

Научная статья
УДК 691.32
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Вера Владимировна Тюкавкина¹, Анна Васильевна Цырятьева²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

²a.tsyriateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>

Аннотация

Изучена взаимосвязь между химическим, фазовым и дисперсионным составами, фотокаталитической активностью нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и физико-механическими, самоочищающимися свойствами мелкозернистого бетона. Выявлено, что с увеличением содержания аморфного кремнезема и уменьшением диоксида титана в составе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ прочность бетона повышается, а способность к самоочищению уменьшается. С увеличением удельной поверхности $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ прочность и способность к самоочищению бетона улучшаются, при этом оптимальное количество добавки снижается и составляет 1–3 % от массы цемента.

Ключевые слова:

нанокompозиты $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, мелкозернистые бетоны, портландцемент, прочность при сжатии и изгибе, способность к самоочищению, фотокаталитическая активность

Благодарности:

авторы выражают благодарность д. т. н. Л. Г. Герасимовой, к. х. н. А. Г. Касикову, Е. А. Белогуровой за предоставление образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ для исследований.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Влияние изменчивости состава и свойств нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ на механические и самоочищающиеся свойства мелкозернистого бетона // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 218–223. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037.

Original article

INFLUENCE OF VARIABILITY OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ NANOCOMPOSITES ON MECHANICAL AND SELF-CLEANING PROPERTIES OF FINE-GRAINED CONCRETE

Vera V. Tiukavkina¹, Anna V. Tsyriateva²

^{1, 2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

²a.tsyriateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>

Abstract

The relationship has been studied between the chemical, phase, and dispersion compositions, the photocatalytic activity of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites, and the physico-mechanical, self-cleaning properties of fine-grained concrete. It was found that with an increase in the content of amorphous silica and a decrease in titanium dioxide in the composition of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, the strength of concrete increases, and the ability to self-clean decreases. With an increase in the specific surface area of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, the strength and self-cleaning ability of concrete improve, while the optimal amount of additive decreases and amounts to 1–3% of the cement weight.

Keywords:

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites, fine-grained concretes, Portland cement, compressive and flexural strength, self-cleaning ability, photocatalytic activity

Acknowledgments:

The authors would like to thank L. G. Gerasimova, PhD, A. G. Kasikov, PhD, and E. A. Belogurova for providing $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ samples for research.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0018.

For citation:

Tiukavkina V. V., Tsyriateva A. V. Influence of variability of composition and properties of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites on mechanical and self-cleaning properties of fine-grained concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 218–223. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037.

Введение

Строительные самоочищающиеся бетоны считаются перспективными экологичными материалами, которые могут эффективно снизить затраты на техническое обслуживание, а также улучшить эстетическую устойчивость и общую долговечность зданий благодаря их превосходной стойкости к загрязнению и свойствам самоочистки. Нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементных композитов способствуют приобретению ими самоочищающихся, бактерицидных свойств, улучшают механические свойства цементного камня [1–3].

В ранее проведенных нами исследованиях было установлено, что используемые для получения цементных композитов титаносиликатные порошки, полученные с использованием промышленных отходов или являющиеся таковыми, характеризуются большим разнообразием состава и свойств [4]. В связи с изменчивостью состава и свойств титаносиликатных порошков в задачу данного исследования входило установление взаимосвязей между химическим, фазовым и дисперсионным составами, фотокаталитической активностью (ФКА) исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими и самоочищающимися свойствами мелкозернистого бетона (МЗБ).

Материалы и методы

Для проведения исследований в качестве нанодисперсных добавок фотокаталитического и структурирующего действия рассматривались нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства либо полученные с использованием техногенного сырья. В качестве вяжущего использовали портландцемент класса СЕМ I 52,5Н и ЦЕМ I 42,5Н. Заполнителем в бетон служил кварцевый песок с модулем крупности 2,3, содержание SiO_2 98,3 мас. %. Для равномерного распределения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе бетонной смеси использовали суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатного эфира Glenium 51 компании ООО «БАСФ Строительные системы» с плотностью $1,10 \pm 0,02$ г/см³ либо проводили предварительную ультразвуковую диспергацию в 0,15 % растворе гексаметафосфата натрия (ПАВ). Для изучения влияния $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавки на основные свойства МЗБ готовили цементный раствор, состоящий из 1 части цемента и 3 частей песка, в котором часть цемента заменяли $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Для определения физико-механических свойств и ФКА из цементного раствора готовили образцы размерами $4 \times 4 \times 16$ либо $2 \times 2 \times 10$ см. Методика приготовления образцов приведена в работе [5].

