



ПЭЭ'2015 / БАЙКАЛ

ПЛАЗМЕННАЯ
ЭМИССИОННАЯ
ЭЛЕКТРОНИКА

Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физического материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение наук
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
Российский фонд фундаментальных исследований

П Л А З М Е Н Н А Я Э М И С С И О Н Н А Я Э Л Е К Т Р О Н И К А

Труды V международного Крейнделевского семинара
«Плазменная эмиссионная электроника»
(г. Улан-Удэ, 3–7 августа 2015 г.)

Под редакцией д-ра техн. наук, профессора *А.П. Семенова*

Улан-Удэ
Издательство Бурятского научного центра СО РАН
2015

УДК 537.534.2, 621.384

ББК 66(088.8)

П 37

Статьи публикуются в оригинале (авторской редакции);
стилистическому и научному редактированию не подвергались

П 37 **Плазменная эмиссионная электроника.** – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – 257 с.
ISBN 978-5-7925-0471-4

Настоящий сборник составлен из научных докладов, представленных на V международном Крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника». Научные публикации свидетельствуют, насколько успешно решались научные задачи по фундаментальным и прикладным проблемам плазменной эмиссионной электроники в интервале между четвертым и пятым семинарами. Хотя публикации не претендуют на полный охват выполненных исследований, но они дают определенное представление о научных приоритетах в области плазменной эмиссионной электроники, а также в достаточной мере влияют на развитие техники плазменных источников электронов и ионов и их применение, всестороннее изучение различных видов разрядов в газах, эмиссионных свойств газоразрядной плазмы, принципов извлечения электронов и ионов из плазмы и их диагностики, устанавливают ряд общих закономерностей физической природы разрядов и плазменных процессов и явлений.

Фундаментальные исследования в области плазменной эмиссионной электроники приобрели особое значение в связи с широким практическим выходом результатов исследований на создание новых функциональных наноструктурированных покрытий, передовых технологий модификации материалов на основе применения электронных и ионных пучков и газоразрядной плазмы, современного электровакуумного оборудования, видов техники и технологии нового поколения на основе плазменных эмиттеров заряженных частиц и генераторов плазмы.

Сборник полезен специалистам по газовым разрядам, плазменным источникам заряженных частиц, генераторам плазмы, электронным, ионным и плазменным технологиям, аспирантам и студентам-физикам.

УДК 537.534.2, 621.384

ББК 66(088.8)

ISBN 978-5-7925-0471-4

© Кол. авт., 2015

© Изд-во БНЦ СО РАН, 2015

© ФГБУН «Институт физического
материаловедения СО РАН», 2015

Получение углеродных наномодификаторов (фуллерен содержащих смесей) в плазме дугового разряда и их применение для модифицирования строительных материалов

А.П. Семенов¹, И.А. Семенова¹, Н.Н. Смирнягина¹, Л.А. Урханова^{1,2}, А.А. Миняева², С.А. Лхасаранов², Д.Э. Дашеев¹, З.М. Халтаров¹, Б.О. Цыренов¹, Н.И. Шестаков²

¹ Институт физического материаловедения СО РАН

620047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: semenov@ipms.bsnet.ru

² ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»

670013 Улан-Удэ, Россия

Рассмотрено получение углеродных наномодификаторов (фуллерен содержащих смесей) в плазме дугового разряда. Разряд инициируется при давлении 10^5 Па путем пропускания через углеродные электроды тока частотой 44 либо 66 кГц. Эрозия электродов происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием. Полученная сажа (углеродный конденсат) содержит 10–12 % фуллеренов. Показано, что введение углеродных наномодификаторов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона, битума и асфальтобетона.

Введение

В последнее время для разработки качественных и высокоэффективных строительных материалов все чаще используется нанотехнологический подход. Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов, в том числе углеродсодержащих, является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала путем проявления различных эффектов [1].

Использование углеродных наноструктур при модифицировании цементной матрицы обстоятельно рассмотрено в [2–8]. В частности, в [3] высказано предположение о модификации цементных композитов путем активации воды затворения наночастицами углерода фуллероидной структуры, выделяемыми при электродуговом испарении. Показано, что изменение свойств воды при введении в неё наномодификатора в наибольшей мере проявляется при концентрации фуллероидного материала в интервале 10^{-6} - 10^{-4} % от объема. При таких концентрациях, вносимого наномодификатора, наблюдается существенное расширение физико-механических свойств цементных композитов [3].

В работе [4] развита методика применения крупных полиэдральных наночастиц фуллероидного типа – астраленов, для наноинициирования поверхности высокомодульных базальтовых микроволокон. В результате нанесения астраленов на поверхность микроволокон решается проблема равномерного распределения наноинициаторов по объему композита и одновременное усиление эффекта дисперсного армирования бетона.

Известно [5] путем введения растворимых в воде аддуктов нанокластеров углерода достигается снижение расхода дорогостоящих поликарбоксилатных пластификаторов. Расход аддуктов варьируется в пределах от 0 до 6 % от расхода поликарбоксилатного пластификатора. Установлено, что введение наноразмерной добавки позволяет повысить подвижность растворных смесей и снизить расход пластификатора в два раза. При этом наибольший эффект при введении аддуктов нанокластеров углерода наблюдается при расходе пластификатора 0,4 % от расхода цемента.

Представляет значительный практический интерес введение углеродных наномодификаторов в асфальтобетон. В [9, 10] рассматривается модификация битума и асфальтобетона добавлением углеродных нанотрубок (УНТ). Результатом введения углеродных наномодификаторов в асфальтобетонную смесь

является улучшение прочности и упругости, повышение водостойкости, теплостойкости и морозостойкости дорожных композитов.

В работе [11] показано использование в качестве модификатора «Таунит», который представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета, в количестве от 10^{-2} – 10^{-3} % от массы битума. Введение этого модификатора оказывает положительное влияние на прочность и долговечность асфальтобетона.

В [12] изучалось влияние наночастиц на свойства битумного вяжущего. Исследования проводились в определенном диапазоне температур, частот и скоростей сдвига. Было обнаружено, что добавление наночастиц увеличивает эластичность вяжущего при низкой температуре и сопротивляемость деформации. Аналогичная динамика изменения свойств полимерно-битумного вяжущего при введении УНТ была получена в [13, 14].

Эффективность применения углеродных наноматериалов в технологии цементных композитов и дорожно-строительных материалов зависит от вида используемого наноматериала. Это связано с тем, что при различных способах и условиях получения углеродных наночастиц изменяются их форма и размеры, содержание в полученной смеси фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Таким образом, принимая во внимание, что введение углеродных наноматериалов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона, битума и асфальтобетона, представляет интерес исследование возможности использования углеродного наноматериала, полученного плазмохимическим способом, для их модификации.

Методика эксперимента

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в установке (плазмохимическом реакторе разработки Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск) рис. 1 [15, 16]. Установка ранее нами успешно апробирована для синтеза фуллереновой смеси при препарировании мишеней, распыляемых ионным и испаряемых электронным пучками.

Мишени использовались при синтезе покрытий фуллеренов и производных фуллеренов [17, 18]. В основе работы установки лежит эрозия графитовых электродов в плазме дугового разряда [16]. Разряд инициируется при давлении 10^5 Па путем пропускания через электроды тока частотой 44 либо 66 кГц. Эрозия стержней происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием.

