

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

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*

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОСТЕКЛЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В статье рассмотрены результаты исследований физико-химических, механических свойств нового пеностеклокристаллического строительного материала, которые проявляются в результате применения добавок наноструктурных оксидов  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ . Показано, что наибольшего эффекта можно добиться, используя самые малые дозы. Эффект позволяет целенаправленно управлять производством многофункциональных строительных материалов нового поколения. Достигнуть высоких результатов возможно путем построения и регулировки структуры материала на разных структурных уровнях. В заключение делается вывод о влиянии энергоинформационных параметров при синтезе пеностеклокристаллических материалов.

**Ключевые слова:** наноструктура; пеностекло; модифицирующие добавки; наноархитектура.

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

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

*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
8/2, Akademicheskii Ave., 634021, 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

## TITANIUM AND ZIRCONIUM OXIDES IN THE PRODUCTION OF GLASS FOAM MATERIALS

The paper presents the research results on the new glass foam material physicochemical and mechanical properties of which are obtained due to titanium and zirconium oxides additives. It is shown that the greater effect can be achieved when using the smallest portions of these oxides that allows to purposefully control the production of multifunctional construction beyond materials. A conclusion is drawn concerning the effect of energoinformational parameters in synthesizing glass foam materials.

**Keywords:** nanostructure; glass foam; modifying additives; nanoscale architecture.

На сегодняшний день индустрия производства новых полифункциональных материалов выходит на современный, научно обосновывающий их производство уровень. Немалую долю в производстве строительных материалов занимают материалы с различными добавками. Эти добавки можно разделить на две большие группы: добавки в виде крупных фракций и в виде очень мелких, так называемых наноразмерных. В настоящей статье рассмотрено действие таких наноразмерных добавок на свойства пеностекольных материалов. Вообще действие нанопорошков на свойства большого количества различных материалов принято объяснять с позиций того, что порошки имеют большую удельную поверхность. Если порошок имеет заряд, а, как правило, так оно и есть, то его поверхностная энергия велика и даже избыточна. Атомы порошка энергетически активны и готовы вступать во взаимодействие. В результате этого сам порошок приобретает свойство жидкости, т. е. текучесть, что приводит к особому способу взаимодействия его с матрицей основного материала. При взаимодействии наночастицы объединяются в агрегаты и агломераты разных размеров. Это также сказывается на дальнейших свойствах материалов, поэтому целью данной работы было выявление особенностей влияния добавок наночастиц оксидов на свойства пеностекольных материалов. В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи: 1) исследовать влияние количества (концентрации) добавленных частиц на механические, акустические, теплотехнические свойства; 2) изучить особенности микро- и макроструктуры новых пеностеклокристаллических материалов (ПСКМ) с нанодобавками; 3) разработать критерий использования нанодобавок.

Типичными нанодобавками, используемыми в производстве строительных материалов в настоящее время, являются частицы или их агломераты на основе углерода, частицы оксидов металлов, наночастицы самого ма-