Самоочищающиеся свойства МЗБ оценивали по изменению окраски 0,5 % спиртового раствора метиленового синего (МС) и (или) 0,5 % водного раствора родамина Б (РБ), нанесенных на поверхность бетонных образцов, под воздействием ультрафиолетового (УФ) и видимого света (ВС). Для облучения образцов использовалась УФ-лампа Camelion мощностью 18 Вт с длиной волны 365 нм. Расстояние от источника УФ-излучения до поверхности образцов составляло 20 см, другие источники света отсутствовали. При облучении видимым светом использовалась лампа дневного света. Образцом сравнения при определении фотокаталитической активности служил коммерческий диоксид титана Degussa P25.

Результаты

Основные свойства нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, используемых для исследований, приведены в таблице. Используемые в работе титаносиликатные порошки отличались друг от друга, помимо способа получения: а) содержанием основных компонентов (SiO_2 и TiO_2), при этом имели одинаковый фазовый состав и удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$); б) фазовым составом (и обладали близкими показателями химического состава и $S_{\text{уд}}$); в) удельной поверхностью (и характеризовались подобными химическим и фазовым составами).

Несмотря на различия в химическом и фазовом составах, удельной поверхности, все образцы (за исключением образца 2-2, характеризующегося малым содержанием TiO_2 (7,1 мас. %)), проявляют ФКА, близкую к P25 в УФ-области спектра, а при воздействии ВС — более высокую. Образец 2-3, обладающий наибольшей удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$ 534 м²/г.), в связи с высокой степенью

агрегации частиц проявил ФКА только после ультразвукового диспергирования в водном растворе в присутствии ПАВ (см. табл.).

При выполнении поставленной задачи нами было изучено влияние изменчивости химического, фазового и дисперсионного составов на прочностные и самоочищающиеся свойства МЗБ.

Основные свойства нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Маркировка образца	Фазовый состав	Содержание, мас. %		S _{уд} , м ² /г	Степень разложения МС, % через 240 мин при облучении	
		TiO ₂	SiO ₂		УФ	BC
1. TiO ₂ -SiO ₂ , являющиеся отходами производства титаносиликатного сорбента						
1-1	Структура подобна слабо раскристаллизованному иванюкиту	39,5	21,1	50,2	100	87
1-2	Смесь натистита, зорита и иванюкита	23,4	35,0	36,6	83	55
1-3	Смесь SIV, AM-4, ETS-4	39,1	21,6	205	83	53
2. TiO ₂ -SiO ₂ , полученные на основе кремнеземсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» и сульфата титана						
2-1	Анализ и аморфный кремнезем	55,4	43,0	183	88	61
2-2	Аморфные фазы TiO ₂ и SiO ₂	7,1	64,6	507	Инертен	
2-3	Аморфные фазы TiO ₂ и SiO ₂	79,0	19,8	534	68*	38*
3. TiO ₂ -SiO ₂ , полученные методом планетарного шарового размола SiO ₂ и TiO ₂						
3-1	Анализ и аморфный кремнезем	49,2	49,4	141	75	45
3-2	Анализ и аморфный кремнезем	50,9	48,2	277	83	54
3-3	Анализ и аморфный кремнезем	45,2	46,3	360	89	62
P25	Анализ, рутит	99,4	–	50	87	23

* В присутствии ПАВ.

Применение нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной матрицы не только способствует приобретению самоочищающихся свойств, но и улучшает механические свойства цементного камня. Присутствие нано- SiO_2 позволяет улучшить прочностные характеристики, в то время как TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность. Влияние изменчивости химического состава на прочность при сжатии и способность к самоочищению приведено на рис. 1, 2. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав цементного раствора вводили после предварительной ультразвуковой диспергации в 0,15 % ПАВ. Было установлено, что с увеличением содержания аморфного кремнезема и уменьшением анатаза в составе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (образцы 2-2, 2-3, $S_{\text{уд}}$. 507 и 534 $\text{м}^2/\text{г}$, см. табл.) прочность МЗБ повышается, а способность к самоочищению уменьшается (см. рис. 1). Менее выраженный эффект зависимости прочностных свойств бетона от содержания SiO_2 (35,0 и 21,1 мас. %, образцы 1–1, 1–2, см табл.) наблюдается при использовании в качестве добавки синтетических титаносиликатов (см. рис. 2). Фотокаталитическая активность МЗБ, модифицированного синтетическими титаносиликатами, в большей мере зависит от степени кристалличности их структуры.