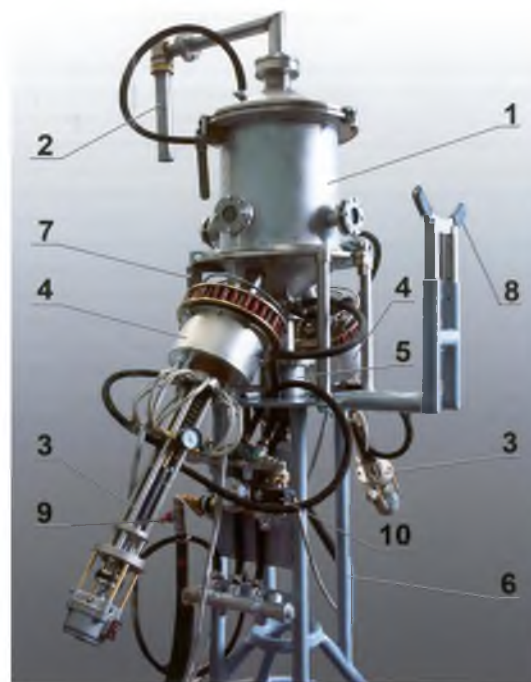


Рис. 1. Общий вид установки (плазмохимического реактора): 1 – камера для синтеза, 2 – азотная ловушка, 3 – штоки, 4 – блок согласования с нагрузкой, 5 – накопитель углеродного конденсата, 6 – стойка, 7 – зажимы, 8 – упор, 9 – кран, 10 – клапан управления подачей холодной воды

Установка рис. 1 содержит охлаждаемую водой камеру 1, в которой происходит плазменный синтез. К нижней и верхней части камеры через фланцы крепятся азотные ловушки 2. В корпусе камеры предусмотрены смотровые окна для визуального наблюдения. Крышка камеры съемная. К нижней съемной части камеры подсоединены штоки 3 с системой, обеспечивающей их перемещение по мере выгорания стержней и системой согласования с нагрузкой 4. Синтезированный углеродный конденсат собирается со стенок камеры в накопителе 5. Камера располагается на стойке

6. Электрическое питание установки осуществляется от генератора напряжения ВБГ-16, с номинальной мощностью 16 кВт. Максимальный ток эрозии графитовых стержней 160 А. Среднее время синтеза 10 мин.

Из полученной сажи (углеродного конденсата, содержащего 10–12 % фуллеренов) бензолом были выделены фуллерены. Фуллереновая смесь в долевом соотношении содержала 0,8 C₆₀, 0,15 C₇₀, 0,04 высших фуллеренов и 0,01 оксидов C₆₀O и C₇₀O.

В постановке экспериментов применялся портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 32.5Н производство ООО «Тимлюйский цементный завод» (Республика Бурятия). Кварц-полевошпатовый песок (содержание кварца – 65,6 мас. %, полевых шпатов – 27,4 мас. %) с модулем крупно-

сти Мкр = 2,1, гранитные отсеивы ОАО «Горняк» (Республика Бурятия) фракции 2,5–5 мм. Природные и измельченные пески, отвечающие требованиям ГОСТ 8736-85. Молотый известняк – минеральный порошок МП-1. Битум марки БНД90/130, производство Ангарского НПЗ. Углеродный наномодификатор, полученный на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных веществ на основе углерода, суперпластификатор Sika ViscoCrete 5 neu[®], суперпластификатор С-3[®]. Исходный ПЦ содержит следующие минералы, масс. %: 3CaO·SiO₂ – 65; 2CaO·SiO₂ – 13; 3CaO·Al₂O₃ – 6; 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – 13; MgO – 1,06 SO₃ – 2,57. В табл. 1 представлены характеристики ПЦ.

Таблица 1

Свойства ПЦ

Наименование показателя	Единицы измерения	Показатели
Нормальная плотность цементного теста	%	25
Средняя прочность при сжатии в возрасте, сутки:	МПа	
- 7		30
- 28		44
Начало схватывания	мин	150

Для равномерного распределения углеродного наномодификатора (УНМ) в воде использовался ультразвуковой диспергатор, имеющий следующие характеристики: рабочая частота 43–45 кГц, мощность 30 Вт. Образцы ПЦ, размером 20x20x20 мм³, твердели в нормальных условиях при t=20±2 °С и влажности 100 % и были испытаны в возрасте 7 и 28 суток.

Ввод УНМ в битум и асфальтобетонную смесь осуществлялся при нагревании битума до 140 °С при механическом перемешивании. Кроме того, исследовалась возможность получения устойчивой суспензии модифицирующей добавки в органическом растворителе – толуоле, с дальнейшим ее введением в асфальтобетонную смесь. При этом учитывалось образование качественной микроструктуры асфальтобетона с прочным сцеплением заполнителей и органическим вяжущим.

На основе модифицированного УНМ битума были изготовлены образцы плотного, горячего, мелкозернистого асфальтобетона типа «Б», для I дорожно-климатической зоны (Сибирский регион). Определение прочностных характеристик асфальтобетона проводилось согласно ГОСТ 12801-98. Экспериментальные составы битума и способы введения УНМ представлены в табл. 2. Способы приготовления модифицированного битума.

Приготовление асфальтобетонной смеси производили на лабораторном смесителе ЛС-АБ-10, формовка образцов асфальтобетона – на прессе П-125т, согласно ГОСТ 12801-98. Для испытаний асфальтобетона использовали универсальную разрывную машину Instron 6637 (USA).

Показатели электропроводности и водородного показателя рН модифицированной воды, были определены на приборах – кондуктометре «НМ Digital Aquapro», рН-

метре «Pen type pH-009». Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированного ПЦ выполнен на дифрактометре Phaser D2 фирмы Bruker на $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -излучении. Микроструктуру цементного камня изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперси-

онного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Характер распределения частиц УНМ проводили на комплексе оборудования для исследования субмикросистем Maivern Zetasizer Nano ZSP.

Таблица 2

Способы приготовления модифицированного битума

№ состава	Способ распределения УНМ в вяжущем	Количество УНМ от массы битума, %
1	–	0
2	Механическое перемешивание при 140°C	0,05
3	Механическое перемешивание при 140°C	0,1
4	Распределение УНМ в толуоле	0,1

Динамическая вязкость проб битума, модифицированного УНМ, была определена на ротационном вискозиметре RVDV-II+Pro (производитель Brookfield Engineering Labs., Inc., США, 2009 г.), номер шпинделя – RV2 (стандартный шпиндель) (ЦКП «Прогресс» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»).

Результаты и обсуждение

Поскольку частицы углеродного наномодификатора обладают большой поверхностной энергией, они проявляют повышенную склонность к агломерации. Размер агломератов может достигать несколько микрометров. Поэтому очень важным является равномерное распределение УНМ в объеме цементных и дорожных композиционных материалов. Для улучшения равномерного распределения агломератов УНМ в цементе была использована ультразвуковая обработка воды затворения, которая основана на использовании эффекта кавитации, и введение супер- и гиперпластификаторов в качестве диспергирующих агентов.

