Yu.V. Vliyanie malykh dobavok dioksida titana na fiziko-mekhanicheskie svoistva penostekol'nykh materialov [Titanium dioxide small additives effect on mechanical and physical properties of glass foam materials]. *Vestnik TSUAB*. 2014. No. 2. Pp. 110–117. (rus)
8. Semukhin B.S., Votinov A.V., Kaz'mina O.V., Kovalev G.I. Vliyanie malykh dobavok dioksida tsirkoniya na akusticheskie svoistva penostekol'nykh materialov [The effect of small additives of zirconium dioxide on acoustic properties of foam glass]. *Vestnik TSUAB*. 2014. No. 6. Pp. 123–131 (rus)
9. Lebedev A.A. On the polymorphism and annealing of glass. *Trudy Gos. Opt. Inst.* 2, 1–20 (in Russ Randall, J.T., Rooksby, H.P. & Cooper., (1930) X-ray diffraction and the structure of vitreous solids. *Z. Kristallogr.* 75, 196–214.
10. Warren B.E. *Phys. Rev.* 1941. V. 59. No. 9. Pp. 693–698.