териала. Например, в работе [1] предложено при производстве бетона добавлять углеродные наночастицы, получаемые из пара. При добавлении их в цементное тесто, до 0,08 масс. %, они эффективны. Увеличиваются прочность на сжатие и твердость цементного раствора. Из FE-SEM (сканирующая микроскопия) наблюдений видно, что присутствие этих мелких частиц нарушает распространение микротрещин и изменяет их траектории движения. В работе [2] приведен хороший обзор. В нем показано, что углеродные конструкционные материалы широко используются в различных отраслях промышленности. Устойчивый рост требований к производительности приводит к поиску новых модифицирующих компонентов. Использование нанодобавок дает значительное улучшение технологии производства многих строительных материалов. В статье [3] исследовано влияние частиц  $Al_2O_3$  на физико-механические свойства и огнестойкость цементных паст. При этом улучшаются многие характеристики, такие как время твердения, прочность на сжатие, стойкость обжига. Добавки малых частиц нанокремнезема [4] существенно влияют на такие характеристики, как прочность на сжатие и микроструктура бетонных смесей. Использование нано- $Cr_2O_3$  улучшает свойства глиноземистого цемента, содержащего  $MgAl_2O_4$  – шпинель [5]. Значительное влияние нано- $TiO_2$  на свойства материалов на основе цемента прослежено в работе [6]. Результаты показали, что с применением нано- $TiO_2$  увеличивается прочность на сжатие цементного раствора. В работе [7] представлен обзор наноматериалов, которые были использованы в производстве бетона. Обзор литературы в данной статье показал, что наиболее часто используются диоксид кремния (нано- $SiO_2$ ), диоксид титана (нано- $TiO_2$ ), нанотрубки углерода (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ). Все эти четыре наноматериала показали улучшение многих конкретных свойств, например, нано- $TiO_2$  и  $SiO_2$  улучшают механические и транспортные свойства. В материалах типа пеностекла также пробуют улучшать свойства с помощью нанодобавок. Например, в статье [8] исследованы физические свойства и микроструктура нового вида боросиликатного стекла с добавкой  $Sb_2O_3$ . Экспериментальные результаты показывают, что добавление  $Sb_2O_3$  оказывает положительное влияние на такие характеристики, как объемная пористость и прочность на сжатие. Анализ микроструктуры показывает, что с увеличением содержания добавки  $Sb_2O_3$  размер пор имеет сначала тенденцию к увеличению, а затем уменьшается. Большое количество  $Sb_2O_3$  не изменяет кристаллическую фазу пеностекла. Наиболее значимой, на наш взгляд, является концептуальная работа [9], в которой с целью организации наноразмерных структурных подразделений в требуемом построении вводится новый подход – наноархитектоника. Многофункциональные свойства достигаются с помощью комбинации нескольких структурных единиц. В рамках этой концепции наноархитектоника описывает новый класс наноструктур, которые объединяют различные разнородные наноразмерные строительные блоки, в том числе кластеры, частицы, иглы и т. д. Гетерогенные композитные наноструктурированные материалы состоят по определению из многих наноконпонентов, каждый с учетом решения различных свойств. В качестве одного из наноконпонентов могут выступать кластеры нанометрового

(<2 нм) размера, которые состоят нескольких десятков атомов. Подобный подход развивают и авторы настоящей статьи. Он базируется на многоиерархической саморганизованной структуре материалов. Об этом достаточно полно сказано в работах В.Е. Панина и др. [10]. Наш подход отличается несколько иным описанием распределения атомов и их групп и конгломератов в пространстве. Использован метод Уоррена, развитый нами для всех типов веществ, в том числе и таких специфических, как стекло [11, 12].

Влияние нанодобавок на механические свойства отмечено практически во всех цитируемых работах. Не уходим от этого и мы. При испытании пеностеклокристаллического материала с добавками диоксида титана, диоксида циркония и наноразмерного порошка, стеклобоя, полученного методом механохимии, наблюдаются эффекты резкого изменения свойств.

**Добавка диоксида титана.** На рис. 1 представлены деформационные кривые для образцов пеностеклокристаллического материала с различным содержанием  $\text{TiO}_2$ .

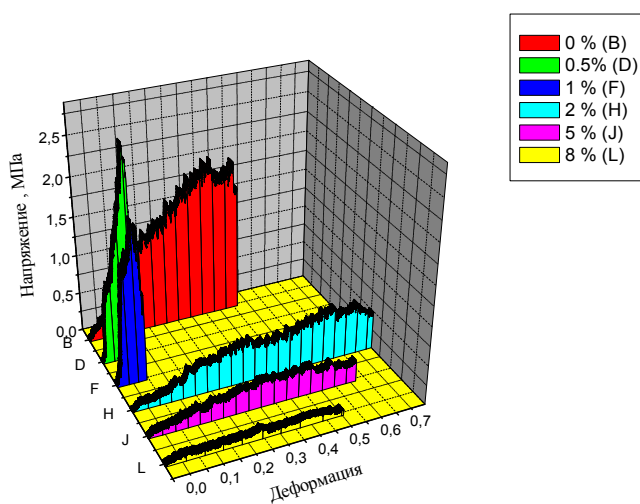


Рис. 1. Деформационные кривые пеностеклокристаллического материала с различным содержанием концентрата  $\text{TiO}_2$