Определение оптимального времени обработки воды с фуллеренсодержащей добавкой и оценка эффективного способа равно-

мерного распределения добавки производились по показателю электропроводности и водородного показателя pH модифицированной воды (рис. 2–4). Как видно из результатов экспериментов, повышение удельной электропроводности и снижение водородного показателя активированной воды с УНМ свидетельствуют о взаимодействии молекул воды с наночастицами, что приводит к образованию в водной среде новой структуры, при этом пространственная водородная сетка и ее устойчивость не разрушаются [3].

При использовании суперпластификаторов в интервале времени 5–10 мин происходит наибольшее изменение показателей модифицированной воды. Такого времени достаточно для равномерного распределения углеродного наномодификатора в объеме воды. Показатели свойств воды при введении нанодобавки без суперпластификаторов стабилизируются на определенный уровень при времени обработки 35–40 мин.

С целью выявления характеристик распределения УНМ в воде затворения был проведен анализ распределения частиц по размерам исследованной пробы УНМ. Для этого УНМ был подвергнут ультразвуковой обработке в течение 90 с. После обработки было проведено сравнение характера распределения частиц по размерам (рис. 5).

По-видимому, характер распределения агрегатов частиц и достаточно высокий диапазон размеров агрегатов связан с параметрами концентрации УНМ в воде и мощности ультразвукового воздействия. Основная доля агрегатов частиц УНМ находится в диапазоне 100–1000 нм. Такое поведение, вероятно, связано с

тем, что возникающие при ультразвуковом воздействии силы (силы Бьеркнеса, Бернулли и др.) приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз, а диспергирование проявляется в некоторых локализованных объемах [19,20].

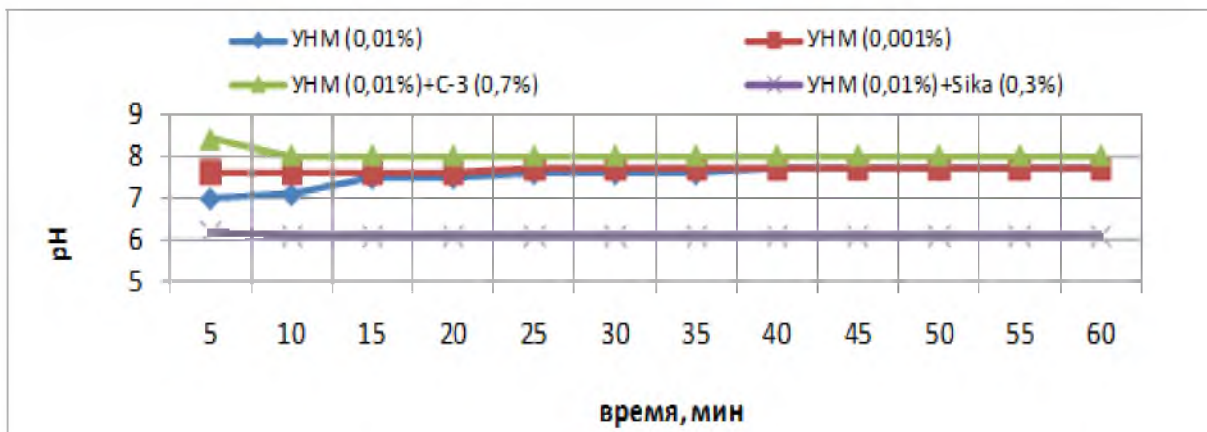


Рис. 2. Влияние времени ультразвуковой обработки на изменение рН модифицированной воды

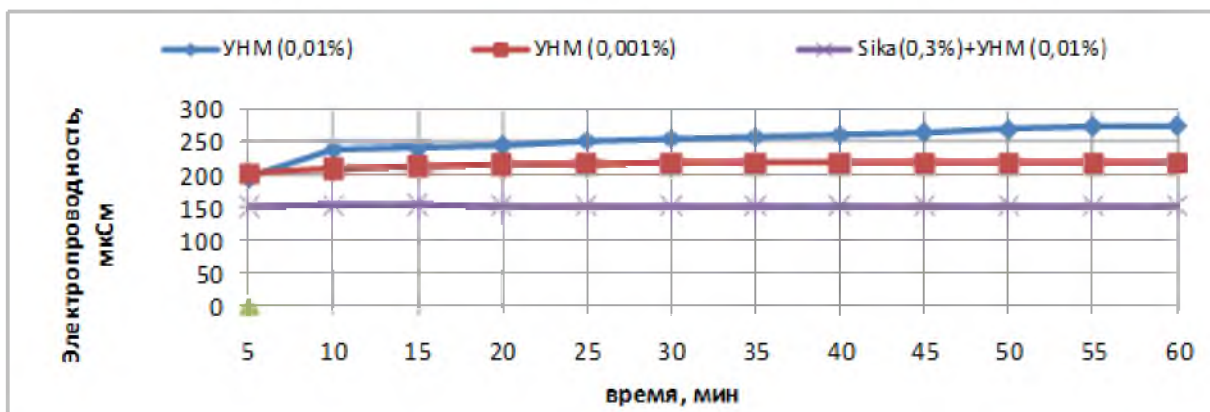


Рис. 3. Влияние времени ультразвуковой обработки на изменение электропроводности модифицированной воды

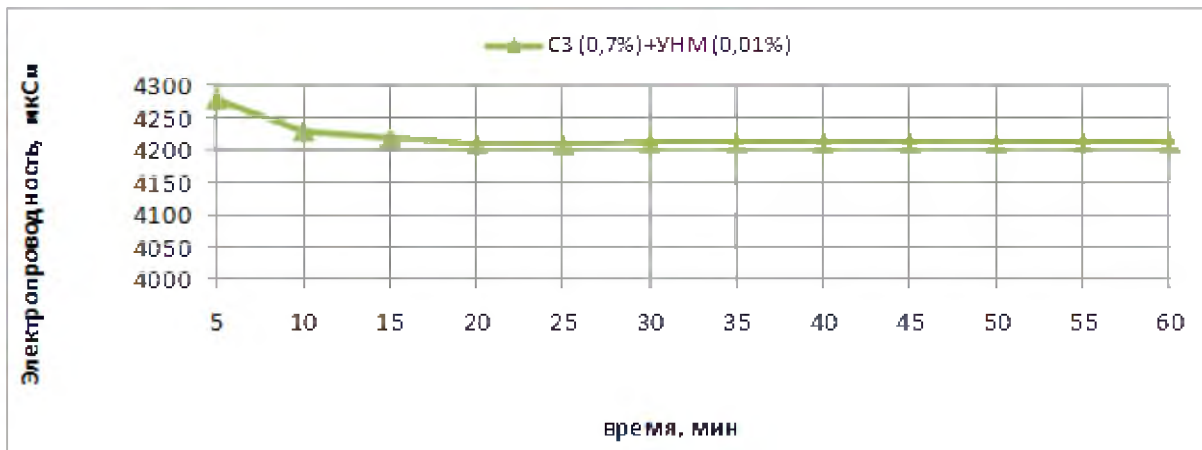


Рис. 4. Влияние времени ультразвуковой обработки на изменение электропроводности модифицированной воды при введении суперпластификатора С-3®