Анализ результатов свойств бетонов в зависимости от фазового состава $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (образцы 2–1, 1–3, $S_{\text{уд}}$. 183 и 205 $\text{м}^2/\text{г}$, см. табл.) при прочих равных параметрах и условиях показал, что наибольший прирост прочности фиксируется для образцов, содержащих добавку, фазовый состав которой представлен аморфным кремнеземом, также поверхность этого состава обладает повышенной способностью к самоочищению (рис. 3). Для равномерного распределения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в бетонной смеси на последней стадии перемешивания вводили суперпластификатор Glenium 51 в количестве 0,29 % от массы цемента. Определено, что способность к самоочищению бетонной поверхности в первую очередь зависит от степени кристалличности титаносиликатной добавки, с увеличением степени кристалличности титаносиликатных порошков увеличивается фотокаталитическая активность мелкозернистого бетона.

Эффективность действия титаносиликатных добавок в бетоне зависит, помимо химического и фазового составов, от их удельной поверхности, а также от количества добавки, введенной в цементный раствор. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что с увеличением удельной

поверхности с 144 до 360 м²/г TiO₂-SiO₂ реакционная способность добавки повышается, вследствие чего ее количество, необходимое для получения максимальной прочности, уменьшается (см. рис. 4). При изменении удельной поверхности TiO₂-SiO₂ от 141 до 360 м²/г оптимальное количество титаносиликатной добавки в составе бетона уменьшается с 3,0 до 1,0 % от массы цемента. Более высокие показатели прочности при сжатии через 28 сут твердения соответствуют составу бетона, модифицированному TiO₂-SiO₂, с удельной поверхностью 277 м²/г.

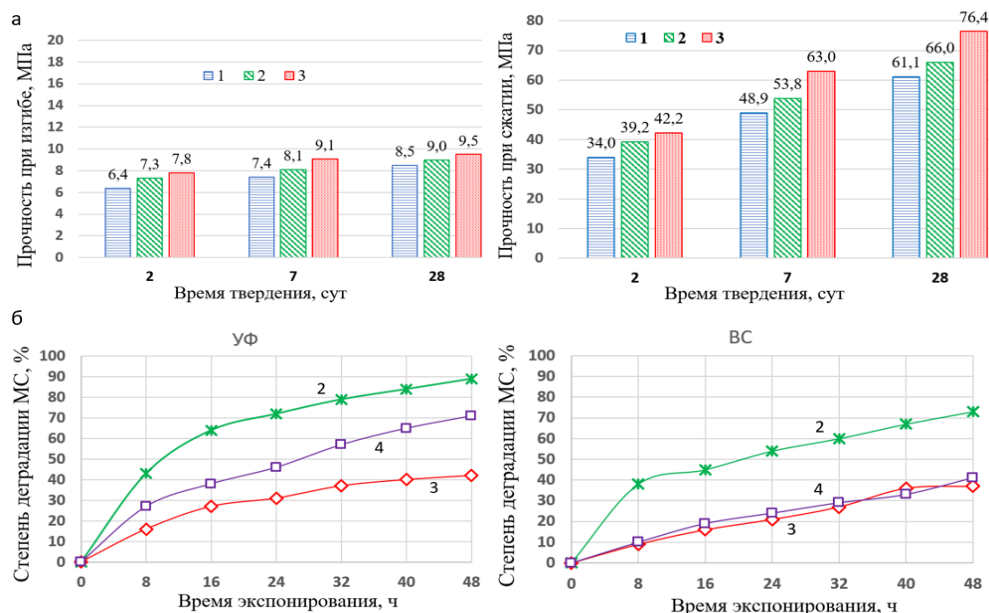


Рис. 1. Прочность (а) и фотокаталитическая активность (б) мелкозернистого бетона в зависимости от химического состава титаносиликатной добавки:
1 — без добавки; 2, 3 — с 1 мас. % TiO₂-SiO₂ (образцы 2-2, 2-3 соответственно), ЦЕМ I 52,5Н