Хорошо видно, что при добавках в пределах 1 % происходит резкое изменение кривой нагружения. Величина временного сопротивления растет, участок псевдопластического течения уменьшается. Если же рассмотреть другие характеристики (табл. 1), то следует считать, что теплопроводность и влагопоглощение значительно изменяются при малых добавках диоксида титана. Дальнейшее увеличение концентрации добавки резко ухудшает показатели прочности. Такое поведение, видимо, следует связать со структурой материала на разных масштабных и структурных уровнях. Рассмотрим результаты просвечивающей микроскопии прямого разрешения.

Из рис. 2 следует, что в ПСКМ с малыми добавками диоксида титана образуются наноскластеры размерами не более 10 нм. Если же посмотреть на

структуру на макроуровне, то можно уверенно сказать, что образование макропор и их размеры при малых концентрациях диоксида титана связаны с нанодобавками. Распределение пор по размерам при 0,5–1 %  $\text{TiO}_2$  бимодально.

Таблица 1

## Химические и физико-механические характеристики пеностекла

№ образца	Количество концентрата $\text{TiO}_2$ , масс. %	Модуль вязкости	Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность, Вт/м·К	Водопоглощение, масс. %
1	0	1,70	180	0,9	0,08	2,7
2	0,5	1,68	180	1,8	0,07	2,5
3	1	1,67	176	1,6	0,07	2,4
4	3	1,60	173	0,8	0,06	2,3
5	5	1,53	170	0,7	0,06	2,7
6	8	1,44	168	0,6	0,06	2,9

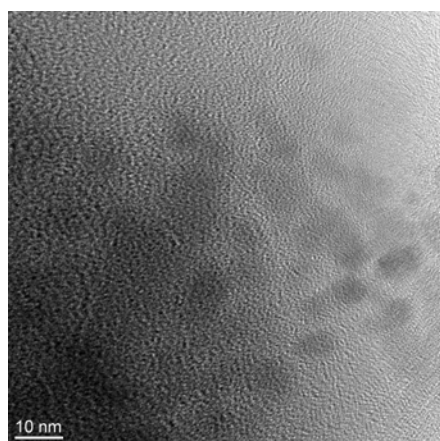


Рис. 2. Нанокластеры в пеностеклокристаллическом материале

Таким образом, добавки диоксида титана в наноразмерном состоянии могут использоваться для регулирования построения мультифункционального ПСКМ.

**Добавка диоксида циркония.** Экспериментально установлено, что значительное влияние на акустический коэффициент пропускания ПСКМ оказывают состав и структура материала. С введением диоксида циркония в пенообразующую смесь размеры пор и их распределение по объему материала существенно меняются. Распределение пор по размерам для образцов в исходном состоянии неоднородно и бимодально. Максимумы распределения приходятся на 0,6 и 1,2 мкм. При добавлении в шихту диоксида циркония распределение становится полностью однородным, уномодальным и подчиняется распределению Гаусса. Максимум размера распределения приходится на