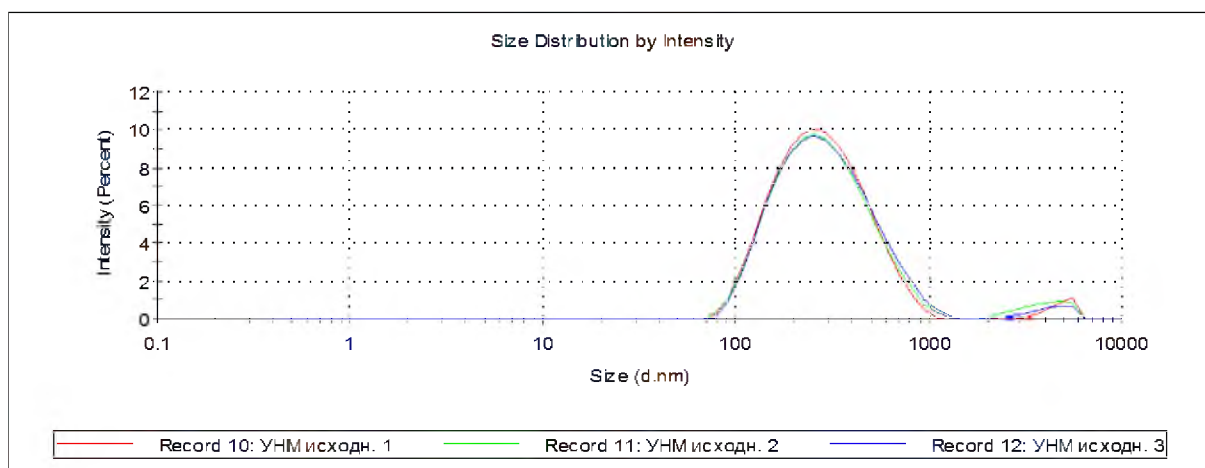


Рис. 5. Распределение размеров исходных частиц УНМ

Таблица 3

Прочностные показатели цементного камня с УНМ

Состав цементных композиций	Предел прочности, МПа, после	
	7 суток твердения	28 суток твердения
Контрольный	40	61
УНМ 0,01%	38	67
УНМ 0,001%	44	82
С-3 [®] 0,7%	47	50
С-3 [®] 0,7% + УНМ 0,01%	42	67
С-3 [®] 0,7% + УНМ 0,001%	58	74
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3%	43	63
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3% + УНМ 0,01%	42	69
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3% + УНМ 0,001%	40	68

Введение УНМ приводит к изменению свойств воды, что в конечном итоге обуславливает высокие физико-механические характеристики цементного камня (табл. 3).

Рассмотрение полученных результатов показывает, что введение углеродного наномодификатора в количестве 0,01 % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10 %, а в количестве 0,001 % – на 35 %. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве 10^{-2} – 10^{-3} мас. %.

Введение и смешивание углеродного наномодификатора в количестве 0,001 % с суперпластификатором С-3[®] заметно повышает активность цемента на 21 %. В случае смешивания суперпластификатора типа Sika ViscoCrete 5 neu[®] с углеродным наномодификатором происходит к незначительному на 5–11 % увеличению прочности. Суперпластификатор,

на основе поликарбоксилатов, способствует равномерному распределению наномодификатора и в большей степени вызывает обволакивание частиц наномодификатора и препятствует взаимодействию с цементным зерном. Эффект действия суперпластификатора поликарбоксилатного типа основан на стерическом эффекте в отличие от суперпластификатора на основе сульфированных нафталин-формальдегидных поликонденсатов, где преобладает эффект электростатического отталкивания [21]. Суперпластификаторы обоих типов создают вокруг частиц УНМ адсорбционный слой, причем в случае суперпластификатора С-3[®] строение его молекул характеризуется линейной формой полимерной цепи. Для суперпластификатора Sika ViscoCrete 5 neu[®] характерно строение молекул с поперечными связями и двух- или трехмерная форма. Данная форма молекул с поперечными связями способствует созданию более объемного адсорбционного

слоя по сравнению с линейной формой молекул, при этом силы отталкивания частиц, вызываемые суперпластификатором поликарбоксилатного типа почти вдвое больше, чем

при использовании суперпластификатора на основе нафталин-формальдегидных поликонденсатов (рис. 6).

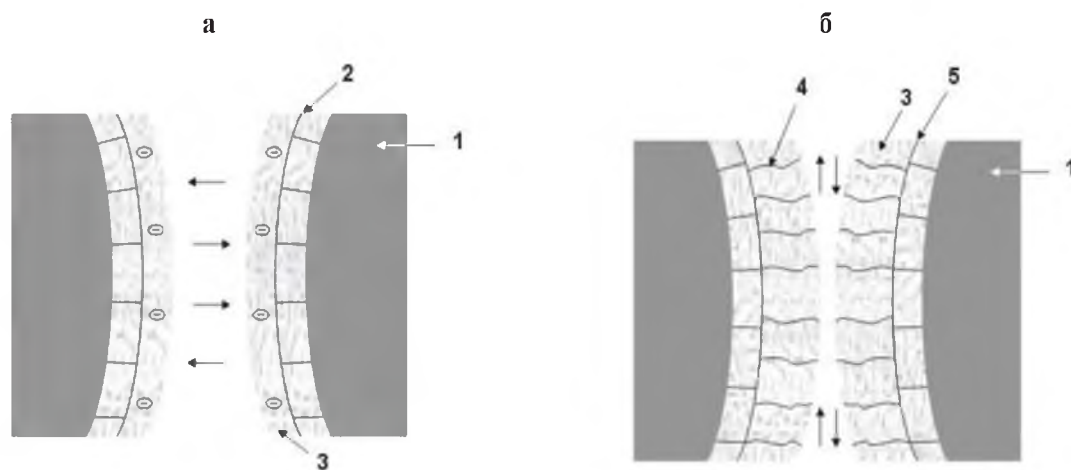


Рис. 6. Электростатический (а) и стерический (б) эффекты: 1 – частицы цемента, 2 – молекулярная цепь, 3 – адсорбционный слой, 4 – поперечная полимерная цепь, 5 – продольная полимерная цепь [21]

Таким образом, использование ультразвуковой обработки совместно с суперпластификаторами является эффективным для распределения УНМ в объеме воды затворения. Кроме того, суперпластификатор С-3[®], обладающий меньшим адсорбционным слоем, способствует лучшему взаимодействию частиц УНМ и цемента и приводит к более высоким физико-механическим свойствам по сравнению с суперпластификатором Sika ViscoCrete 5 neu[®]. Сравнение суперпластификаторов различной природы позволяет сделать вывод, что оба пластификатора способствуют более равномерному распределению углеродного наномодификатора в объеме воды затворения. Но оценивая физико-механические свойства модифицированного цементного камня можно сказать, что суперпластификатор С-3[®] более эффективен. При его использовании прирост прочности составил 25–35 % по сравнению с контрольным. Использование суперпластификатора Sika ViscoCrete 5 neu[®] менее эффективно (5–15 %).

Изменение свойств ПЦ при введении УНМ связано не только с активацией воды затворения, но и с изменением фазового состава и структуры модифицированного цементного камня.