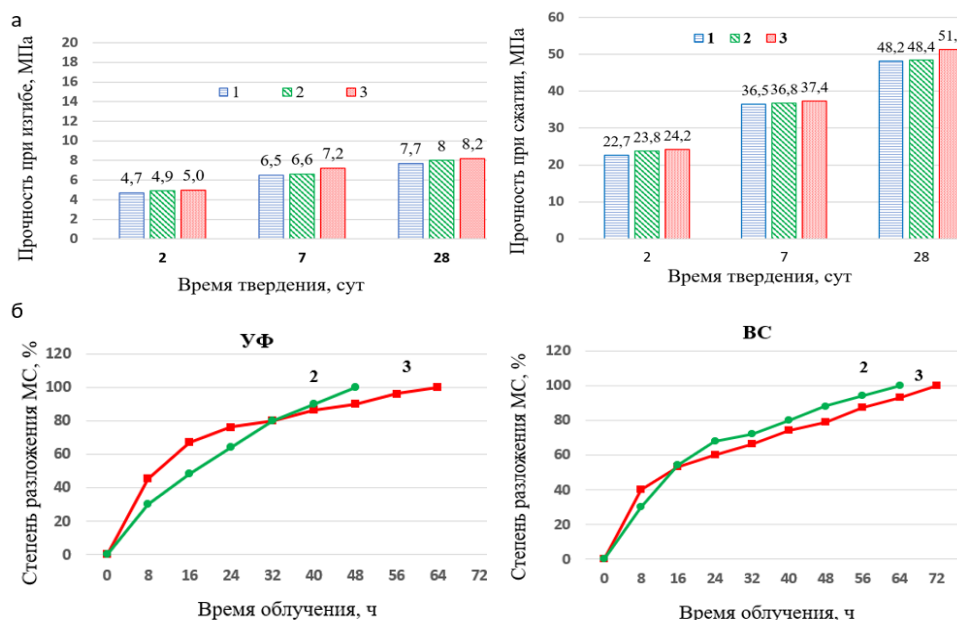


Рис. 2. Влияние изменчивости химического состава синтетических титаносиликатов на прочность (а) и способность к самоочищению (б) МЗБ:
1 — без добавки; 2, 3 — с 2,0 % TiO₂-SiO₂ (образцы 1-2, 1-1 соответственно), ЦЕМ I 42,5Н

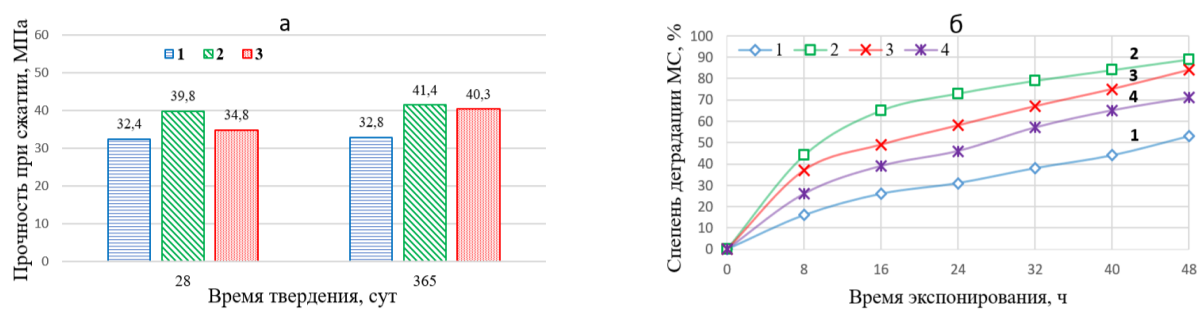


Рис. 3. Влияние фазового состава на прочность (а) и фотокаталитическую активность (б) мелкозернистого бетона: без добавки (1); с 2 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ со структурой аморфного кремнезема и анатаза (образец 2-1); 2 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ со структурой синтетического титаносиликата (образец 1-3); 2 % P25 (4), ЦЕМ I 42,5Н