1,3 мм. При дальнейшем увеличении концентрации  $ZrO_2$  распределение бимодально. Самое большое изменение наблюдается при введении добавки в размере 1,1 %. Распределение становится уномодальным, гауссовым, но размер пор в максимуме в два раза больше, чем в случае добавки 0,3 %. Из этих результатов можно сделать простой вывод о том, что большое электростатическое поле, образующее сетку однородных связей О-Н, приводит, по видимому, к стабилизации расплава, его однородности, понижению вязкости раствора, что и проявляется в уномодальном распределении. В случае добавки в большем количестве (более 0,5 %) происходит лишь увеличение центров роста и образования пор. В случае, когда добавка  $ZrO_2$  превышает некоторое критическое для ПСКМ содержание (1 %), происходит вновь образование равномерно распределенного электростатического поля и одновременно образование точек зарождения пор. Это приводит к проявлению новых свойств пеностеклянного материала, уменьшению коэффициента пропускания звука. С увеличением частоты звуковой волны с 250 до 8000 Гц для всех образцов наблюдается уменьшение коэффициента пропускания звука. Изменение коэффициента пропускания по отношению к исходному материалу без добавок наночастиц диоксида, в случае самых малых добавок (до 0,5 %), происходит более чем в два раза в высокочастотном диапазоне от 2000 до 8000 Гц.

Отличие в структуре и свойствах полученных образцов модифицированного пеностекла можно объяснить влиянием  $ZrO_2$  на вязкость и устойчивость пенообразования. Высокое электростатическое поле, создаваемое твердыми наночастицами в расплаве, способствует образованию большого количества пор с нормальным распределением их по размеру.

Свойства ПСКМ определяются в основном макроструктурой материала, его плотностью и наличием свободного пространства в виде пор, несплошностей и т. д. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента теплопроводности пеностеклянного материала, модифицированного наночастицами диоксида циркония. Зависимость существенно линейная с коэффициентом корреляции  $R = 0,89$ .

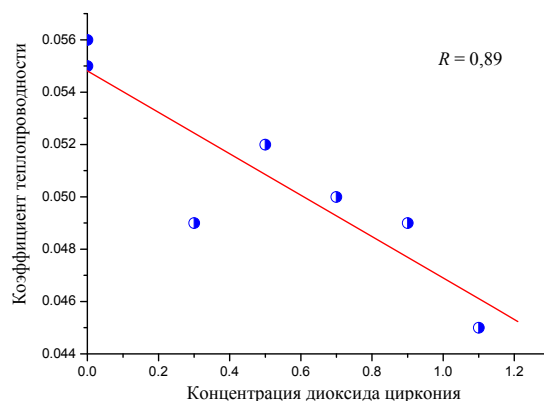


Рис. 3. Коэффициент теплопроводности пеностеклянного материала, модифицированного наночастицами диоксида циркония

Такая зависимость говорит о том, при максимальной добавке наночастиц образуется макроструктура с большими свободными объемами. И в самом деле, из рис. 4, где представлены фотографии поровой структуры, видно, что в случае добавки 1,1%-го  $ZrO_2$  резко возрастает число пор с большими размерами.

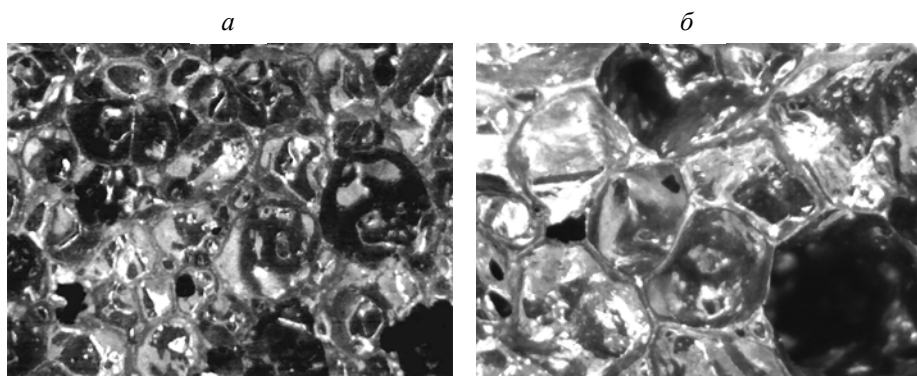


Рис. 4. Поровая структура пеностекла с добавкой  $ZrO_2$  в количестве:  
 $a$  – 0,3 %;  $b$  – 1,1 %