На начальном этапе были проведены термодинамические расчеты с использованием программы TERRA [22]. Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных). Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные составы фаз, давление газобразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимости $H(T)$ в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений. Расчеты проведены в температурном интервале 173–473 К в диапазоне давлений 10^7 –1 Па.

Термодинамические расчеты показали, что введение в систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ углерода в виде УНМ приводит к появлению гидрокарбоалюмината кальция состава $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, содержание которого

увеличивается с возрастанием концентрации углерода.

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы.

Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ и цемента с углеродным наномодификатором и суперпластификатором С-3[®] показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента. Появляются пики, характерные для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросульфатоалюминатов кальция в низкосульфатной форме $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,4729$ нм) с выраженной интенсивностью пика. Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от $d=0,4682$ нм до $d=0,4833$ нм.

Содержание алюминатов $\text{Ca}_2(\text{FeAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_5$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в затвердевших образцах снижается, что свидетельствует об интенсивной гидратации этих фаз, особенно в присутствии УНМ. Для фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF 00-006-0495 ICDD) наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса отражения $d_{100}=0,2700$ нм.

Кроме того, введение добавок фуллерена в состав цемента приводит в гидратированных образцах к изменению межплоскостного расстояния от $d=0,2561$ до $d=0,2604$ нм для этой плоскости. Это варьирование в межплоскостных расстояниях можно объяснить с точки зрения степени кристалличности гидратированных цементных образцов. Так, в контрольном цементном образце содержание аморфной фазы достигает 46 %, а добавка фуллеренов приводит к увеличению степени кристалличности до 63 %, что свидетельствует об увеличении степени гидратации ПЦ в начальные сроки твердения (рис. 7).

Электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня с добавкой УНМ и С-3[®] показал, что введение модифицирующих добавок изменяет содержание гидросиликатов кальция как в начальные (1, 3 суток), так и в более поздние (7, 28 суток) сроки твердения (рис. 8).

На микрофотографиях видно, что уже через сутки твердения составы с УНМ, рис. 7 (б, в)

характеризуются большим количеством игольчатых новообразований гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процессов гидратации в начальный период при введении УНМ и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня. Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, что УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества гидросиликатов кальция, синтез которых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения цементных вяжущих веществ. Изменения основных свойств битума при введении наномодификаторов различной концентрации и способа получения приведены в табл. 4. По данным табл. 4 очевидно, что с введением и увеличением содержания нанодобавки, температура размягчения битума снижается. Снижение вязкости битума в области технологических температур способствует лучшему смачиванию поверхности каменного материала – заполнителя органическим вяжущим.

Вероятно, смолы, отвечающие за пластичность битума, взаимодействуя с фуллеренами, проявляют свои свойства лучше. В то же время глубина проникновения иглы снижается, битум становится более твердый, следовательно, асфальтены, определяющие степень его твердости, так же взаимодействуют с фуллеренами. То есть при введении нанодобавок битум приобретает новые, уникальные свойства. Так же наблюдается понижение температуры хрупкости битума при добавлении 0,1 % модификатора, что свидетельствует о повышении качества битума. Нельзя не заметить, что при добавлении модификатора и увеличении его концентрации в битуме, идет уменьшение его растяжимости.

Известно, что повышение растяжимости битумов не всегда соответствует улучшению их свойств. По показателю растяжимости нельзя судить о качестве дорожных битумов, так как условия испытания (растяжение со скоростью 5 см/мин) отличаются от условий работы битума в

дорожном покрытии, где деформация не превышает 1– 1,5 мм и динамическая нагрузка действует 0,10,01 с. Результаты исследований модифицированного УНМ асфальтобетона представлены в таблицах 5 и 6.

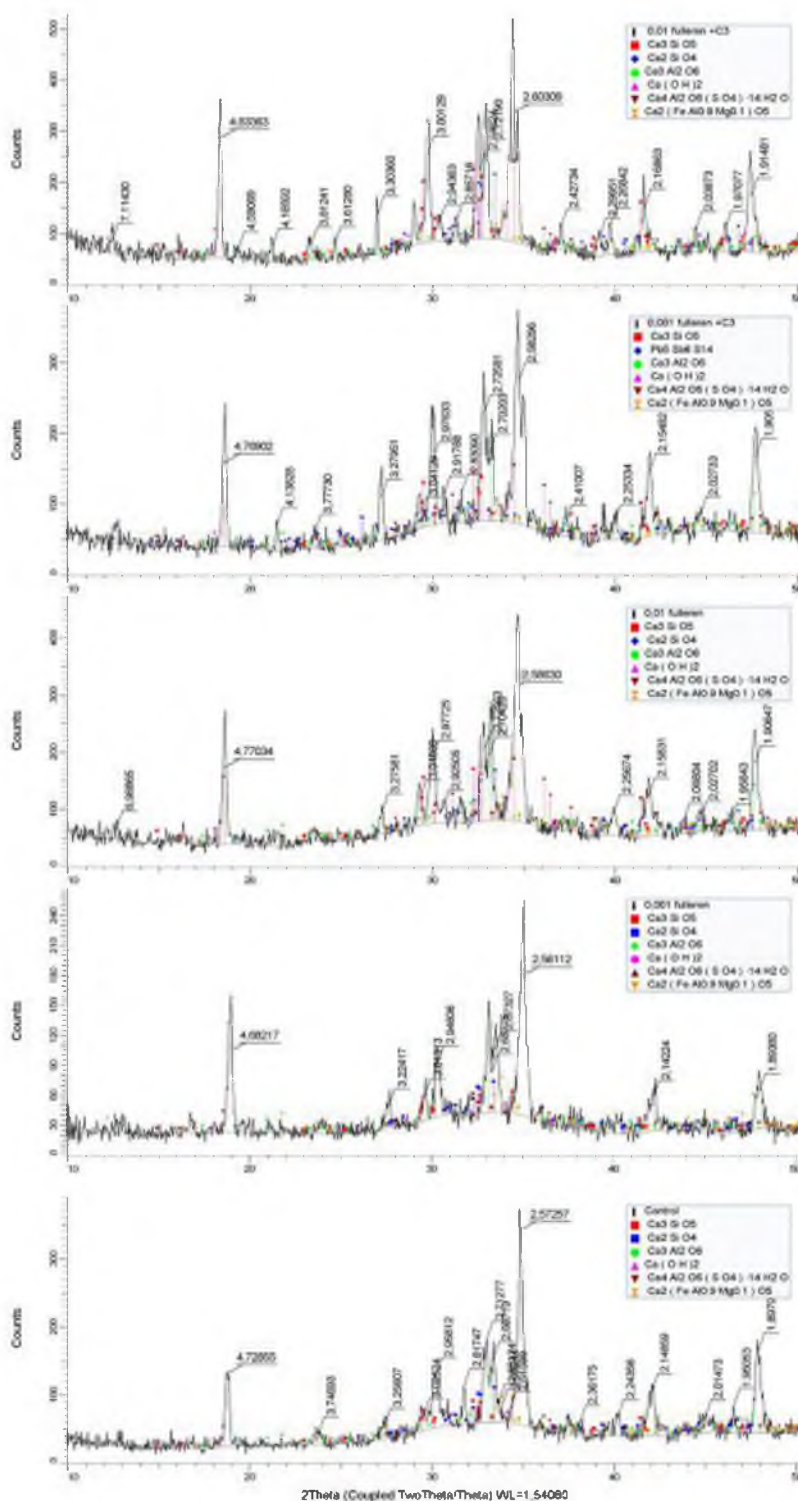


Рис. 7. Дифрактограммы портландцемента после гидратации:
 а) контрольный; б) 0,001 масс. % УНМ; в) 0,01 масс. % УНМ; г) 0,001 мас. % УНМ и С-3[®]; д) 0,01 мас. % УНМ и С-3[®]