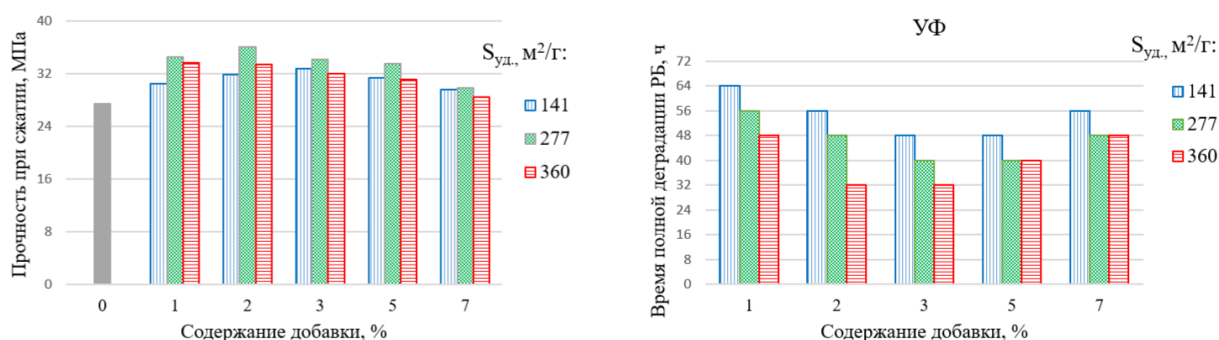


Рис. 4. Изменение прочности при сжатии и способности к самоочищению поверхности МЗБ в зависимости от удельной поверхности и количества введенной в состав бетона добавки

Способность к самоочищению бетонной поверхности улучшается с увеличением удельной поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Лучшую способность к самоочищению при УФ-облучении показал бетон, содержащий 2–3 мас. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью 360 $\text{м}^2/\text{г}$ (см. рис. 4). Увеличение добавки более 3 % ведет к снижению самоочищающей способности бетона, что, вероятнее всего, связано с агломерацией наночастиц, вызванной их большим количеством в бетоне, и высокой удельной поверхностью, приводящей к неравномерному распределению частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в бетонной смеси.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены взаимосвязи между химическим, фазовым и дисперсионным составом, фотокаталитической активностью $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами МЗБ. Определено, что оптимальное количество титаносиликатной добавки в составе мелкозернистого бетона в зависимости от состава и свойств титаносиликатного порошка должно составлять 1–3 % от массы цемента.

Список источников

- Giada M. C., Gemelli, Luna M., Zarzuela R., Almoraima Gil Montero M. L., Carbu M., Moreno-Garrido I., Mosquera M. J. 4-Year in-situ assessment of a photocatalytic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ antifouling treatment for historic mortar in a coastal city // Building and Environment. 2022. V. 225. P. 109627. URL: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109627>.
- Giovanni S. B., Shigueaki T. A., Costa Eleani M. Hardened oil well cement paste modified with $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ nanoparticles: Physical and chemical properties / aria // Constr. and Build. Mater. [Электронный ресурс]. 2023. V. 367. P. 130282. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.130282.
- Luna M., Delgado J. J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M. L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M. J. An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design // Constr. and Build. Mater. [Электронный ресурс]. 2022. V. 338. P. 127349. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.127349.
- Тюаккина В. В., Цырятьева А. В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1, № 2. С. 75–82. doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009.

5. Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Фотокаталитически активный мелкозернистый бетон на основе титаносиликатных отходов // Строительные материалы. 2024. № 7. С. 48–53. doi:https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-826-7-48-53.

References

1. Giada M. C., Gemelli, Luna M., Zarzuela R., Almoraima Gil Montero M. L., Carbu M., Moreno-Garrido I., Mosquera M. J. 4-Year in-situ assessment of a photocatalytic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ antifouling treatment for historic mortar in a coastal city. *Building and Environment*, 2022, Vol. 225, pp. 109627. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109627>.
2. Giovanni S. B., Shigueaki T. A., Costa Eleani M. Hardened oil well cement paste modified with $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ nanoparticles: Physical and chemical properties / aria. *Constr. and Build. Mater.*, 2023, Vol. 367, pp. 130282. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.130282.
3. Luna M., Delgado J. J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M. L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M. J. An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Constr. and Build. Mater.*, 2022, Vol. 338, pp. 127349. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127349.
4. Tyukavkina V. V., Cyryat'eva A. V. Aspekty ispol'zovaniya nanodispersnykh titanossilikatnykh dobavok v sostave cementnoj kompozicii [Aspects of the use of nanodisperse titanosilicate additives in the composition of cement composition]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Estestvennye i gumanitarnye nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Natural Sciences and Humanities], 2022, vol. 1, no. 2, pp. 75–82. doi: 10.37614/2949-1185.2022.1.2.009. (In Russ.).
5. Tyukavkina V. V., Cyryat'eva A. V. Fotokataliticheski aktivnyj melkozernistyj beton na osnove titanossilikatnykh othodov [Photocatalytically active fine-grained concrete based on titanium silicate waste]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2024, No. 7, pp. 48–53. doi:https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-826-7-48-53. (In Russ.).

Информация об авторах

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. В. Цырятьева — младший научный сотрудник.

Information about the authors

V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. V. Tsyriateva — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 23.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 23.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.