Таким образом, многофункциональные строительные материалы нового поколения требуют разработки новых критериев их производства и построения архитектуры микро- и макростроения. В нашей работе [13] предложен новый способ управления структурой и свойствами пеностекляных 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 количества частиц. Предлагается научный критерий управления структурой пеностеклокристаллических материалов, базирующийся на структурных аспектах самоорганизации на разных масштабных уровнях одновременно. В качестве параметров критерия выступают структурные параметры, определяемые на разных структурных уровнях. Для получения высоких технологических и физико-механических свойств нового пеностеклокристаллического строительного материала можно планомерно использовать эффект «малых доз». Вводя в шихту наноразмерные или наноструктурные компоненты в объемах, значительно меньших по сравнению с общепринятыми, удастся использовать этот эффект. Научное обоснование данного явления следует из глобального положения синергетики – малый управляющий (энергоинформационный) параметр может вывести систему из локального равновесия и инициировать структурное изменение в открытой системе [14].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *New cementitious composite building material with enhanced toughness.* Ferro / G. Tulliani, J.M. Lopez, A. Jagdale, P. Theoretical & Applied Fracture Mechanics. Apr2015. – V. 76. – P. 67–74. – 8 p.
2. *Study of influence of input method of nano-structuring additive on pitch matrix properties* / Nasibuln A.V., Petrov A.V., Beiyliina N.Yu., Dogadin G. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2014. – V. 57. – Issue 5. – P. 95–95. 1/6 p.
3. *Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles.* Heikal, Mohamed, Ismail, M.N., Ibrahim, N.S. *Construction & Building Materials.* Aug2015. – V. 91. – P. 232–242.
4. *Influence of incorporation of nano-silica and recycled aggregates on compressive strength and microstructure of concrete.* Mukharjee, Bibhuti Bhusan, Barai, Sudhir Kumar V. *Construction & Building Materials.* Nov2014. – V. 71. – P. 570–578.
5. *Impact of Nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Properties of Aluminous Cements Containing Spinel.* Nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poveikis aluminatinių cementų, turinčių špinelių, savybėms. *Otroj Sasan, Materials Science / Medziagotyra.* – 2015. – V. 21. Issue 1. – P. 129–135.
6. *Influences of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage* / Zhang, Rui Cheng, Xin Hou, Pengkun Ye, Zhengmao // *Construction & Building Materials.* Apr 2015. – V. 81. – P. 35–41.
7. *State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete.* Safiuddin / Md., Gonzalez, Marcelo, Cao, Jingwen, Tighe, Susan L. // *International Journal of Pavement Engineering.* Nov2014. – V. 15. – Issue 10. – P. 940–949.
8. *Effects of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Mechanical Properties of the Borosilicate Foam Glasses Sintered at Low Temperature* / Chenxi Zhai, Zhe Li, Yumei Zhu, Jing Zhang, Xiuduo Wang, Lejun Zhao, Liuming Pan, Pengfei Wang // *Advances in Materials Science & Engineering.* – 2014. – P. 1–6.
9. *Inorganic Molybdenum Octahedral Nanosized Cluster Units, Versatile Functional Building Block for Nanoarchitectonics* / Grasset, F., Cordier, S., Molard, Y., Amela-Cortes, M., Boukherroub, R., Ravaine, S., Mortier, M., Ohashi, N., Saito, N., Haneda, H. // *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials.* Mar2015. – V. 25. – Issue 2. – P. 189–204.
10. *Physical Mesomechanics as a New Paradigm at the Interface of Physics and Mechanics of a Deformable Solid* / V. E. Panin and Yu. V. Grinyayev // *Physical Mesomechanics.* – V. 6. – No. 4. – 2003. – Pp. 9–36.
11. *Rudnev S., Semukhin B. and Klishin A. "Geometrical Modeling of Crystal Structures with Use of Space of Elliptic Riemannian Geometry* // *Materials Sciences and Applications.* – V. 2. – No. 6. – 2011. – Pp. 526–536.
12. *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.
13. *Семухин, Б.С. Управление структурой и свойствами пеностеклокристаллических материалов* / Б.С. Семухин, Л.М. Алтарева, А.В. Вотинов, Ю.В. Опаренков // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* – 2015. – № 3(50). – С. 171–178.
14. *Николс, Г. Самоорганизация в неравновесных системах* / Г. Николс, И. Пригожин. – М.: Мир. – 1979. – С. 512.