Таблица 4

Изменения основных свойств битума

Состав	Температура размягчения, °С	Глубина проникновения иглы, 0,1 мм	Температура хрупкости, °С	Дуктильность, см	Индекс пенетрации
Битум БНД 90/130	46	98	-25	Свыше 150	-0,77
Битум +0,1% УНМ	44	92	-29	136	-1,35
Битум +0,25% УНМ	42	9	-24	112	-2,1
Битум +0,5% УНМ	40	76	-25	83	-3,19

Таблица 5

Свойства асфальтобетона с модифицированным битумом

№ состава	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии, МПа, при температурах			Коэффициент водостойкости
			при 50°С, R50	при 20 °С, R20	при 0 °С, R0	
1	2,37	3,22	0,91	2,53	4,31	0,94
2	2,38	2,98	1,05	2,5	4,13	0,95
3	2,39	2,31	1,53	2,75	4,37	0,98
4	2,37	2,29	1,21	2,53	4,55	0,97
Требования ГОСТ 9128-2009		1,5%–4,0%	Не менее 0,9 МПа	Не менее 2,2 МПа	Не более 10,0 МПа	Не менее 0,9

Таблица 6

Свойства асфальтобетона с модифицированным битумом

№	Сдвигустойчивость по:		Коэффициент теплоустойкости, R50/ R20	Коэффициент температурной чувствительности, R50/ R0	Расчетная трещиностойкость, R0/ R50
	коэффициенту внутреннего трения	сцеплению при сдвиге, МПа			
1	0,87	0,32	0,36	0,21	4,73
2	0,82	0,35	0,42	0,25	3,93
3	0,85	0,43	0,56	0,35	2,85
4	0,88	0,37	0,48	0,27	3,76

Представленные результаты показывают, что асфальтобетон на битуме модифицированном УНМ обладает большей прочностью при 20 и 50 °С, а также повышенной водостойкостью. Предел прочности при сжатии образцов асфальтобетона при введении 0,1 % УНМ при 20 °С увеличился на 10 %, при 50 °С – на 70 %, при введении 0,05 % УНМ – на 5 % и 15 % соответственно. Наблюдается значительное увеличение прочности при 50°С, особенно при введении большого количества на-

номодификатора – 0,1 %. Растворение УНМ в толуоле не показало значительного изменения свойств асфальтобетона по сравнению с введением исходной добавки в нагретый битум. Повышение прочности объясняется улучшением структурирования модифицированного битума углеродным наномодификатором, следовательно, вяжущее эффективнее переводится из объемного в пленочное состояние, из-за чего происходит рост прочности асфальтобе-

тона при 50 °С и незначительное снижение при 0 °С.

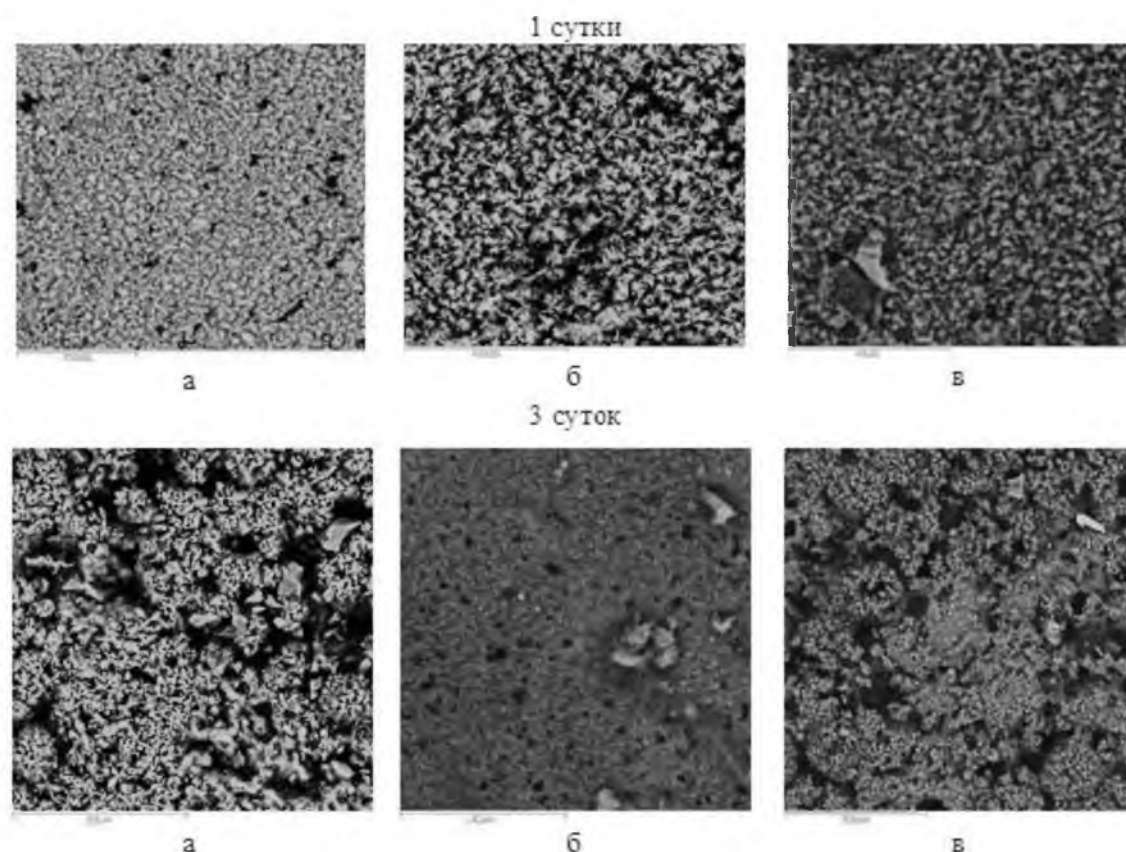
Результаты экспериментов свидетельствуют, что оптимальное количество добавки УНМ в состав асфальтобетонной смеси равно 0,1 % по массе. Сопротивление асфальтобетона нагрузкам при высоких температурах характеризовалось коэффициентом теплостойкости. Полученные результаты показывают значительное повышение коэффициентов теплостойкости асфальтобетона. При введении 0,05 % УНМ этот параметр увеличился в 1,16 раза, при введении 0,1 % – в 1,55 раза (рис. 8), что уменьшит риск возникновения пластических деформаций. Устойчивость к образованию волн, наплывов, колеяности и других сдвиговых деформаций характеризуется сдвигоустойчивостью асфальтобетона. Этот параметр определялся испытаниями по методу Маршалла. Представленные на рис. 8 данные свидетельствуют об увеличении сдвигоустойчивости асфальтобетона при применении битума, модифицированного 0,1 % УНМ, на 34 %. Это, очевидно, объясняется повышенной когезионной прочностью и вязкостью моди-

фицированного битума. Всё это позволит создать асфальтобетонное покрытие с повышенной прочностью и высоким сопротивлением сдвигу.

При повышении концентрации УНМ в составе битума происходит увеличение центров кластеров и, следовательно, рост и плотность образования полимерной матрицы, что в свою очередь и повышает прочностные и эксплуатационные характеристики.

Таким образом, УНМ можно считать эффективным модификатором для дорожно-строительных материалов, а это направление дорожно-строительного материаловедения – чрезвычайно перспективным, так как позволяет при малых дозировках модифицирующих добавок значительно изменять свойства и структуру дорожных материалов и покрытий на их основе.

Введение УНМ приводит к изменению динамической вязкости битума. Распределение материала проводилось механически при нагревании битума до рабочей температуры 130–140 °С. Данные представлены на рис. 9.



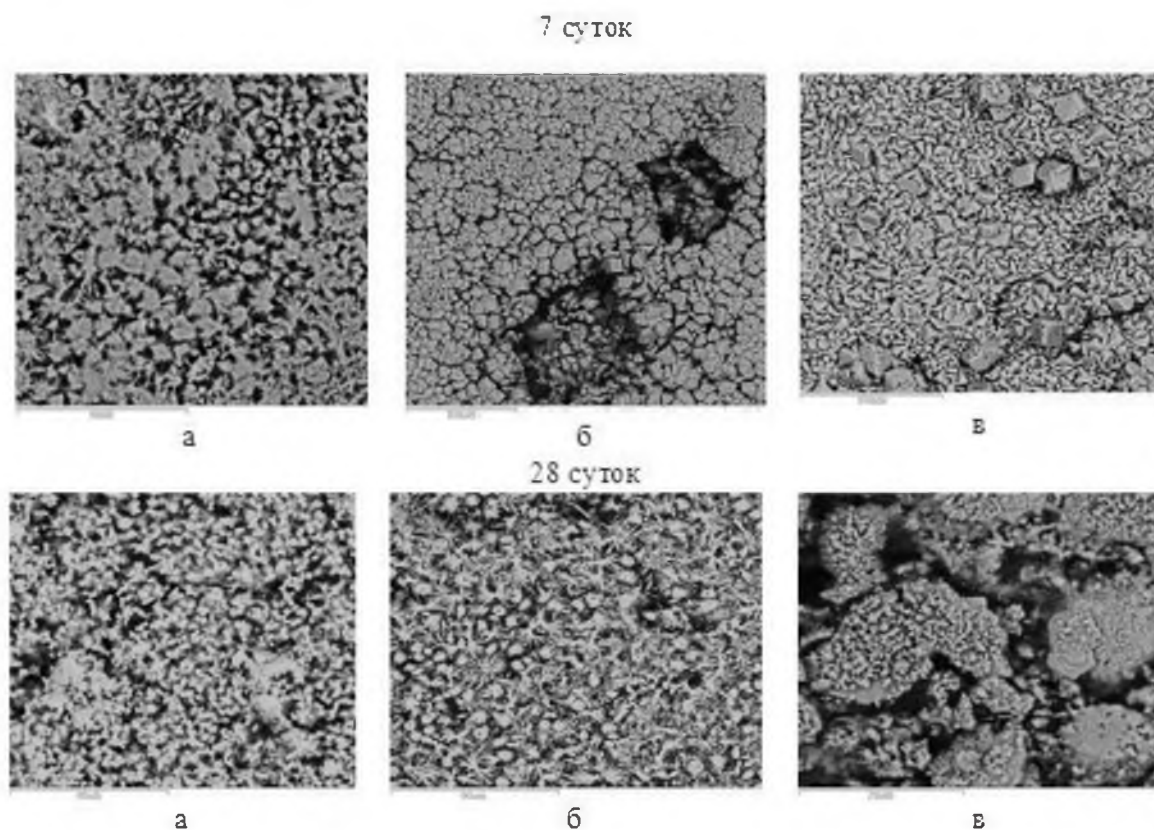


Рис. 8. Электронно-микроскопический анализ портландцемента с УНМ: а – контрольный; б – ПЦ+0,01 % УНМ; в – ПЦ+0,01 % УНМ+С-3®

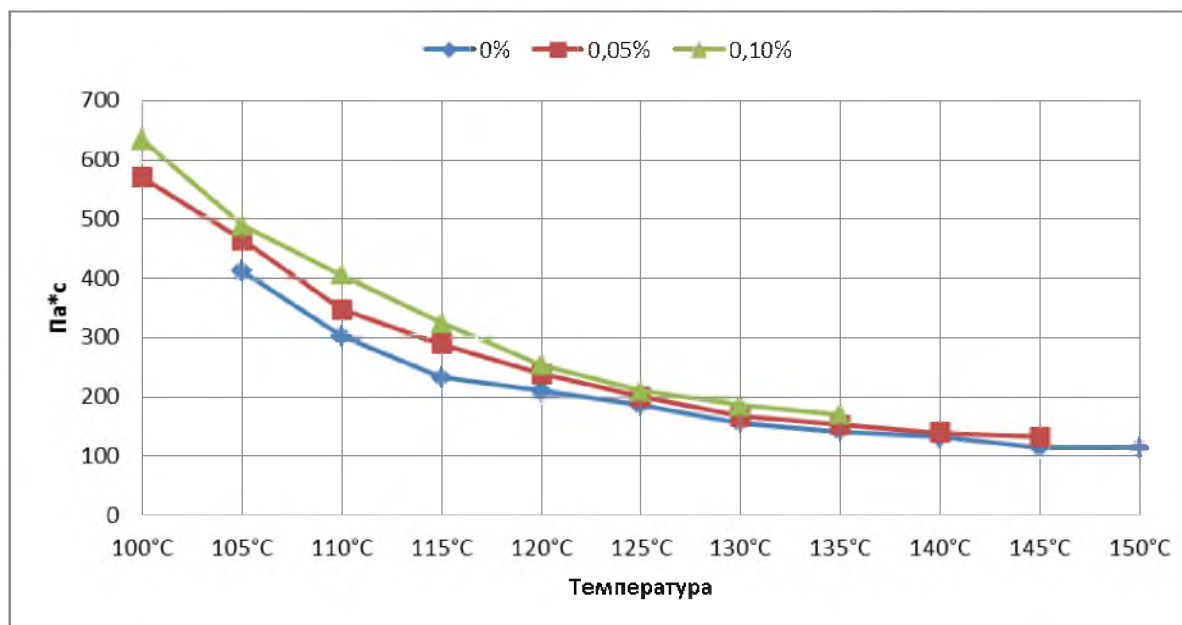


Рис. 9. Изменение динамической вязкости битумов

Представленные результаты в определенной мере показывают, что с увеличением концентрации УНМ в битуме, повышается динамическая вязкость композита. Битумы, характеризующиеся более высокой динамической

вязкостью, оказываются наиболее устойчивыми к воздействию сдвиговых усилий в теплое время года при работе в составе дорожного асфальтобетона. Это приведет к уменьшению образования колеи и «гребенки».