## REFERENCES

1. *Ferro G., Tulliani J.M., Lopez A., Jagdale P.* New cementitious composite building material with enhanced toughness. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics.* 2015. V. 76. Pp. 67–74.
2. *Nasibuln A.V., Petrov A.V., Beiyliina N.Yu., Dogadin G.* Study of influence of input method of nano-structuring additive on pitch matrix properties. *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology.* 2014. V. 57. No. 5. Pp. 95–95.



3. Heikal Mohamed, Ismail M.N., Ibrahim N.S. Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-particles. *Construction and Building Materials*. 2015. V. 91. Pp. 232–242.
4. Bibhuti Bhusan Mukharjee, Sudhir Kumar V. Barai. Influence of incorporation of nano-silica and recycled aggregates on compressive strength and microstructure of concrete. *Construction and Building Materials*. 2014. V. 71. Pp. 570–578.
5. Sasan Otraj. Impact of nano- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on the properties of aluminous cements containing spinel. *Materials Science*. 2015. V. 21. No. 1. Pp. 129–135.
6. Rui Zhang, Xin Cheng, Pengkun Hou, Zhengmao Ye. Influences of nano- $\text{TiO}_2$  on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. *Construction and Building Materials*. 2015. V. 81. Pp. 35–41.
7. Md. Safiuddin, Marcelo Gonzalez, Jingwen Cao, Susan Tighe. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. *The International Journal of Pavement Engineering*. 2014. V. 15. No. 10. Pp. 940–949.
8. Chenxi Zhai Zhe Li Yumei Zhu Jing Zhang Xiuduo Wang-Lejun Zhao Liuming Pan Pengfei Wang. Effects of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  on the mechanical properties of the borosilicate foam glasses sintered at low temperature. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. Pp. 1–6.
9. Cordier S., Grasset F., Molard Y., Amela-Cortes M., Boukherroub R., Ravaine S., Mortier M., Ohashi N., Saito N., Haneda H. Inorganic molybdenum octahedral nanosized cluster units, versatile functional building block for nanoarchitectonics. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2015. V. 25. No. 2. Pp. 189–204.
10. Panin V. E., Grinyaev Yu. V. Physical Mesomechanics as a new paradigm at the interface of physics and mechanics of a deformable solid. *Physical Mesomechanics*. 2003. V. 6. No. 4. Pp. 9–36.
11. Rudnev S., Semukhin B., Klishin A. Geometrical modeling of crystal structures with use of space of elliptic Riemannian geometry. *Materials Sciences and Applications*. 2011. V. 2. No. 6. Pp. 526–536.
12. Kazmina O., Semukhin B., Elistratova A. Strengthening of foam glass materials. Nanomaterials for Structural, Functional and Biomedical Applications. *Advanced Materials Research*. 2013. V. 872. Pp. 79–84
13. Semukhin B.S., Altareva L.M., Votinov A.V., Oparenkov Yu.V. Upravlenie strukturoi i svoistvami penosteklokristallicheskih materialov [Foam glassceramics structure and properties control]. *Vestnik TSUAB*. 2015. No. 3. Pp. 171–178. (rus)
14. Nikols G., Prigozhin I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in non-equilibrium systems]. Moscow: Mir Publ., 1979. P. 512.