Электронно-микроскопический анализ проб асфальтобетона показал изменение структуры при модификации УНМ (рис. 10). По микрофотографиям образцов поверхности битума видно, что при введении УНМ структура материала становится более плотной. Это подтверждает предположение о том, что

при введении и повышении концентрации добавки в составе битума идет рост центров кластеров и, следовательно, рост плотности образования полимерной матрицы, что в свою очередь и повышает прочностные характеристики.

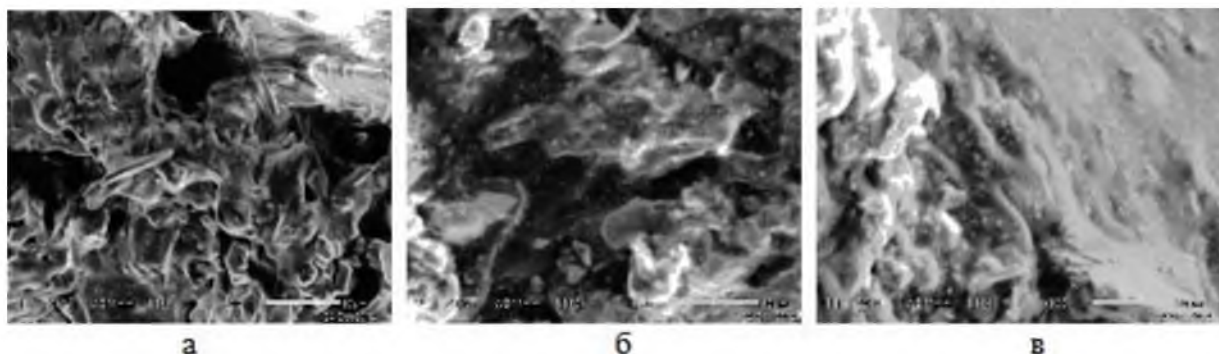


Рис. 10. Электронно-микроскопический анализ модифицированного асфальтобетона: а) бездобавочный асфальтобетон, б) битум + 0,05 масс.% УНМ, в) битум + 0,1 масс.% УНМ

Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня [23].

Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса TERRA показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита.

При введении углеродного наномодификатора снижается пористость цементного камня, что приводит к высоким прочностным показателям модифицированного цемента. Введение добавки в количестве 0,001 % совместно

с суперпластификатором С-3[®] повышает активность цемента на 21 %.

Использование ультразвуковой обработки совместно с суперпластификаторами является эффективным способом распределения УНМ в объеме воды затворения. Добавка ПАВ – суперпластификатора С-3[®], обладающая меньшим адсорбционным слоем, способствует лучшему взаимодействию частиц УНМ и цемента и приводит к более высоким физико-механическим свойствам по сравнению с суперпластификатором Sika ViscoCrete 5 neu[®].

При повышении концентрации УНМ в составе битума происходит увеличение количества центров кластеров и, следовательно, рост плотности образования полимерной матрицы, что в свою очередь повышает прочностные и эксплуатационные характеристики асфальтобетона [24–26]. По микрофотографиям образцов поверхности битума видно, что при введении УНМ структура дорожно-строительного композита становится более плотной.

Введение УНМ приводит к изменению динамической вязкости битума. Представленные экспериментальные результаты показывают, что с увеличением концентрации УНМ в битуме повышается динамическая вязкость композита. Битумы, характеризующиеся более высокой динамической вязкостью, оказывают

ся наиболее устойчивыми к воздействию сдвиговых усилий в теплое время года при работе в составе дорожного асфальтобетона. Это приводит к уменьшению образования колеи и «гребенки».

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (программа Президиума РАН П4 «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации», проект № 84).

Литература

- [1]. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. Вып. 6. С. 13–23.
- [2]. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. // Строительные материалы. 2011. № 2. С. 47–51.
- [3]. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. // Сб. трудов междунар. конф. Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологий. 2008 Т. 1. № 2. С. 424–429.
- [4]. Пономарев А.Н. // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 6. С. 25–33.
- [5]. Низина Т.А., Пономарев А.Н., Кочетков С.Н., Козеев А.А. // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. 2011. Вып. 14. С. 117–120.
- [6]. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. // Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40. N. 4. P. 1052–1059.
- [7]. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. // Adv. Cem. Res. 2008. Vol. 20(2). P. 65–73.
- [8]. Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Cwirzen A., Penttala V., Kauppinen E. I. // Journal of Nanomaterials. 2012. N. 169262. P. 1–6.
- [9]. Иноземцев С.С. Автореферат дис. канд. техн. наук. Москва., 2013. 23 с.
- [10]. Патент РФ 2515007 / Запороцкова И.В., Сипливый Б.Н.; Заявл. 04.02.2013. Оpubл. 10.05.2014. Бюл. № 13.
- [11]. Патент РФ 2412126 / Кондратьев Д.Н., Гольдин В.В., Меркелене Н.Ф.; Заявл. 19.11.2009. Оpubл. 20.02.2011. Бюл. № 5.
- [12]. Ярцев В.П., Полежаева Е.С., Бучнев А.Ю. // Вестник ТГТУ. 2011. Т. 17. № 4. С. 1053–1058.
- [13]. Нанополимерные мембраны // Сайт о нанотехнологиях в России. URL: <http://www.nano-newsnet.ru/news/2007/nanomembranu>.
- [14]. Vysotskaya M. // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 699. P. 530–534.
- [15]. Патент РФ 2320536 / Чурилов Г.Н.; Заявл. 07.12.2005. Оpubл. 27.03.2008. Бюл. № 9.
- [16]. Чурилов Г.Н., Булина, Н.В., Федоров А.С. Фуллерены: Синтез и теория образования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 230 с.
- [17]. Патент РФ 2517706 / Семенов А.П., Семенова И.А.; Заявл. 15.05.2013. Оpubл. 27.05.2014. Бюл. № 15.
- [18]. Патент РФ 2532742 / Семенов А.П., Семенова И.А.; Заявл. 15.05.2013. Оpubл. 10.11.2014. Бюл. № 31.
- [19]. Королев Е.В., Кувшинова М.И. // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 85–88.
- [20]. Королев Е.В., Иноземцев А.С. // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–88.
- [21]. Каприелов С.С., Батраков В.Г., Шейнфельд А.В. // Бетон и железобетон. 1999. № 6. С. 6–10.
- [22]. Трусов Б.Г. // Сб. трудов 3-й междунар. симпоз. по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново: 2002. Т. 1. С. 217–220.
- [23]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Сб. трудов 5-й всерос. конф. Наноматериалы и технологии. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2014. С. 270–272.
- [24]. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Сб. трудов 5-й всерос. конф. Наноматериалы и технологии. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2014. С. 293–297.
- [25]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Труды Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения) «Научеомкие технологии и инновации». Белгород: 2014. С. 380–384.
- [26]. Урханова Л.А., Шестаков Н.И., Буянтуев С.Л., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Труды Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения) «Научеомкие технологии и инновации». Белгород: 2014. С. 391–398.